

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*

ВАУЛИН АРТЁМ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**НЕСОИЗМЕРИМЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ И БЛИЖНИЙ  
МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ  
 $\text{Ho}_3\text{Co}$ ,  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  и  $R_5\text{Pd}_2$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}$ )**

1.3.12. Физика магнитных явлений

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук,  
Губкин Андрей Фёдорович

Екатеринбург – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	16
1.1 Косвенное обменное взаимодействие в редкоземельных интерметаллидах .....	16
1.2 Эффект кристаллического поля в редкоземельных интерметаллидах ....	21
1.3 Подход магнитных суперпространственных групп к анализу сложных несоизмеримых магнитных структур.....	25
1.3.1 Формализм волнового вектора и представлений анализ магнитных структур.....	25
1.3.2 Формализм магнитных суперпространственных групп.....	27
1.3.3 Подход магнитных суперпространственных групп и неприводимые представления .....	31
1.3.4 Параметр порядка и общее уравнение инвариантности .....	33
1.4 Кристаллическая структура и физические свойства соединений $R_3T$ .....	36
1.4.1 Кристаллическая структура соединений $R_3T$ .....	36
1.4.2 Магнитная структура и магнитные свойства соединений $Ho_3Co$ .....	38
1.5 Кристаллическая структура и физические свойства соединений $R_7Rh_3$ .	44
1.5.1 Кристаллическая структура соединений $R_7T_3$ .....	44
1.5.2 Магнитная структура и магнитные свойства соединений $R_7Rh_3$ .....	47
1.6 Кристаллическая структура и физические свойства соединений $R_5Pd_2$ ..	53
1.6.1 Кристаллическая структура соединений $R_5Pd_2$ .....	53
1.6.2 Магнитные свойства соединений $R_5Pd_2$ .....	57
1.6.3 Тепловые свойства соединений $R_5Pd_2$ .....	62
1.6.4 Электрические свойства соединений $R_5Pd_2$ .....	66
1.7 Цели и задачи исследования .....	69
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	71
2.1 Синтез и аттестация поликристаллических образцов бинарных редкоземельных интерметаллидов .....	71
2.2 Рентгеноструктурная аттестация образцов .....	72
2.3 Магнитные измерения .....	73
2.4 Измерения теплоемкости.....	75
2.5 Измерения теплового расширения .....	77
2.6 Рентгеновская дифракция на синхротронном источнике .....	79
2.7 Нейтронографические измерения.....	81
2.8 Программные пакеты и алгоритмы анализа дифракционных данных ....	84
3 НЕСОИЗМЕРИМАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $Ho_3Co$ .....	85

3.1	Нейтроннографическая и рентгеноструктурная аттестация поликристаллического образца $\text{Ho}_3\text{Co}$ .....	85
3.2	ДС и АС магнитная восприимчивость поликристаллического образца $\text{Ho}_3\text{Co}$ 87	
3.3	Нейтроннографическое исследование магнитной структуры $\text{Ho}_3\text{Co}$ .....	91
3.3.1	Магнитная фазовая диаграмма соединения $\text{Ho}_3\text{Co}$ .....	91
3.3.2	Уточнение высокотемпературной магнитной структуры при $T = 15$ К по методу Ритвельда .....	94
3.4	Обсуждение полученных результатов .....	103
3.5	Выводы к главе 3 .....	107
4	НЕСОИЗМЕРИМАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА, БЛИЖНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ .....	108
4.1	Нейтроннографическая и рентгеноструктурная аттестация поликристаллических образцов $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ .....	108
4.2	Магнитная восприимчивость $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ в постоянных и переменных магнитных полях .....	112
4.3	Нейтроннографическое исследование низкотемпературных магнитных структур в $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ .....	118
4.4	Тепловые свойства $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ .....	127
4.5	Синхротронное исследование низкотемпературной кристаллической структуры $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ .....	128
4.6	Обсуждение полученных результатов .....	129
4.7	Выводы к главе 4 .....	132
5	МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ .....	133
5.1	Аттестация монокристаллического и поликристаллических образцов $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ 133	
5.2	Магнитные и электрические свойства $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ .....	135
5.3	Нейтроннографическое исследование магнитного состояния $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ ....	140
5.4	Выводы по главе 5 .....	149
6	МАГНИТНЫЕ, ТЕПЛОВЫЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ и $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ .....	151
6.1	Рентгеноструктурная аттестация $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ и $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ .....	151
6.2	Магнитометрическая аттестация $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ и $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ .....	155
6.3	Тепловые свойства соединения $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ .....	159
6.4	Электрические свойства соединений $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ и $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ .....	171
6.5	Выводы по главе 6 .....	174
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	176

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	178
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА .....	179
БЛАГОДАРНОСТИ .....	181
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	182

## ВВЕДЕНИЕ

Магнитные фазовые переходы представляют значительный интерес для физики конденсированного состояния поскольку их изучение позволяет установить закономерности поведения макроскопических свойств магнитных материалов и оценить перспективность использования данных материалов при решении прикладных задач. Так, например, изменение магнитных, тепловых и электронных свойств редкоземельных интерметаллидов при магнитных фазовых переходах являются одной из наиболее горячих и актуальных тем физики магнитных явлений. Растущие потребности промышленности XX-го века в постоянных магнитах на основе редкоземельных металлов спровоцировали бурный рост количества научных работ, посвященных изучению интерметаллических систем, чьи магнитные свойства определяются  $4f-3d/4d$  косвенным обменным взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ). За это время было накоплено множество экспериментальных данных, построена теория основных взаимодействий, ответственных за формирование магнитных свойств редкоземельных интерметаллидов на основе  $4f-3d/4d$  металлов. Гораздо меньше внимания было уделено редкоземельным интерметаллидам, где определяющую роль играют локализованные  $4f$ -электроны и косвенный  $4f-4f$  обмен через делокализованные  $s, p, d$  электроны редкоземельных ионов. В подобных системах могут наблюдаться экзотичные магнитные состояния и сложные фундаментальные эффекты, связанные с взаимодействием структурной, магнитной и электронной подсистем [1]. Так, например, РККИ обменное взаимодействие между магнитными моментами локализованных  $4f$ -электронов и особенности геометрии поверхности Ферми делокализованных  $s, p, d$  электронов в подобных системах могут приводить к сложным магнитным фазовым диаграммам и широкому многообразию длиннопериодичных магнитных структур несоизмеримых с кристаллохимической ячейкой [2-4]. К данному классу соединений относятся и бинарные редкоземельные интерметаллиды с высоким содержанием редкоземельного элемента вида  $R_nT_m$  ( $R$ -редкоземельный элемент,  $T$ -атом переходного металла  $n : m > 2 : 1$ ). Поскольку прямой  $d-d$  обмен в подобных системах слаб, то критерий Стонера для  $d$ -зоны не выполняется,  $d$ -зона не расщеплена, и подрешетка переходного металла не обладает магнитными моментами. Тем не менее, сильный  $f-d$  обмен в соединениях с редкоземельными элементами с высоким значением спина (Gd, Tb, Dy, Ho) может индуцировать спиновые флуктуации в  $d$ -зоне переходного металла. Таким образом несмотря на то, что эффекты магнитного упорядочения в подобных системах связаны исключительно с магнитными моментами локализованных  $4f$ -электронов, подрешетка переходного металла оказывает значительное влияние на магнитные и немагнитные свойства данных соединений.

В данных системах наблюдается ряд свойств и явлений интересных с точки зрения фундаментальной и прикладной науки: необычная сверхпроводимость [5, 6], волна зарядовой плотности [7], гигантский магниторезистивный эффект [8, 9], мультикомпонентные магнитные структуры для которых характерно сосуществование соизмеримой и несоизмеримой компоненты [10-12], индуцированные магнитным полем фазовые переходы [11-15], гигантский магнитокалорический эффект [16-19]. Было обнаружено, что доминирование непрямого  $4f-5d-5d-4f$  обмена между редкоземельными ионами над РККИ обменом через ионы  $3d$  переходного металла  $4f-5d-3d-5d-4f$  в бинарных редкоземельных интерметаллидах  $Tb_3Co$  и  $Tb_3Ni$  приводит к возникновению ближнего магнитного порядка, который сохраняется вплоть до температур, в 5-6 раз превышающих температуру Нееля [20]. Конкуренция РККИ-обменных взаимодействий и действие низкосимметричного кристаллического поля приводят к возникновению во многих интерметаллидах  $R_nT_m$  ( $n : m > 2 : 1$ ) сложных несоизмеримых магнитных фаз в области низких температур [12, 20]. Тем не менее, несмотря на большое количество опубликованных данных о макроскопических свойствах бинарных редкоземельных интерметаллидов вида  $R_nT_m$  ( $n : m > 2 : 1$ ) на сегодняшний день мало что известно об их магнитных свойствах на микроскопическом уровне и, следовательно, о роли, которую играют эффекты магнитного упорядочения в аномальном поведении магнитных, тепловых и электрических свойств данных систем.

### **Цели и задачи диссертационной работы.**

**Целью** настоящей работы является полное количественное описание несоизмеримых магнитных фаз и установление их влияния на магнитные электрические и тепловые свойства четырех бинарных редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием редкоземельного элемента:  $Ho_3Co$ ,  $Ho_7Rh_3$ ,  $Ho_5Pd_2$  и  $Er_5Pd_2$ .

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Синтез поликристаллических образцов бинарных редкоземельных интерметаллидов  $Ho_3Co$ ,  $Ho_7Rh_3$ ,  $Ho_5Pd_2$ , и  $Er_5Pd_2$ ,  $(Lu_{1-x}Gd_x)_5Pd_2$ . Синтез монокристалла  $Ho_5Pd_2$ .
2. Аттестация фазового состава и кристаллической структуры синтезированных образцов методами рентгеновской дифракции, магнитометрии, металлографии.
3. Нейтрон-дифракционное исследование и полное количественное описание несоизмеримой магнитной структуры в  $Ho_3Co$  при помощи формализма магнитных суперпространственных групп. Установление механизма появления слабого ферромагнетизма в  $Ho_3Co$ .

4. Нейтрон-дифракционное исследование и полное количественное описание несоизмеримой магнитной структуры в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  при помощи формализма магнитных суперпространственных групп. Изучение взаимосвязи между магнитными, тепловыми и электрическими свойствами  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ .
5. Нейтрон-дифракционное исследование магнитного состояния соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . Изучение влияния внешнего магнитного поля на магнитную, структурную и электронную подсистему  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ .
6. Экспериментальное исследование низкотемпературной теплоемкости в соединении  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Изучение взаимосвязи между магнитными, тепловыми и электрическими свойствами соединения  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$ .

#### **Актуальность темы исследования.**

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что, несмотря на большое количество опубликованных данных о макроскопических свойствах соединений бинарных редкоземельных интерметаллидов вида  $R_nT_m$  ( $n : m > 2 : 1$ ), на сегодняшний день мало что известно об их магнитных свойствах на микроскопическом уровне. Основная причина заключается в том, что часто в данных системах реализуются сложные несоизмеримые магнитные фазы, чьи трансформационные свойства описываются или двумерными неприводимыми представлениями или суперпозицией двух активных неприводимых представлений, описывающих соизмеримую и несоизмеримую компоненты магнитной структуры. Количественное описание подобных магнитных структур в рамках традиционного аппарата Шубниковских групп магнитной симметрии невозможно поскольку несоизмеримые магнитные фазы несовместимы с операциями трансляционной симметрии магнитного кристалла. Получивший широкое распространение подход к описанию магнитных структур в рамках представленного анализа при помощи линейной комбинации базисных векторов активного неприводимого представления может успешно применяться для описания несоизмеримых магнитных структур. Тем не менее, данный подход обладает рядом ограничений и недостатков, в случае, когда, активное неприводимое представление имеет размерность больше единицы, а также в случае, когда магнитное состояние описывается суперпозицией нескольких неприводимых представлений.

Отметим также, что в соответствии с принципом Неймана физические свойства кристалла должны сохранять свою инвариантность относительно преобразований симметрии, принадлежащих точечной группе симметрии кристалла. Это означает, что операции симметрии точечной магнитной группы кристалла накладывают ограничения на макроскопические свойства несоизмеримых магнитных фаз, описываемые тензорами различных рангов. Фундаментальный недостаток метода представленного анализа заключается в

том, что, определяя линейную комбинацию базисных векторов активного неприводимого представления, описывающую несоизмеримую магнитную структуру, исследователь не имеет информации о магнитной точечной группе кристалла. Более того, магнитная точечная группа кристалла может произвольно меняться в процессе подгонки коэффициентов смешивания линейной комбинации базисных векторов при уточнении магнитной структуры кристалла по методу Ритвельда. Таким образом, без установления магнитной суперпространственной группы для несоизмеримой магнитной фазы, её описание в терминах линейной комбинации базисных векторов активного неприводимого представления является неполным. Поэтому формализм магнитных суперпространственных групп стал основным методом описания несоизмеримых магнитных фаз и сегодня является стандартным форматом представления данных в международной базе данных магнитных структур материалов MAGNDATA.

Отметим также, что подход магнитных суперпространственных групп никогда ранее не применялся для изучения несоизмеримых магнитных фаз в бинарных редкоземельных интерметаллидах вида  $R_nT_m$  ( $n : m > 2 : 1$ ). Поэтому существующая в научной литературе информация о магнитных структурах данных соединений ограничивается либо качественным описанием в терминах волновых векторов магнитных структур, либо количественным описанием наиболее простых структур в терминах линейной комбинации базисных векторов активного неприводимого представления. Тем не менее, чаще всего, в литературе вообще нет данных о несоизмеримых магнитных фазах в данных системах. Таким образом, использование подхода магнитных суперпространственных групп для получения полного количественного описания несоизмеримых магнитных фаз в соединениях  $R_nT_m$  ( $n : m > 2 : 1$ ), а также установление роли несоизмеримых магнитных фаз в аномальном поведении магнитных, тепловых и электрических свойств данных систем является актуальной задачей.

### **Научная новизна.**

Основной фактор, определяющий научную новизну темы исследования, связан с тем, что в настоящее время в литературе имеется очень малое количество примеров использования формализма магнитных суперпространственных групп для анализа и описания сложных несоизмеримых магнитных фаз. Формализм магнитных суперпространственных групп был имплементирован в популярные программные пакеты для уточнения нейтрон-дифракционных данных по методу Ритвельда относительно недавно и поэтому еще никогда не применялся для анализа магнитных и структурных свойств бинарных редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием редкоземельного элемента  $R_nT_m$  ( $n : m > 2 : 1$ ). Это означает, что не известны ни магнитные суперпространственные группы, ни точечные магнитные группы, описывающие несоизмеримые магнитные фазы



данных систем. Более того, для всех исследуемых в настоящей работе соединений вообще не существует описания низкотемпературных несоизмеримых магнитных фаз, не установлены их магнитные фазовые диаграммы и поэтому нет однозначных объяснений механизмов аномального поведения магнитных, тепловых и электрических свойств в области низких температур, где ключевую роль играют эффекты магнитного упорядочения. В связи с этим проведение полного количественного описания несоизмеримых магнитных фаз и установление магнитных суперпространственных групп в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  и  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  безусловно является новым результатом. Решение загадки возникновения спонтанной намагниченности в области низких температур в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  и  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  было невозможно без построения полной модели низкотемпературной магнитной структуры. Поэтому данные результаты также являются новыми. Существование ближнего антиферромагнитного порядка в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  и  $\text{Gd}_7\text{Rh}_3$  в широком интервале температур предсказывалось ранее на основании косвенных данных, полученных при магнитных измерениях на монокристалле. Тем не менее, прямые экспериментальные данные, доказывающие существование ближнего магнитного порядка в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ , получены впервые. Впервые было изучено влияние внешнего магнитного поля на магнитные, электрические и структурные свойства интерметаллида  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  при помощи нейтронной дифракции. Несмотря на то, что тепловые свойства соединений  $R_5\text{Pd}_2$  исследовались рядом авторов, детального исследования теплоемкости соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  не проводилось. Поэтому открытие и объяснение большой объемной теплоемкости в области низких температур в соединении  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  несомненно является новым и ярким результатом с хорошим потенциалом применения в криогенной технике.

### **Степень разработанности темы.**

Ранее в работе [21] для соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  проведённые магнитные исследования на монокристалле показали, что при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N = 22$  К реализуется антиферромагнитное (АФМ) состояние с некомпланарной магнитной структурой. Вместе с тем, при охлаждении ниже температуры  $T \approx 10$  К при намагничивании и размагничивании вдоль кристаллографического направления  $a$ , был обнаружен слабый ферромагнетизм (СФМ). Проведенный в работе [10] нейтрон-дифракционный эксперимент на порошковом образце  $\text{Ho}_3\text{Co}$  показал, что магнитная структура действительно является антиферромагнитной и несоизмеримой с кристаллохимической ячейкой во всей области температур ниже температуры Нееля. Тем не менее, попытка получить количественное описание несоизмеримой магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  успехом не увенчалась в связи с необходимостью построения сложной модели для суперпозиции двух неприводимых представлений волновых

векторов  $\mathbf{k}_C = 0$  и  $\mathbf{k}_{IC} = (0.155 \ 0 \ 0)$ . Ввиду отсутствия модели магнитной структуры механизм возникновения слабого ферромагнетизма в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  неизвестен.

Для соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  в литературе имеются данные магнитных измерений на монокристаллическом образце, которые демонстрируют что при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N = 32$  К реализуется антиферромагнитное состояние с некопланарной магнитной структурой [22, 23]. Вместе с тем, при охлаждении ниже температуры  $T \approx 10$  К при намагничивании и размагничивании в базисной плоскости наблюдается наличие спонтанной намагниченности. Температурные зависимости электросопротивления  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  демонстрируют аномальное поведение в широком интервале температур ниже и выше температуры Нееля. Высказана гипотеза о существовании в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  корреляций ближнего магнитного порядка в широком интервале температур выше температуры Нееля. Проведенный в работе [24] нейтрон-дифракционный эксперимент на порошковом и монокристаллическом образцах  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  показали, что магнитная структура действительно является антиферромагнитной и несоизмеримой с кристаллохимической ячейкой во всей области температур ниже температуры Нееля. Тем не менее, попытка получить количественное описание несоизмеримой магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  успехом не увенчалась в связи с большим количеством уточняемых параметров для двумерного неприводимого представления, описывающего трансформационные свойства магнитной структуры ниже температуры Нееля. Более того, для уточнения магнитных структур других соединений семейства  $R_7\text{Rh}_3$  обычно использовалась модели на основе комбинации одномерных и двумерных неприводимых представлений с огромным числом уточняемых параметров. Ввиду отсутствия достоверной модели магнитной структуры механизм возникновения спонтанной намагниченности в базисной плоскости в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  неизвестен.

Проведенные в работе [25] магнитные и нейтронографические измерения на поликристаллическом образце  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  выявили магнитное состояние типа кластерного стекла. Сделан вывод о целесообразности проведения нейтронографического эксперимента на монокристалле с целью подтверждения несоизмеримого характера ближнего магнитного порядка в системе  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . Показано, что корреляции ближнего антиферромагнитного порядка сохраняются до температур в 2-3 раза превышающих температуру замерзания  $T_f = 27$  К. Обнаружено аномальное поведение температурных зависимостей электросопротивления в бинарных интерметаллидах  $R_5\text{Pd}_2$ . Сделано предположение о том, эффект слабой локализации носителей заряда является причиной аномального поведения электросопротивления в системах  $R_5\text{Pd}_2$ . Однако, на сегодняшний день нет данных о влиянии внешнего магнитного поля на магнитное состояние, электрические свойства и структурную подсистему  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ .

В литературе имеются данные магнитных измерений, подтверждающие реализацию низкотемпературного магнитного состояния типа «кластерное стекло» в  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$  [26]. Косвенными методами обнаружены прямой магнитокалорический эффект в области температур чуть выше температуры замерзания и обратный магнитокалорический эффект в области низких температур. Как и в случае с  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ , в литературе нет данных о влиянии внешнего магнитного поля на магнитное состояние, электрические и тепловые свойства  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$ .

Результаты исследований, представленные автором в работе, позволили устранить этот ряд существовавших до сегодняшнего дня пробелов в понимании физических свойств и установить магнитную структуру названных материалов.

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

Модель магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  построенная в рамках использования формализма магнитных суперпространственных групп была оформлена в виде карточки по стандартизированной форме и внесена в международную базу данных магнитных структур MAGNDATA на Кристаллографическом сервере Университета Бильбао. На сегодняшний день это единственная карточка магнитной структуры соединений семейства  $R_7\text{Rh}_3$  в базе данных MAGNDATA. Данная карточка может использоваться в дальнейших экспериментальных и теоретических исследованиях эффектов магнитного упорядочения в соединениях семейства  $R_7\text{Rh}_3$ .

В работе показано, что соединение  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ , обладает высокой теплоемкостью в области температур ниже 50 К. Благодаря этому обстоятельству, соединение  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  может использоваться при изготовлении регенераторов для рефрижераторов замкнутого цикла, работающих в области низких температур. Особый интерес представляет изготовление композитного материала  $\text{Er}_3\text{Ni} + \text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  поскольку  $\text{Er}_3\text{Ni}$  демонстрирует пик на теплоемкости при температуре  $T_N \approx 6$  К, а  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  демонстрирует размазанный максимум в широком интервале температур ниже 50 К.

### **Объекты исследования.**

В работе изучаются представители трех семейств бинарных редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием редкоземельного элемента:  $R_3\text{Co}$ ,  $R_5\text{Pd}_2$  и  $R_7\text{Rh}_3$ . Характерной особенностью подобных систем является отсутствие упорядоченного магнитного момента на  $3d(4d)$  подрешетке вследствие заполнения  $d$ -зоны переходного металла внешними электронами редкоземельных ионов. В работе сделан упор на исследование интерметаллидов с редкоземельным ионом  $R = \text{Ho}$ :  $\text{Ho}_3\text{Co}$ ,  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ ,  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ , поскольку гольмий является некрамерсовым ионом с синглетным основным состоянием. Тем не менее, в бинарных редкоземельных интерметаллидах магнетизм гольмиевой подрешетки сохраняется вплоть до самых

низких температур, указывая на формирование периодичным обменным взаимодействием типа РККИ квазидублетного состояния. Поэтому в подобных системах с некрамерсовыми ионами часто наблюдаются богатые магнитные фазовые диаграммы и сложные несоизмеримые магнитные структуры, сохраняющие свою несоизмеримость вплоть до самых низких температур. Интерес к соединению  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ , изучаемому в данной работе, связан, главным образом, с его необычными тепловыми свойствами, которые и исследовались в данной работе.

### **Методы исследования.**

Основной метод исследования эффектов магнитного упорядочения в бинарных редкоземельных интерметаллидах  $\text{Ho}_3\text{Co}$ ,  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ ,  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  – дифракция медленных нейтронов на порошковых и монокристаллических образцах с использованием современных дифрактометров крупных международных нейтронных центров. Комплементарные данные о магнитных свойствах  $\text{Ho}_3\text{Co}$ ,  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ ,  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ ,  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  получены при помощи измерений на СКВИД-магнитометре (MPMS-XL-5) и на универсальной установке для измерений физических свойств (PPMS-9). Исследование электрических свойств  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  и  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  проводилось на установке PPMS стандартным четырехконтактным методом в режиме АС. Исследование тепловых свойств  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  и  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  проводилось на установке PPMS с использованием стандартной опции для измерения теплоемкости и нестандартной опции для измерения теплового расширения от Kuechler innovative measurement technology.

### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Основные положения диссертации докладывались на российских и международных конференциях: IX Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19), (г. Екатеринбург, 2018); Конференции по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах (РНИКС-2018), (г. Гатчина, 2018); European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2019), (г. Санкт-Петербург, 2019); VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019), (г. Екатеринбург, 2019); XX Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20), (г. Екатеринбург, 2019); 54-я Школы ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния (Школа ФКС-2020), (г. Сестрорецк 2020); XXI Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), (г. Екатеринбург 2020); Конференции по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред (РНИКС-2021), (г. Екатеринбург 2021); XXV International Union of Crystallography Congress (XXV IUCr Congress 2021), (г. Прага, Чехия 2021);

VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2022), (г. Казань 2022).

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. При охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N \approx 22$  К в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  реализуется амплитудно-модулированная несоизмеримая магнитная структура типа волны спиновой плотности, описываемой комбинацией двух волновых векторов  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = (0.155 \ 0 \ 0)$  и  $\mathbf{k}_C = 0$  и магнитной суперпространственной группой  $Pm'cn(00g)000$ . Эволюция гармонической спиновой волны по направлению к магнитной структуре типа «антифазных доменов» при охлаждении ниже  $T_t \approx 11$  К порождает фазу «спинового проскальзывания» с раскомпенсацией антиферромагнитной подрешетки.
2. При охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N \approx 32$  К в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  реализуется магнитная структура типа волны спиновой плотности с волновым вектором  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = (0 \ 0 \ 0.388)$  и магнитной суперпространственной группой  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$ .
3. При нагревании выше температуры Нееля  $T_N \approx 32$  К в соединении  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  сохраняется ближний антиферромагнитный порядок вплоть до температур, двукратно превышающих температуру Нееля. Обнаруженный ближний антиферромагнитный порядок является причиной аномального поведения электросопротивления и теплового расширения, наблюдаемых в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  и иных представителях семейства  $R_7\text{Rh}_3$  в широком интервале температур выше температуры Нееля.
4. Приложение внешнего магнитного поля до 50 кЭ в  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  приводит к магнитоструктурному фазовому переходу в состояние с дальним ферромагнитным порядком и ромбоэдрической кристаллической структурой, описываемой пространственной группой  $R-3m$ . Этот переход сопровождается восстановлением металлического характера электропроводности в области низких температур.
5. Соединение  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  обладает рекордными значениями объемной теплоемкости в области температур ниже 50 К. Причина высоких значений теплоемкости в данном соединении связана с комбинацией эффекта кристаллического поля и пространственно-неоднородного магнитного состояния типа «кластерного стекла».

### **Публикации.**

Материалы диссертации опубликованы в 15 печатных работах: в 5 статьях в научных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и в 10 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

### **Личный вклад автора.**

Автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении цели и задач исследования. Автором выполнена подготовка компонентов к синтезу и синтезированы поликристаллические образцы  $\text{Ho}_3\text{Co}$ ,  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ ,  $\text{Lu}_5\text{Pd}_2$  и  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_5\text{Pd}_2$ . Автором проведена фазовая и структурная аттестация образцов методами нейтронографии и рентгенографии при помощи программных пакетов FullProf Suite и JANA2006 для образцов  $\text{Ho}_3\text{Co}$ ,  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ ,  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ ,  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$ ,  $\text{Lu}_5\text{Pd}_2$  и  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_5\text{Pd}_2$ . Автором лично выполнена подготовка образцов для измерений их макроскопических свойств различными методами, проведена обработка и анализ результатов экспериментальных данных. Автор принимал непосредственное участие в нейтрон-дифракционном эксперименте на образце  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  в Берлинском центре рассеяния нейтронов HZB, измерениях магнитной восприимчивости, удельной теплоёмкости и электросопротивления на установках MPMS и PPMS, участвовал в пуско-наладочных работах, аттестации и эксперименте на дилатометрической опции для установки PPMS. Автором разработан код в среде Python для анализа данных измерений теплоемкости и теплового расширения. Автором проведено уточнение моделей кристаллической структуры и магнитной структуры по данным нейтронной и синхротронной дифракции при помощи программных пакетов FullProf Suite и JANA2006. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов, написании статей и тезисов докладов, представлял результаты на российских и международных конференциях.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности.**

Содержание диссертации соответствует пункту 3 «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий», пункту 4 «Исследование изменений различных физических свойств вещества, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств» и пункту 5 «Исследование явлений, связанных с взаимодействием различного рода электромагнитных излучений и потоков элементарных частиц с магнитными моментами вещества или его структурных составляющих: атомов, атомных ядер, электронов (парамагнитный, ферромагнитный, ядерный магнитный, ядерный гамма резонансы и др.)» паспорта специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из оглавления, введения, 6 глав, заключения, списка использованных обозначений и сокращений, списка публикаций автора по теме диссертации, благодарностей и списка используемой литературы. Общий объем

диссертации составляет 195 страницы, 79 рисунков, 22 таблицы. Список литературы содержит 175 наименований на 14 страницах.

**Работа выполнена в рамках следующих программ и грантов.**

Государственное задание МИНОБРНАУКИ России («ПОТОК», № 22021000031-8), РНФ (проект № 18-72-10022), РФФИ (проект № 20-32-90047).

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Косвенное обменное взаимодействие в редкоземельных интерметаллидах

В редкоземельных металлах (РЗМ) и их сплавах с переходными металлами расстояние между оболочками  $4f$ -электронов, ответственных за формирование нескомпенсированных магнитных моментов, соседних атомов слишком велико для установления прямого обменного взаимодействия за счет непосредственного перекрытия  $4f$  волновых функций (средний радиус  $4f$ -оболочки составляет  $\sim 0.1$  межионного расстояния). Отсутствием прямого обменного взаимодействия между магнитными ионами могут объясняться относительно низкие (по сравнению с переходными металлами) температуры магнитного упорядочения в чистых РЗМ и их сплавах с  $3d/4d$ -металлами. Формирование магнитного порядка в таких сплавах устанавливается за счет косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости [27-32].

Согласно модели  $s$ - $f$ -обменного взаимодействия в магнитных веществах существуют две группы электронов: локализованные электроны незастроенных  $d$ -или  $f$ -оболочек, вносящие основной вклад в намагниченность, и коллективизированные электроны валентных ( $s, p, \dots$ ) энергетических уровней, ответственные за электрические свойства. Так, в частности, для чистого Gd ( $L = 0$ ) гамильтониан  $s$ - $f$ -обменного взаимодействия можно записать в виде [27, 30]:

$$H_{sf} = -2 \sum_{i,n} I_{sf}(r_i - R_n) s_i S_n, \quad (1.1)$$

где  $I_{sf}(r_i - R_n)$  - интеграл  $s$ - $f$ -обменного взаимодействия,  $r_i$ -радиус-вектор  $i$ -го электрона проводимости,  $R_n$  - радиус-вектор  $n$ -го атома решетки,  $s_i$  и  $S_n$  - спины электронов проводимости и спины  $4f$ -ионов, соответственно.

Под действием  $s$ - $f$ -обменного взаимодействия спины электронов проводимости поляризуются локализованными  $f$ -электронами. Поскольку гамильтониан  $H_{sf}$  зависит от направления спинов, то электроны проводимости с различной ориентацией спинов, по-разному реагируют на  $s$ - $f$ -обмен. Так, например, электроны со спинами  $s_i$  направленными одинаково с  $S_n$ , предпочитают находиться вблизи  $n$ -го узла, тогда как электроны с обратным спином удаляются от него. Это приводит к периодическому изменению плотности распределения электронов с заданным направлением спинов при удалении по радиусу  $r$  от иона  $n$ . Таким образом,  $s$ - $f$ -обмен вызывает поляризацию спинов электронов проводимости осцилляционного характера.

Спин одного  $4f$ -атома, расположенного в точке  $R_n$ , оказывает влияние на спин другого  $4f$ -атома в точке  $R_m$  за счёт поляризации электронов проводимости.



Гамильтониан этого взаимодействия согласно Рудерману, Киттелю, Касуе и Иосиде (РККИ) [30,31] выражается как:

$$H_{n,m} = -\sum_{i,n} I(R_{n,m}) S_n S_m, \quad (1.2)$$

где  $S_n$  и  $S_m$  – спины  $4f$ -электронов у атомов  $n$  и  $m$ ,  $I(R_{n,m})$  – изотропный интеграл косвенного обменного взаимодействия на расстоянии  $R_{n,m}$  между атомами  $n$  и  $m$ . Расчет для простого случая сферической поверхности Ферми дает следующее выражение для  $I(R_{n,m})$ :

$$I(R_{n,m}) = -\frac{9\pi I_{sf}^2}{2\varepsilon_F} \left(\frac{N_s}{N}\right)^2 F(2k_F R_{n,m}), \quad (1.3)$$

здесь  $N_s$  – полное число электронов проводимости в объеме кристалла, содержащем  $N$ -атомов,  $\varepsilon_F$  – энергия Ферми и  $k_F$  – Ферми-импульс электрона. Функция  $F$  носит осциллирующий характер:

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}, \quad (1.4)$$

где  $x = 2k_F R_{n,m}$ .

Таким образом, для обменного РККИ-взаимодействия выделяются основные особенности:

- 1) РККИ-взаимодействие является дальнодействующим, убывает по степенному закону (смотри уравнение (1.4)) и обусловлено электронами проводимости, движущимися по всей решетке;
- 2) РККИ-взаимодействие носит осциллирующий характер; каждый  $4f$ -атом связан со своими ближайшими соседями и последующими попеременно ферро- и антиферромагнитным образом.

Теория РККИ предполагает поляризацию электронов проводимости, лежащих вблизи уровня Ферми, локализованными  $4f$ -электронами, тем самым, поляризованные электроны проводимости отвечают за взаимодействие между редкоземельными ионами. Теория РККИ обмена также применима к редкоземельным интерметаллическим соединениям  $R-T$  ( $R$  – редкоземельный металл,  $T$  – переходный металл). Так, в рамках теории РККИ было получено объяснение антипараллельного взаимодействия между спинами редкоземельного иона и  $3d$ -переходных металлов. Так же, поскольку обменное РККИ взаимодействие имеет гейзенберговскую форму её можно использовать в рамках теории молекулярного поля Вейсса для получения парамагнитной температуры Кюри:

$$\theta_p = \frac{3\pi I_{sf}^2}{\varepsilon_F} \left(\frac{N_s}{N}\right)^2 (g_J - 1)^2 J(J + 1) \sum_{n \neq m} F(2k_F R_{n,m}), \quad (1.5)$$

где  $g_J$  – фактор Ланде,  $J$  – полный угловой момент  $R$  иона. Выражение  $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$  – так же носит название фактора де Женна.

Однако, необходимо отметить, что простая модель РККИ обладает рядом недостатков: поверхность Ферми в реальных материалах далека от сферической; модель РККИ не учитывает  $I_{sf}$  разницы между  $s$  и  $d$ -электронами проводимости, а значение  $I_{sf}$  неоправданно велико для данной модели. Более поздний вариант модели РККИ учитывает взаимодействие  $4f$ -оболочки со всеми типами электронов проводимости и по-прежнему демонстрирует осциллирующее поведение [33].

Важную роль в магнетизме РЗМ и интерметаллидов на основе РЗМ и переходных металлов играет  $f$ - $d$ -обменное взаимодействие. Механизм данного взаимодействия описан в модели И. Кэмпбелла [32], согласно которой спины  $4f$ -электронов редкоземельного иона поляризуют  $5d$ -электроны этого же иона посредством локального, короткодействующего обменного взаимодействия  $I_{4f-5d}$ . В случае чистых РЗМ, поскольку  $5d$ -оболочка не является локализованной и расстояние между соседними магнитными ионами достаточно для перекрытия электронных облаков, возможен прямой  $d$ - $d$  обмен. В случае же интерметаллидов на основе РЗМ с переходными металлами, поляризованные  $5d$ -электроны взаимодействуют с  $3d/4d$ -электронами  $T$  ионов. На примере соединений  $RFe_2$  И. Кэмпбелл установил, что параметр внутриатомного обменного взаимодействия  $I_{4f-5d}$  является положительным.

Вследствие локализованного характера  $4f$ -оболочки, взаимодействие между  $4f$ -электронами и электронами проводимости может осуществляться через локальное обменное взаимодействие, описываемое обменными интегралами  $I_{4f-6s}$ ,  $I_{4f-6p}$  и  $I_{4f-5d}$ . Необходимо отметить, что согласно работе [34] доминирующим является короткодействующее обменное взаимодействие  $I_{4f-5d}$ , а модель РККИ предполагает доминирование  $I_{4f-6s}$  обменного интеграла. Таким образом формирование магнетизма в РЗМ и их сплавах с переходными металлами описываются двумя противоположными моделями: основанную на короткодействующем обменном взаимодействии  $I_{4f-5d}$  и прямом  $d$ - $d$  обмене, и на дальнедействующем и осциллирующем обмене  $I_{4f-6s}$ . Для чистых РЗМ было установлено, что  $5d$ - $5d$ -взаимодействие является ферромагнитным, и, следовательно, эффективная связь между  $f$ -спинами электронов также будет ферромагнитной [32]. Расчеты спин-поляризованных энергетических зон для металлического Gd [35] и для ряда соединений  $RFe_2$  ( $R = Ce, Lu$ ) [34, 36] подтвердили антипараллельность  $4f$ - $3d/4d$  спинов и установили, что поляризация  $5d$ -электронов спинами локализованных  $4f$ -электронов возможна лишь в случае  $3d/4d$ - $5d$  гибридизации [37].

На рисунке 1.1 схематически представлен механизм  $R-T$  обменного взаимодействия [37, 38]. Из схемы видно, что за счет  $3d-5d$ -гибридизации между спинами  $3d-5d(4f)$ -электронов возникает ферромагнитное упорядочение. Данный эффект приводит к параллельному или антипараллельному упорядочению моментов  $M_T$  и  $M_R$  для легких и тяжелых лантанидов, соответственно.

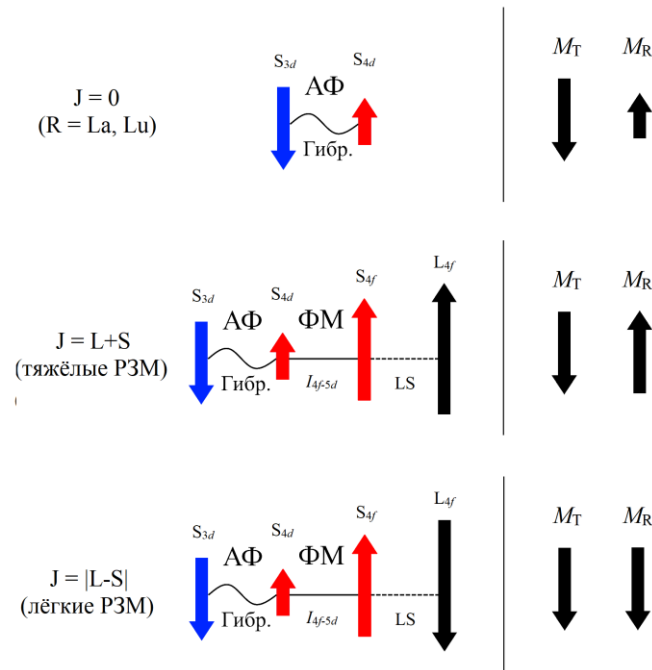


Рисунок 1.1 – Схематическое представление  $f-d$ -обмена в интерметаллидах на основе редкоземельных и переходных металлов. Волнистой линией указана  $3d-5d$  гибридизация; прямая линия указывает на внутренний  $f-d$ -обмен с  $I_{4f-5d}$ ; прерывистая линия указывает на спин-орбитальное взаимодействие LS

Согласно изложенному выше, обменное взаимодействие между  $R-T$  в интерметаллидах может быть представлено как  $4f-5d-3d(4d)-5d-4f$  обмен (комбинированный с  $4f-6s-3d(4d)-6s-4f$  и  $4f-6p-3d(4d)-6p-4f$  обменом), а в случае  $R-R$ , как  $4f-5d-5d-4f$  обмен (комбинированный с  $4f-6s-6s-4f$  и  $4f-6p-6p-4f$  обменом). Изменение взаимодействия в рамках ряда  $R-T$  и  $R-R$  определяется главным образом внутриатомным обменным интегралом редкоземельного атома (с малым вкладом от  $I_{4f-6s}$  и  $I_{4f-6p}$ ). Так, на примере соединений  $R_2Fe_{14}V$  для  $R^{3+}$  иона в приближении локальной спиновой плотности в работе [39] были рассчитаны значения внутриатомных обменных интегралов  $I_{4f-6s}$ ,  $I_{4f-6p}$  и  $I_{4f-5d}$  и подтверждено предположение И. Кэмпбелла о ведущей роли  $I_{4f-5d}$ . Также было показано, что значения всех трех обменных интегралов уменьшаются с ростом порядкового номера  $R$  вследствие эффекта лантаноидного сжатия.

Для РЗМ сплавов, сильно разбавленных переходным металлом вклад от  $R-R$  взаимодействия является пренебрежимо малым. Так  $R-R$  вклад в обмен для соединений со стехиометрией  $R_2T_{17}$ , как было показано в работе [40], составляет около  $\sim 5\%$ . Напротив, в чистых редких землях и соединениях богатых редкой землёй влияние  $R-R$  взаимодействия возрастает.

Осциллирующие обменное взаимодействие типа РККИ в  $R-T$  сплавах, согласно [41] может быть представлено в виде Фурье-образа  $I(\mathbf{k})$ , где  $\mathbf{k}$  - волновой вектор, который может быть несоизмерим с обратной кристаллохимической ячейкой. В таком случае, при температурах ниже магнитного фазового перехода, возможно формирование несоизмеримой магнитной структуры. При этом, в данном температурном интервале периодичность магнитной структуры определяется волновым вектором магнитной структуры  $\mathbf{k}$ , удовлетворяющим условию максимума  $I(\mathbf{k})$  [41]. Подобные структуры называют гармонически модулированными магнитными структурами и более подробно будут описаны ниже в главе 1.3. Наиболее известными примерами подобных структур являются геликоидальные магнитные структуры чистых металлических Tb, Dy, Ho с анизотропией типа легкая плоскость [42, 43]. Таким образом, модулированная магнитная структура является следствием компромисса между обменным взаимодействием и магнитокристаллической анизотропией.

## 1.2 Эффект кристаллического поля в редкоземельных интерметаллидах

Кристаллическое поле (КП) является одним из наиболее важных факторов, определяющих магнитные свойства металлических систем на основе редкоземельных элементов. В подобных системах редкоземельные ионы обычно обладают степенью окисления  $R^{3+}$ . Электронную конфигурацию редкоземельного иона в основном состоянии можно записать в виде  $[Xe]: 4f^x 6s^2$ , где  $x$  пробегает интервал значений от 1 для La до 14 для Yb. Тогда для трехвалентного иона  $R^{3+}$  реализуется электронная конфигурация  $[Xe]: 4f^{x-1}$ . Исключениями из этого правила являются Eu и Yb, для которых в металлических системах реализуется состояние  $R^{2+}$  и Ce, для которого в металлических системах наблюдаются состояния  $R^{3+}$  и  $R^{4+}$ . При этом  $6s$  и  $5d$  электроны редкоземельного иона формируют зону проводимости в металлических системах [44]. В отличие  $5d$  и  $6s$  электронов радиальные волновые функции  $4f$  электронов встроены внутри электронной оболочки иона (смотрите рисунок 1.2). Поэтому  $5d$  и  $6s$  электроны экранируют хорошо локализованные электроны  $4f$ -оболочки, с энергией значительно ниже, чем энергия Ферми.

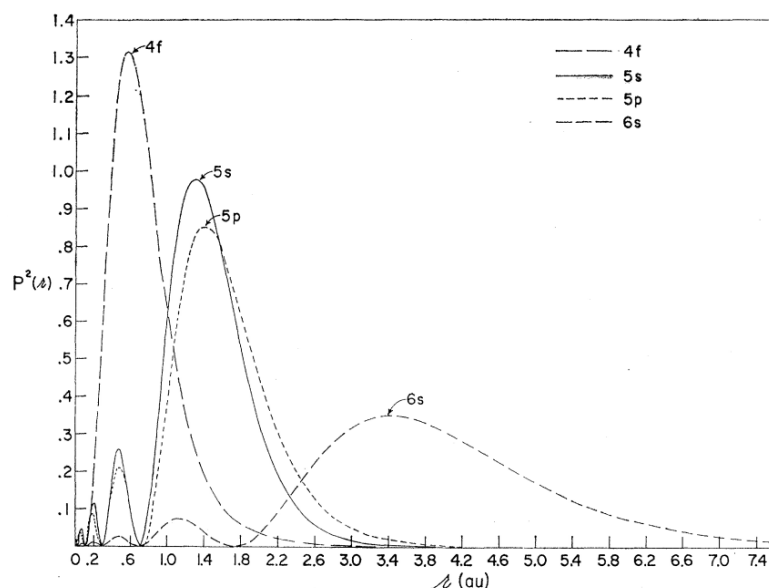


Рисунок 1.2 – Схема радиального распределения электронной плотности в атоме гадолиния начиная с внешних электронных слоев согласно квантово-механическим расчетам по методу Хартри-Фока [45]

Для  $3d$  переходных металлов с частично заполненной  $3d$  оболочкой энергия спин-орбитального взаимодействия  $E_{LS}$  меньше энергии кристаллического поля  $E_{КП}$ , т.е. выполняется соотношение  $E_{КП} > E_{LS} > E_H$ , где  $E_H$  – энергия приложенного магнитного поля. Тогда влияние кристаллического поля на орбитальный момент настолько велико, что последний приобретает фиксированную ориентацию в решётке («заморожен»). Потому приложение внешнего магнитного поля вызывает

поворот спинового момента  $\mathbf{S}$  к направлению поля не зависимо от орбитального момента  $\mathbf{L}$ . С другой стороны, для  $4f$  электронных оболочек редкоземельных ионов и  $5f$  оболочек актинидов выполняется соотношение  $E_{LS} > E_{\text{КП}} > E_{\text{H}}$ . В этом случае влияние кристаллического поля на электроны  $4f$ -оболочки эквивалентно действию электрического поля определенной симметрии, образованного зарядовым распределением вокруг редкоземельного иона. Тогда эффект кристаллического поля может рассматриваться как возмущение, снимающее вырождение по  $2J+1$  энергетических состояний (эффект Штарка), что приводит к возникновению уровней кристаллического поля.

В качестве модели для расчёта потенциала внутрикристаллического поля в ряде случаев можно воспользоваться точечной моделью, в которой лиганды заменены зарядами, находящимися в вершинах соответствующих полиэдров структуры. Такая модель правильно отражает главную отличительную особенность задачи – симметрию кристаллического поля. Поскольку в этой модели  $4f$ -электронные состояния центрального иона и лигандов не перекрываются, то для потенциала  $V_{\text{КП}}(r_i)$  можно записать уравнение Лапласа  $\Delta V_{\text{КП}} = 0$ . Тогда потенциал  $V_{\text{КП}}(r_i)$  можно разложить в ряд по сферическим гармоникам  $Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$  [46]:

$$V_{\text{КП}}(r_i) = \sum_{nm} a_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i), \quad (1.6)$$

где  $a_l^m$  – коэффициенты разложения,  $r_i, \theta_i, \varphi_i$  координаты  $i$ -го электрона. В модели точечных зарядов гамильтониан кристаллического поля  $H_{\text{КП}}$  мультиплета основного состояния можно представить в виде:

$$H_{\text{КП}} = \sum_i -eV_{\text{КП}}(r_i) = \sum_i \sum_{nm} A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i), \quad (1.7)$$

где  $A_n^m = -ea_n^m$ .

Используя метод эквивалентных операторов Стивенса, гамильтониан  $H_{\text{КП}}$  может быть выражен не через сферические гармоники  $Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$ , а через эквивалентные им неприводимые тензорные операторы  $Y_n^m(J)$ , которые являются функциями оператора полного момента  $J$  на многообразии волновых функций  $|JM\rangle$ .

$$H_{\text{КП}} = \sum_i \sum_{nm} A_n^m r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) = \sum_{nm} A_n^m a_n \langle r^n \rangle Y_n^m(J), \quad (1.8)$$

где  $a_n$  – коэффициенты Стивенса, устанавливающие связь между  $Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$  и  $Y_n^m(J)$  на волновых функциях данного мультиплета. При проведении расчетов обычно используют более удобные эквивалентные операторы  $O_n^m$  и  $\Omega_n^m$ , записанные для четных  $n$  и  $m$  (смотри детали в [46]). Тогда гамильтониан кристаллического поля можно записать в принятой в формализме эквивалентных операторов Стивенса форме:

$$H_{\text{КП}} = \sum_n a_n B_n^0 O_n^0 + \sum_n \sum_{m=1}^n a_n (B_n^{mc} O_n^m + B_n^{ms} \Omega_n^m), \quad (1.9)$$

где  $B_n^m = \Theta_n \langle r_{4f}^n \rangle A_n^m$  – вещественные параметры кристаллического поля, величина  $\Theta_n \langle r_{4f}^n \rangle$  – связана непосредственно с  $4f$ -ионом, а член  $A_n^m$  связан симметрией электростатического поля лигандов,  $O_n^m(J)$ -описывает угловое распределение  $4f$ -электронной оболочки.

Симметрия позиции, занимаемой редкоземельным ионом в кристалле, определяет характер энергетического спектра и вид волновых функций иона; учёт этой симметрии приводит к уменьшению числа независимых параметров в гамильтониане кристаллического поля  $H_{\text{КП}}$ . Так, например, в соединениях с кубической симметрией типа  $RA_2$ , кристаллическое поле описывается только двумя параметрами  $B_4$  и  $B_6$ :

$$H_{\text{КП}} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 + 21O_6^4). \quad (1.10)$$

Тогда как для соединений с орторомбической симметрией необходимо учитывать 9 параметров кристаллического поля:

$$H_{\text{КП}} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 + \\ + B_6^0 O_6^0 + B_6^2 O_6^2 + B_6^4 O_6^4 + B_6^6 O_6^6. \quad (1.11)$$

Типичное полное расщепление уровней кристаллического поля в редкоземельных интерметаллидах составляет 20 мэВ, что соответствует температуре около 220 К. Расстояния между уровнями кристаллического поля составляют примерно 5.5 мэВ (60 К) и оказывают существенное влияние на физические процессы и свойства редкоземельных интерметаллидов. Этот эффект называется «эффектом кристаллического поля». Прямыми методами определения схемы расщепления уровней кристаллическим полем являются оптические методы, ядерный магнитный резонанс и неупругое рассеяние нейтронов. Тем не менее, косвенные выводы о положении уровней можно получить и из измерения температурных зависимостей макроскопических свойств: коэффициента теплового расширения (КТР), теплоемкости и магнитной восприимчивости. В частности, на температурных зависимостях удельной теплоемкости и КТР эффект кристаллического поля проявляется в виде широкой аномалии Шоттки.

Тепловые свойства магнитной системы невзаимодействующих редкоземельных ионов с учетом расщепления основного состояния магнитоактивных ионов кристаллическим полем, могут быть получены из выражения для свободной энергии  $F$ :

$$F = -k_B T N \ln(\sum_{i,n} \exp(-E_{\Gamma_n^i} / k_B T)), \quad (1.12)$$

где  $N$  – число редкоземельных ионов на единицу объема,  $\Gamma_n^i$  – соответствующий индекс уровня кристаллического поля.

Таким образом, согласно основным термодинамическим принципам, изменение теплоёмкости и КТР являются частными производными от термодинамического потенциала  $F$  и выражаются как:

$$\Delta C_{\text{кп}}(T) = -T \frac{\partial^2 F}{\partial^2 T} = \frac{N}{k_B T^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2], \quad (1.13)$$

$$\Delta \beta_{\text{кп}}(T) = -\kappa \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\kappa N}{k_B T^2} [\langle E^2 \gamma \rangle - \langle E \gamma \rangle \langle E \rangle], \quad (1.14)$$

где  $\kappa$ - коэффициент сжимаемости.

Расписывая статистические суммы, соответствующие уравнения можно представить как:

$$\Delta C_{\text{кп}}(T) = \frac{NR}{ZT^2} \sum_i g_i \delta_i^2 \exp\left(-\frac{\delta_i}{T}\right) - \frac{R}{Z^2 T^2} \left[ \sum_i g_i \delta_i \exp\left(-\frac{\delta_i}{T}\right) \right]^2, \quad (1.15)$$

$$\Delta \beta_{\text{кп}}(T) = \frac{\kappa N k_B}{T^2} \left[ \frac{1}{Z} \sum_i \gamma_i g_i \delta_i^2 \exp\left(-\frac{\delta_i}{T}\right) \dots \right. \\ \left. - \frac{1}{Z^2} \sum_i \gamma_i g_i \delta_i \exp\left(-\frac{\delta_i}{T}\right) \sum_i g_i \delta_i \exp\left(-\frac{\delta_i}{T}\right) \right], \quad (1.16)$$

где  $Z$  – статистическая сумма  $Z = \sum_i g_i \exp(-\delta_i/kT)$ ,  $\delta_i$  — энергия, выраженная в единицах абсолютной шкалы температур, соответствующего уровню кристаллического поля с вырождением  $g_i$ , а  $\gamma_i = -\partial \frac{\ln E_i}{\partial V_i}$  соответствующий параметр Грюнайзена кристаллического поля.

Уравнения (1.15) и (1.16) будут использованы в настоящей работе для получения схемы расщепления уровней мультиплета редкоземельного иона кристаллическим полем из данных теплоёмкости и теплового расширения.



### 1.3 Подход магнитных суперпространственных групп к анализу сложных несоизмеримых магнитных структур

#### 1.3.1 Формализм волнового вектора и представленический анализ магнитных структур

Трансляционные свойства магнитной структуры кристалла могут быть описаны в рамках формализма волнового вектора магнитной структуры. В этом случае вместо построения магнитной ячейки кристалла принято оперировать элементарной ячейкой кристаллической структуры и так называемым «волновым вектором» магнитной структуры. Волновой вектор определяет соотношения между ориентациями магнитных моментов симметрично эквивалентных магнитных атомов, находящихся в различных элементарных ячейках. В частности, функция распределения магнитных моментов  $\mathbf{m}_j$  по атомам в позиции  $j$  любой периодической магнитной структуры может быть представлена в виде разложения в ряд Фурье:

$$\mathbf{m}_j = \sum_k \boldsymbol{\psi}_j^k e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (1.17)$$

где  $\mathbf{k}$  – волновой вектор магнитной структуры,  $\mathbf{r}_j$  трансляция, связывающая 0-ю и  $n$ -ю ячейку кристалла,  $\boldsymbol{\psi}_j^k$  – комплексный в общем случае «базисный вектор» в прямом пространстве, который характеризует проекции магнитного момента на основные кристаллографические направления  $a$ ,  $b$  и  $c$  для атома в позиции  $j$  в нулевой элементарной ячейке кристалла. В случае, когда базисный вектор является вещественным, его компоненты прямо соответствуют проекциям вектора магнитного момента на основные кристаллографические направления. Например, для магнитной структуры с магнитными моментами, лежащими строго вдоль кристаллографического направления  $c$ , базисный вектор записывается в виде  $\boldsymbol{\psi} = (0 \ 0 \ 1)$ . Суммирование задано по всем лучам звезды волновых векторов  $\mathbf{k}$  в первой зоне Бриллюэна кристалла. Если мы имеем дело с однолучевой магнитной структурой, то выражение (1.17) упрощается до

$$\mathbf{m}_j = \boldsymbol{\psi}_j^k e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (1.18)$$

Таким образом, уравнение (1.18) описывает трансляционные свойства комплексного вектора  $\boldsymbol{\psi}_j^k$ . Очень часто проекции магнитного момента на основные кристаллографические направления описываются не одним базисным вектором, а линейной комбинацией базисных векторов:

$$\boldsymbol{\psi}_j = \sum_n C_n \boldsymbol{\psi}_n. \quad (1.19)$$

Раскладывая экспоненту в уравнении (1.18) по формуле Эйлера, можно получить выражение:

$$\mathbf{m}_j = \boldsymbol{\psi}_j^k [\cos(2\pi\mathbf{k}t) + i \cdot \sin(2\pi\mathbf{k}t)]. \quad (1.20)$$

При действительном характере базисных векторов  $\boldsymbol{\psi}_j^k$  уравнение (1.20) принимает вид:

$$\mathbf{m}_j = \boldsymbol{\psi}_j^k \cos(2\pi\mathbf{k}t). \quad (1.21)$$

В этом случае для простых волновых векторов типа  $\mathbf{k} = 0$ ,  $\mathbf{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$  и т.д. реализуются простые магнитные структуры типа ферромагнетик или антиферромагнетик, соответственно. Если же волновой вектор не принадлежит симметричной точке первой зоны Бриллюэна или является несоизмеримым, то уравнение (1.21) описывает магнитную структуру типа спиновая волна.

Тем не менее, если векторы  $\boldsymbol{\psi}_j^k$  имеют комплексный вид и  $\sin$ -компонента в уравнении (1.20) не равна нулю, то возникает проблема с описанием конфигурации магнитных моментов  $\mathbf{m}_j$ , которые являются действительными аксиальными векторами. Решение проблемы описания действительных векторов магнитных моментов  $\mathbf{m}_j$  при помощи комплексных компонент разложения в ряд Фурье осуществляется при помощи использования двух волновых векторов  $\mathbf{k}$  и  $-\mathbf{k}$ , являющихся лучами одной звезды. В этом случае разложение (1.18) принимает вид:

$$\mathbf{m}_j = \boldsymbol{\psi}_j^k e^{2\pi i \mathbf{k}t} + \boldsymbol{\psi}_j^{-k} e^{-2\pi i \mathbf{k}t}, \quad (1.22)$$

где  $\boldsymbol{\psi}_j^{-k} = \boldsymbol{\psi}_j^{k*}$ .

Выражение (1.22) можно интерпретировать, как действительную функцию стоячей волны  $\mathbf{m}_j$ , являющуюся суммой двух комплексных волн  $\mathbf{k}$  и  $-\mathbf{k}$ , которые распространяются в противоположных направлениях в кристалле.

Разложение экспонент в уравнении (1.22) по формуле Эйлера приводит к известному выражению для описания сложных несоизмеримых магнитных структур, которое используется для уточнения магнитных структур по методу Ритвельда [47] в популярных программных пакетах типа Fullprof и т.д.:

$$\mathbf{m}_j = 2\text{Re}(\boldsymbol{\psi}_j^k) \cos(2\pi\mathbf{k}t) + 2\text{Im}(\boldsymbol{\psi}_j^k) \sin(2\pi\mathbf{k}t). \quad (1.23)$$

Так, например, если волновой вектор магнитной структуры несоизмерим с кристаллохимической ячейкой,  $\boldsymbol{\psi}_j^k$  – комплексная величина,  $\text{Re}(\boldsymbol{\psi}_j^k)$  и  $\text{Im}(\boldsymbol{\psi}_j^k)$  равны по модулю и взаимно ортогональны, то имеет место магнитная структура типа простая спираль.

### 1.3.2 Формализм магнитных суперпространственных групп

Существует два альтернативных подхода к описанию магнитных структур материалов: подход групп магнитной симметрии и представленический подход на базе теории групп [48]. Представленический подход и формализм волнового вектора позволяют описать трансформационные свойства конфигурации магнитных моментов  $\mathbf{m}_j$  элементарной ячейки кристалла при действии на неё элементов симметрии, входящих в группу волнового вектора [48]. Формализм групп магнитной симметрии основан на идее инвариантности конфигурации магнитных моментов кристалла относительно действия определенного набора элементов симметрии и антисимметрии, образующих Шубниковскую группу магнитной симметрии [49]. Сопоставление этих двух подходов вызвало бурную дискуссию в литературе [48]. В частности, одним из главных ограничений формализма Шубниковских групп является невозможность описания магнитных структур несоизмеримых с трансляционной симметрией кристаллической решетки. С другой стороны, симметричное описание несоизмеримых магнитных структур в рамках представленического подхода также может быть неполным [50].

Решением проблемы описания несоизмеримых магнитных структур может быть подход магнитных суперпространственных групп (МСГ) [51], основанный на математической теории супер-пространства [52]. Как было показано в работах [50, 53], современный формализм суперпространственных групп магнитной симметрии объединяет в себе представленический подход и подход Шубниковских групп магнитной симметрии, позволяя наиболее полно описывать симметричные свойства несоизмеримых магнитных структур. Детальный обзор подхода магнитных суперпространственных групп опубликован в работах [50, 53]. В данном параграфе мы приведем лишь основные тезисы и рабочие формулы, необходимые для построения МСГ несоизмеримых фаз, исследуемых в данной работе.

Использование подхода МСГ предполагает введение модулирующих функций магнитного момента с периодом равным единице  $\mathbf{M}_\mu(x_4) = \mathbf{M}_\mu(x_4 + 1)$ . Магнитный момент на атоме  $\mu$  в позиции с координатой  $\mathbf{r}_\mu$  в элементарной ячейке, сдвинутой на трансляцию  $\mathbf{l}$  относительно нулевой ячейки, задается значением модулирующей функции  $\mathbf{M}_{l\mu}$  в точке с координатой  $x_4 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{l\mu}$  при помощи уравнения:

$$\mathbf{M}_{l\mu} = \mathbf{M}_\mu(x_4 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{l\mu}), \quad (1.24)$$

где  $\mathbf{r}_{l\mu} = \mathbf{l} + \mathbf{r}_\mu$ . Тогда периодичную модулирующую функцию магнитного момента можно разложить в ряд Фурье:

$$\mathbf{M}_\mu(x_4) = \mathbf{M}_{\mu 0} + \sum_{n=1, \dots} [\mathbf{M}_{\mu, ns} \sin(2\pi n x_4) + \mathbf{M}_{\mu, nc} \cos(2\pi n x_4)]. \quad (1.25)$$

Таким образом, для описания несоизмеримой (апериодичной) магнитной структуры кристалла требуется задать базовую периодичную структуру в 3D-пространстве  $\mathbf{r}_{l\mu}$ , волновой вектор магнитной структуры  $\mathbf{k}$  и набор модулирующих функций  $\mathbf{M}_\mu(x_4)$ .

При воздействии любой операции симметрии  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t})$  ( $\theta = +1$  или  $-1$ ) на несоизмеримую магнитную структуру будет получена новая несоизмеримая магнитная структура на том же базисе  $\mathbf{r}_{l\mu}$ . Модулирующие функции преобразованной магнитной структуры получают общую трансляцию  $\tau$  по координате  $x_4$  такую, что можно записать уравнение:

$$\mathbf{M}'_\mu(x_4) = \mathbf{M}_\mu(x_4 + \tau). \quad (1.26)$$

Значение трансляции  $\tau$  целиком определяется видом операции симметрии  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t})$ . Тогда из преобразованной несоизмеримой магнитной структуры можно восстановить первоначальную структуру, применив возвратную трансляцию  $\tau$  вдоль координаты внутреннего пространства  $x_4$  или, иными словами, осуществив сдвиг фазы для модулирующих функций. В этом случае можно ввести расширенную операцию симметрии  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t} \tau)$ , определенную в пространстве с размерностью 4, где четвертое измерение соответствует пространству фаз модулирующих функций  $x_4$ . Векторы в суперпространстве имеют 3+D компоненты и могут быть записаны в форме  $\mathbf{v}_S = (\mathbf{v}_E, \mathbf{v}_I)$ , где  $\mathbf{v}_E$  – вектор в базовом трехмерном пространстве, которое называют «внешним», а  $\mathbf{v}_I$  – вектор в пространстве фаз модулирующих функций с размерностью D, называемым «внутренним» пространством. Таким образом, суперпространство  $\mathbf{V}_S$  есть комбинация двух ортогональных подпространств  $\mathbf{V}_S = \mathbf{V}_E \oplus \mathbf{V}_I$ . В данной работе

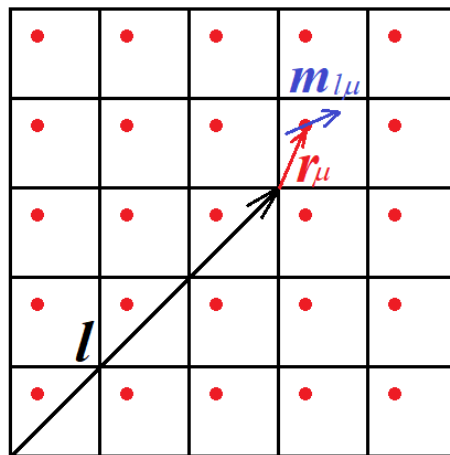


Рисунок 1.3 – Визуализация задачи описания магнитного момента в ненулевой элементарной ячейке

для описания несоизмеримых магнитных структур будет использовано суперпространство с размерностью  $(3 + 1)$  поскольку изучаемые магнитные структуры описываются одним несоизмеримым волновым вектором.

Группа симметрии, описывающая симметричные свойства магнитной подсистемы, может быть составлена из элементов симметрии, чье воздействие на магнитную подсистему сохраняет обменный гамильтониан и конфигурацию магнитных моментов инвариантными. Таким образом, группа магнитной симметрии для соизмеримой магнитной фазы является подгруппой родительской группы, состоящей из поворотных, инверсионно-поворотных и трансляционных элементов симметрии, которые сохраняют обменный гамильтониан инвариантным. Аналогично для несоизмеримых магнитных фаз группа магнитной симметрии (*т.н. магнитная суперпространственная группа*) является подгруппой группы обменного гамильтониана, включающей помимо поворотных, инверсионно-поворотных и трансляционных элементов симметрии операцию сдвига фазы волны несоизмеримой магнитной структуры. Тогда магнитная суперпространственная группа состоит из элементов симметрии  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t} \tau)$ , чье действие на несоизмеримую магнитную структуру сохраняет конфигурацию магнитных моментов инвариантной. Как показано в работе [54] симметрия несоизмеримой фазы, характеризуемая суперпространственной группой, является «стабильной» характеристикой термодинамической фазы в том смысле, что нарушение этой симметрии возможно только через механизм фазового перехода. Таким образом, подход суперпространственных групп является обобщением симметрии для случая несоизмеримых магнитных фаз и не противоречит термодинамике фазовых переходов.

Если элемент симметрии  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t} \tau)$  принадлежит магнитной суперпространственной группе, описывающей несоизмеримую фазу, то действие матрицы  $\mathbf{R}$  на волновой вектор магнитной структуры  $\mathbf{k}$  переводит его в эквивалентный вектор  $\mathbf{k}$  или в противоположный  $-\mathbf{k}$ :

$$\mathbf{k}\mathbf{R} = R_I \mathbf{k} + \mathbf{H}_R, \quad (1.27)$$

где  $R_I = +1$  или  $-1$  в зависимости от вида  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{H}_R$  – вектор обратной решетки, который принимает ненулевое значение только если волновой вектор  $\mathbf{k}$  содержит соизмеримую компоненту.

Для несоизмеримой магнитной структуры с волновым вектором  $\mathbf{k}$  связь модулирующих функций магнитного момента  $\mathbf{M}_\nu$  и  $\mathbf{M}_\mu$  двух атомов с координатами  $\mathbf{r}_\nu$  и  $\mathbf{r}_\mu$ , связанных операцией симметрии  $(\mathbf{R} | \mathbf{t})$  такой, что  $(\mathbf{R} | \mathbf{t}) : \mathbf{r}_\nu = \mathbf{r}_\mu + \mathbf{l}$ , задается уравнением

$$\mathbf{M}_\mu(R_I x_4 + \tau_0 + \mathbf{H}_R \cdot \mathbf{r}_\nu) = \theta \det(\mathbf{R}) \mathbf{R} \cdot \mathbf{M}_\nu(x_4). \quad (1.28)$$

Здесь  $\tau_0 = \tau + \mathbf{k}\mathbf{t}$ ,  $R_I$  равно 1 для операции, сохраняющей волновой вектор  $\mathbf{k}$  инвариантным, и  $-1$  для операции, преобразующей  $\mathbf{k}$  в  $-\mathbf{k}$ , Уравнение (1.28) говорит о том, что для описания несоизмеримой магнитной структуры материала достаточно знать модулирующие функции базисных атомов, не связанных элементами симметрии пространственной группы. Для случая  $\mu = \nu$  (атом находится в частной позиции) уравнение (1.28) может накладывать ограничения на возможные ориентации модулирующих функций магнитного момента.

Все элементарные трансляции базовой 3D структуры в комбинации с фазовыми сдвигами  $(\mathbf{1}, +1|\mathbf{t}, -\mathbf{k}\mathbf{t})$  (где  $\mathbf{1}$  – единичная матрица) принадлежат к магнитной суперпространственной группе и формируют магнитную ячейку в пространстве с размерностью  $(3+1)$ . В частности, если  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ , то четыре элементарные трансляции магнитной ячейки в суперпространстве записываются следующим образом:  $(\mathbf{1}, +1|100, -k_x)$ ,  $(\mathbf{1}, +1|010, -k_y)$ ,  $(\mathbf{1}, +1|001, -k_z)$  и  $(\mathbf{1}, +1|000, 1)$ . Тогда операция симметрии магнитной суперпространственной группы  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t} \tau)$  в суперпространстве с размерностью  $(3+1)$  может быть записана в стандартной форме  $(\mathbf{R}_S, \theta | \mathbf{t}_S)$ , где  $\mathbf{t}_S$  четырехкомпонентный вектор трансляции в суперпространстве, а  $\mathbf{R}_S$  – матрица размерностью  $4 \times 4$ , преобразующая точку с координатами  $(x_1, x_2, x_3, x_4)$ :

$$\mathbf{R}_S = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & 0 \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & 0 \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} & 0 \\ H_{R1} & H_{R2} & H_{R3} & R_I \end{pmatrix}, \quad (1.29)$$

где  $R_{ij}$  элементы матрицы поворотной части трехмерного элемента симметрии магнитной пространственной группы кристалла  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t})$ ,  $(H_{R1}, H_{R2}, H_{R3})$  – компоненты вектора обратной решетки, определяемого уравнением (1.27),  $R_I = +1$  или  $-1$  (смотри уравнение (1.27)).

В данной работе элементы симметрии суперпространственной группы  $(\mathbf{R}_S, \theta | \mathbf{t}_S)$  будут записываться в обобщенной форме Зейтца  $\{\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t}_S\}$ , где вектор  $\mathbf{t}_S = (t_1, t_2, t_3, \tau_0)$  с  $\tau_0 = \tau + \mathbf{k}\mathbf{t}$ , а матрица  $\mathbf{R}$  с размерностью  $3 \times 3$  соответствует поворотной части  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t})$ . Фигурные скобки  $\{\}$  в данном случае используются, чтобы отличать форму записи, в которой мы опускаем присутствующую всегда компоненту  $-\mathbf{k}\mathbf{t}$ . Таким образом, две формы записи элементов симметрии магнитной суперпространственной группы  $(\mathbf{R}, \theta | t_1 t_2 t_3, \tau) = \{\mathbf{R}, \theta | t_1 t_2 t_3, \tau_0\}$  эквивалентны. Например, элемент симметрии  $(\mathbf{R}, \theta | 0 \ 0 \ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\gamma)$  эквивалентен оператору  $\{\mathbf{R}, \theta | 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\}$  с волновым вектором  $\mathbf{k} = \gamma \mathbf{c}^*$ .

### 1.3.3 Подход магнитных суперпространственных групп и неприводимые представления

Феноменологическая теория фазовых переходов 2-го рода Ландау [55] вводит понятие вектора параметра порядка  $\eta_i$  для описания процесса спонтанного нарушения симметрии при фазовом переходе. Вектор параметра порядка «связан» с неприводимым представлением (НП), по которому идет фазовый переход в том смысле, что выполняется соотношение:

$$g\eta_i = \sum_j D_\eta(g)_{ij}\eta_j, \quad (1.30)$$

где  $D_\eta(g)$  – матрица, на которую неприводимое представление  $\Gamma_\eta$  пространственной группы  $G$  кристалла отображает элемент симметрии  $g \in G$ . Выше температуры фазового перехода в родительской фазе все компоненты вектора параметра порядка  $\eta_i$  равны нулю. В точке фазового перехода как минимум одна из компонент вектора параметра порядка становится ненулевой. Конкретное направление вектора параметра порядка  $\eta_i$  определяет группу симметрии низкотемпературной фазы  $G_\eta$ . Группа  $G_\eta$  по определению является *изотропной подгруппой* пространственной группы  $G$  и состоит из всех элементов  $g \in G$ , сохраняющих данное направление вектора параметра порядка инвариантным  $g\eta = \eta$ . Таким образом, выполняется соотношение:

$$\eta_i = \sum_j D_\eta(g)_{ij}\eta_j. \quad (1.31)$$

Концепция одного неприводимого представления Ландау для фазовых переходов 2-го рода утверждает, что симметричные свойства магнитной структуры ниже температуры фазового перехода определяются единственным неприводимым представлением серой парамагнитной группы  $\Omega_p$ , описывающей симметрию парамагнитной фазы. Парамагнитная группа  $\Omega_p$  состоит из двух наборов элементов симметрии  $\Omega_p = G_p + (1'|000)G_p$ , где  $G_p$  – пространственная группа кристалла состоящая из операций  $(\mathbf{R}, +1|\mathbf{t})$ , а второй набор  $(1'|000)G_p$  состоит из такого же количества штрихованных операций  $(\mathbf{R}, -1|\mathbf{t})$ . Неприводимые представления  $\Omega_p$  тривиальным образом связаны с неприводимыми представлениями  $G_p$ : для каждого неприводимого представления  $G_p$  существует 2 неприводимых представления  $\Omega_p$ . Одно из них отображает операцию инверсии времени на единичную матрицу  $\mathbf{1}$  (*немагнитное* неприводимое представление), обозначается буквой « $T$ » и характеризует решеточные степени свободы. Второе неприводимое представление отображает операцию инверсии времени на матрицу  $-\mathbf{1}$  (*магнитное* неприводимое представление) и обозначается буквами « $mT$ ». Поскольку операция инверсии времени меняет направления всех магнитных моментов, то магнитные моды преобразуются в соответствии с магнитными неприводимыми

представлениями. В дальнейшем мы будем использовать маркировку « $mT$ » при написании неприводимых представлений, ответственных за магнитные фазовые переходы в изучаемых системах.

В общем случае несоизмеримая магнитная структура, описываемая одним волновым вектором  $k$ , может быть представлена, как комбинация нескольких магнитных мод, чьи симметричные свойства определяются разными магнитными неприводимыми представлениями. В рамках подхода представленного анализа по методу Э. Берто – Ю.А. Изюмова [48, 56] конфигурация магнитных моментов параметризуется при помощи линейной комбинации базисных векторов активных неприводимых представлений. Таким образом, при выборе активного неприводимого представления и соответствующего вектора параметра порядка можно получить набор ограничений на возможные конфигурации магнитных моментов, индуцированных симметрией системы. В предыдущем параграфе было показано, что подход магнитных суперпространственных групп также позволяет установить набор симметричных ограничений на модулирующие функции магнитного момента. Два этих набора ограничений близко связаны и чаще всего являются эквивалентными. Тем не менее, в общем случае, подход магнитных суперпространственных групп является более эффективным и накладывает более жесткие ограничения, затрагивая все степени свободы исследуемой системы. Именно это обстоятельство будет использовано при анализе сложных несоизмеримых магнитных фаз бинарных редкоземельных интерметаллидов, изучаемых в данной работе. Покажем связь между двумя этими наборами ограничений в следующем параграфе.



### 1.3.4 Параметр порядка и общее уравнение инвариантности

Рассмотрим несоизмеримую магнитную структуру, описываемую звездой волновых векторов  $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$  и одним малым (по терминологии, используемой в [48]) неприводимым представлением с размерностью  $N$ , установленного для волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Тогда с учетом двух лучей звезды волновых векторов размерность неприводимого представления определяется, как  $2 \times N$ . В этом случае конфигурация магнитных моментов, описываемая звездой волновых векторов  $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$  и одним неприводимым представлением  $mT$  может описываться различными магнитными суперпространственными группами в зависимости от *направления*, которое принимает вектор параметра порядка (ВПП) в пространстве неприводимого представления с размерностью  $2 \times N$ . Отметим, что поскольку конфигурация магнитных моментов  $M(\mu, \mathbf{l})$  является действительной функцией, то  $mT$  является физически неприводимым представлением (ФНП), состоящим из комплексной и комплексно-сопряженной компонент. Тогда конфигурация магнитных моментов задается функцией

$$M(\mu, \mathbf{l}) = \sum_{i=1, \dots, N} S_i(\mathbf{k}) \mathbf{m}_i(\mu) e^{-i2\pi \mathbf{k}(\mathbf{l} + r_\mu)} + S_i(-\mathbf{k}) \mathbf{m}_i^*(\mu) e^{-i2\pi \mathbf{k}(\mathbf{l} + r_\mu)}, \quad (1.32)$$

где  $S_i(\mathbf{k})$  и  $S_i(-\mathbf{k})$  комплексная и комплексно-сопряженная компоненты параметра порядка, для которых выполняется соотношение  $S_i(-\mathbf{k}) = S_i^*(\mathbf{k})$ ,  $\mu$  – номер магнитного атома в ячейке,  $\mathbf{m}_i(\mu)$  – нормализованный вектор поляризации, который определяет связь между магнитными моментами симметрично связанных атомов каждой из  $N$  спиновых волн.

Пусть операция симметрии  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t})$  входит в состав серой парамагнитной группы и сохраняет волновой вектор магнитной структуры  $\mathbf{k}$  инвариантным или переводит его в  $-\mathbf{k}$ . Тогда все операции  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t})$ , соответствующие этим критериям образуют подгруппу серой парамагнитной группы  $\Omega_p$ , которая называется *расширенной группой волнового вектора*:

$$\Omega_{p, \mathbf{k}, -\mathbf{k}} = \Omega_{p, \mathbf{k}} + \Omega_{p, -\mathbf{k}}, \quad (1.33)$$

где  $\Omega_{p, \mathbf{k}}$  – группа волнового вектора, состоящая из операций которые сохраняют волновой вектор магнитной структуры  $\mathbf{k}$  инвариантным, а  $\Omega_{p, -\mathbf{k}}$  – второй косет, состоящий из операций, которые переводят  $\mathbf{k}$  в  $-\mathbf{k}$ . Тогда действие любой операции  $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t})$  из расширенной группы волнового вектора на конфигурацию магнитных моментов  $M(\mu, \mathbf{l})$ , описываемую уравнением (1.32), порождает новую конфигурацию магнитных моментов, описываемых таким же уравнением и теми же векторами  $\mathbf{m}_i(\mu)$ , но с новыми амплитудами  $S'_i(\mathbf{k})$  и  $S'_i(-\mathbf{k})$  такими, что:

$$\begin{pmatrix} S'_1(\mathbf{k}) \\ \dots \\ S'_N(\mathbf{k}) \\ S'_1(-\mathbf{k}) \\ \dots \\ S'_1(-\mathbf{k}) \end{pmatrix} = m\mathbf{T}(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t}) \begin{pmatrix} S_1(\mathbf{k}) \\ \dots \\ S_N(\mathbf{k}) \\ S_1(-\mathbf{k}) \\ \dots \\ S_N(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (1.34)$$

где  $m\mathbf{T}(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t})$  – матрица с размерностью  $2N \times 2N$ , на которую неприводимое представление  $mT$  отображает элемент симметрии  $(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t})$ .

Сдвиг волны магнитной структуры по фазе  $\alpha$  при действии на нее элемента симметрии расширенной группы волнового вектора  $(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t})$  преобразует компоненты параметра порядка  $\{S_i(\mathbf{k}), S_i(-\mathbf{k})\}$  в новые за счет добавки фазового фактора  $\{e^{i\alpha} S_i(\mathbf{k}), e^{i\alpha} S_i(-\mathbf{k})\}$ . Поэтому для конфигурации магнитных моментов с компонентами параметра порядка  $\{S_i(\mathbf{k}), S_i(-\mathbf{k})\}$ , описываемой уравнением (1.32), существует операция магнитной суперпространственной группы  $(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t} \tau)$  только если выполняется условие:

$$\begin{pmatrix} S(\mathbf{k}) \\ S(-\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} \cdot e^{i2\pi\tau} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \cdot e^{i2\pi\tau} \end{pmatrix} m\mathbf{T}(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t}) \begin{pmatrix} S(\mathbf{k}) \\ S(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (1.35)$$

где  $\mathbf{1}$  и  $\mathbf{0}$  – единичная и нулевая матрицы размерностью  $N \times N$ ,  $m\mathbf{T}(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t})$  – матрица физически неприводимого представления размерностью  $2N \times 2N$ , которая может быть выражена следующим образом:

$$m\mathbf{T}(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t}) = \begin{pmatrix} \theta \mathbf{D}_T(\mathbf{R}) \cdot e^{i2\pi k t} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \theta \mathbf{D}_T^*(\mathbf{R}) \cdot e^{i2\pi k t} \end{pmatrix}. \quad (1.36)$$

Здесь  $\mathbf{D}_T(\mathbf{R})$  – матрицы проективных представлений размерности  $N \times N$ , табулированные в справочнике [57]. Тогда в соответствии с терминологией Ю.А. Изюмова [49]  $\theta \mathbf{D}_T(\mathbf{R}) \cdot e^{i2\pi k t}$  – малые неприводимые представления группы волнового вектора  $\mathbf{k}$ , используемые в традиционном представенческом анализе по методу Э. Берто – Ю.А. Изюмова. Фактор  $\theta$  учитывает магнитный характер НП  $mT$  и равняется  $-1$  для всех элементов симметрии, где присутствует операция инверсии времени.

Фактически уравнение инвариантности (1.35) означает, что преобразование конфигурации магнитных моментов при воздействии на неё элемента симметрии расширенной группы волнового вектора может быть скомпенсировано сдвигом волны магнитной структуры по фазе  $\tau$ , который позволяет сохранить данную конфигурацию инвариантной. Из уравнения (1.35) можно найти все возможные магнитные суперпространственные группы, которые описывают симметрию всех возможных конфигураций магнитных моментов, описываемых звездой волновых векторов  $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$ , чьи трансформационные свойства описываются одним физически неприводимым представлением  $mT$ . На сегодняшний день решение этой

задачи автоматизировано и реализовано в виде алгоритмов в программах ISODISTORT [58] и JANA2020 [59]. Кроме того, из уравнения (1.35) следует, что для случая малых НП с размерностью  $N = 1$  каждому физически неприводимому представлению  $mT$  можно поставить в соответствие только одну МСГ, состоящую из всех элементов расширенной группы волнового вектора. В этом случае подход магнитных суперпространственных групп эквивалентен представлению анализу по методу Э. Берто – Ю.А. Изюмова. Тем не менее, при  $N > 1$  решение уравнения (1.35) зависит от конкретного вида  $N$ -компонентного вектора  $(S_1(\mathbf{k}), \dots, S_N(\mathbf{k}))$ . Это означает, что для одного физически неприводимого представления  $mT$  можно найти серию МСГ, удовлетворяющих уравнению (1.35) и содержащих меньше элементов симметрии, чем входит в расширенную группу волнового вектора. Таким образом, подход магнитных суперпространственных групп является более эффективным методом анализа магнитных структур бинарных редкоземельных интерметаллидов, где реализуются несоизмеримые магнитные фазы, чья симметрия описывается двумерными малыми неприводимыми представлениями или суперпозицией неприводимых представлений.

## 1.4 Кристаллическая структура и физические свойства соединений $R_3T$

### 1.4.1 Кристаллическая структура соединений $R_3T$

Сплавы редкоземельных металлов ( $R$ ) и  $3d/4d$  переходных металлов ( $T$ ) образуют большой набор интерметаллических соединений. В частности, бинарные соединения  $R_3T$  образуются с переходными металлами с почти заполненной  $d$ -зоной ( $3d - \text{Co, Ni}$ ;  $4d - \text{Ru, Rh}$ ) со всеми редкоземельными металлами. На рисунке 1.4 представлена фазовая диаграмма бинарных редкоземельных интерметаллидов в ряде Ho-Co. Как видно из рисунка 1.4, соединение  $\text{Ho}_3\text{Co}$  обладает наивысшим содержанием редкой земли в ряде Ho-Co и кристаллизуется путём перитектической реакции. При этом, для состава  $\text{Ho}_3\text{Co}$  отсутствует область гомогенности, что затрудняет получение однофазных образцов.

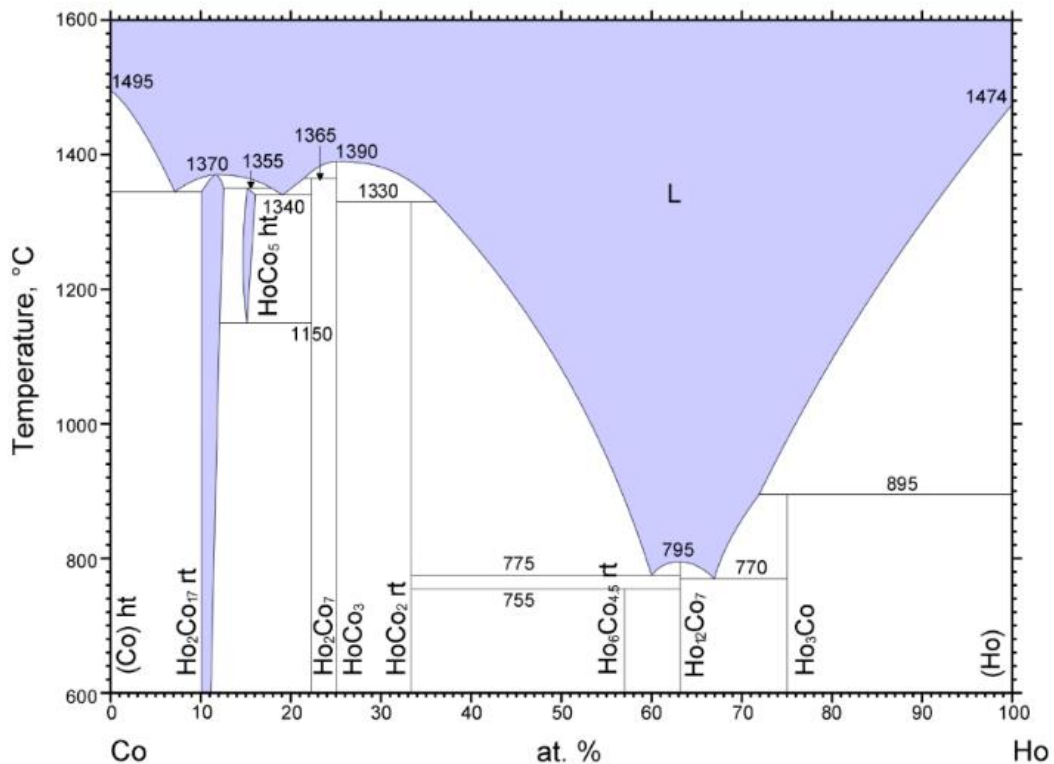


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма бинарной системы Ho-Co [60]

Соединения  $R_3T$  кристаллизуются в ромбическую кристаллическую структуру типа  $\text{Fe}_3\text{Co}$ , описываемую пространственной группой  $Pnma$  [61, 62]. Элементарная ячейка соединений  $R_3T$  образована 12 атомами редкой земли, занимающими две неэквивалентные позиции  $4c$  и  $8d$ , а также четырьмя атомами переходного металла в позиции  $4c$ . Кристаллическую структуру соединений  $R_3T$  можно представить в виде тригональных призм (рисунок 1.5), в вершинах которых

находятся редкоземельные атомы, а атомы переходного металла заключены внутри данных призм. В такой структуре атомы переходного металла находятся на значительном удалении друг от друга около 4 Å. Из литературы известно, что степень изоляции атомов переходного металла и степень связности треугольных призм в подобных системах характеризуется коэффициентом связи (КС) [63]. Так, для семейства соединений  $R_3T$ , коэффициент связи равен  $КС = 2$  и свидетельствует о высокой степени изоляции одиночных  $T$ -атомов внутри тригональных призм на основе  $R$  атомов.

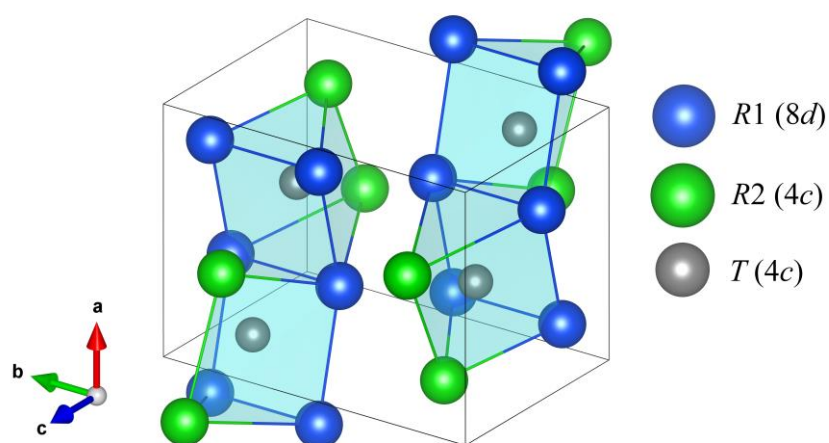


Рисунок 1.5 – Визуализация орторомбической кристаллической структуры соединений типа  $R_3T$ . Атомы редкоземельного элемента, занимающие позиции  $8d$  и  $4c$ , находятся в вершинах тригональных призм. Атомы переходного металла, занимающие позицию  $4c$ , находятся в центре призм

### 1.4.2 Магнитная структура и магнитные свойства соединений $\text{Ho}_3\text{Co}$

Как было отмечено в параграфе выше, ион переходного металла в решетке типа  $\text{Fe}_3\text{C}$  окружен редкоземельными ионами и расстояние между атомами переходного металла в системах  $R_3T$  велико. Такое расположение  $R$  и  $T$  ионов приводит к гибридизации  $5d(R)$ - $3d/4d(T)$  электронов и, следовательно, к сильному влиянию  $4f$ -оболочки  $R$ -иона на  $d$ -оболочку иона переходного металла. Уменьшение значения магнитного момента на  $d$ -ионе при увеличении концентрации редкоземельного элемента в ряде  $R$ - $T$  может быть обусловлено заполнением  $3d(4d)$  - зоны атомов переходного металла внешними  $6s$  и  $5d$  ( $4d$  в случае иттрия) электронами редкоземельного иона. Кроме того, большие расстояния между ближайшими атомами переходного металла обуславливают слабое перекрытие  $3d(4d)$  волновых функций, вследствие чего критерий Стонера для  $d$ -зоны не выполняется [64]. Указанные особенности кристаллической структуры бинарных интерметаллидов  $R_3T$  приводят к тому, что атомы переходного металла не обладают упорядоченным магнитным моментом [65-67], что подтверждается результатами нейтронографических исследований магнитных структур соединений ряда  $R_3T$  [12, 14]. Тем не менее, установлено, что роль переходного металла в соединениях  $R_3T$  сводится не только к участию в формировании кристаллической структуры. Подсистема коллективизированных  $d$  электронов участвует в обменных взаимодействиях и оказывает сильное влияние на магнитные свойства этих соединений [68].

Исследования магнитных свойств соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  методами магнитометрии и магнитной нейтронной дифракции проводились на поликристаллических и монокристаллических образцах начиная с 1970-х годов. В частности, температурные зависимости намагниченности монокристаллического образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$  (смотрите рисунок 1.6), измеренные вдоль главных кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  при понижении температуры демонстрируют аномалию при температуре  $T_N \sim 22$  К, приписываемую магнитному фазовому переходу второго рода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние [21]. Так, по данным нейтронографии [10], ниже температуры Нееля  $T_N \approx 22$  К в соединении  $\text{Ho}_3\text{Co}$  формируется модулированная, несоизмеримая с кристаллохимической ячейкой антиферромагнитная структура, которая описывается комбинацией двух волновых векторов: соизмеримым волновым вектором  $\mathbf{k}_C = 0$  и несоизмеримым волновым вектором  $\mathbf{k}_{IC} = \mu b_1$ , где  $\mu = 0.15$ . Дальнейшее охлаждение приводит к фазовому переходу типа порядок-порядок при  $T_t \sim 8$  К [10, 21].

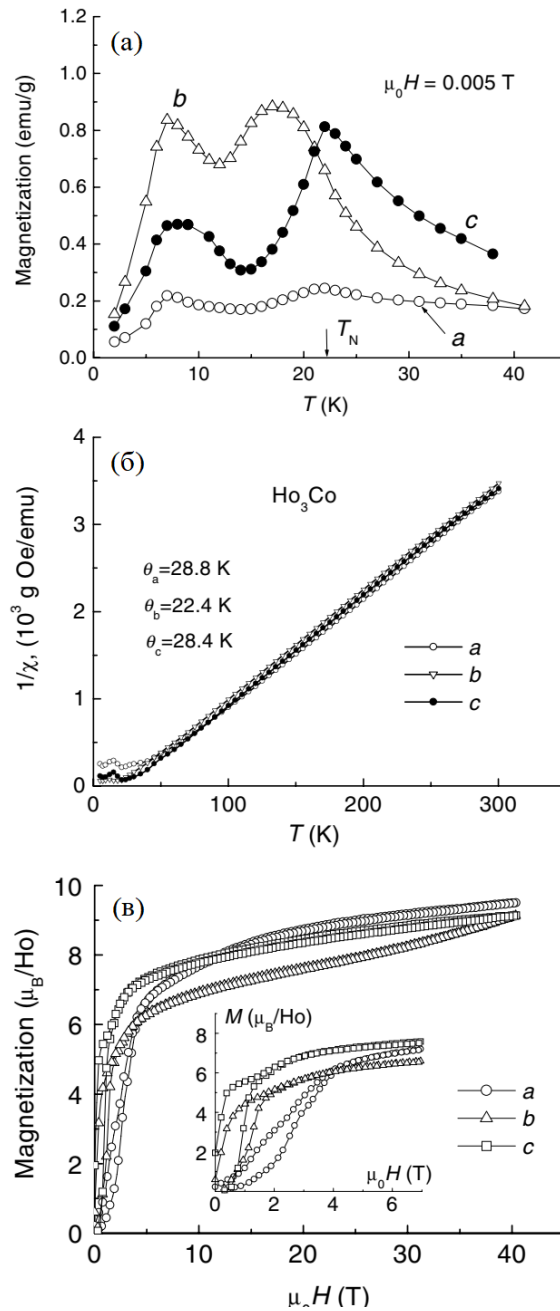


Рисунок 1.6 – (а) Температурные зависимости намагниченности, (б) температурные зависимости обратной восприимчивости и (в) полевые зависимости намагниченности при температуре  $T = 1.5$  К монокристаллического соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  измеренные вдоль основных кристаллографических направлений *a*, *b* и *c* [21]

В работе [21] показано, что температурные зависимости обратной восприимчивости, измеренные на монокристаллическом образце  $\text{Ho}_3\text{Co}$  отклоняются от закона Кюри-Вейсса (рисунок 1.6(б)). Подобный эффект наблюдался и для других соединений  $R_3T$ :  $\text{Gd}_3\text{Co}$  [69],  $\text{Gd}_3\text{Rh}$  [68],  $\text{Tb}_3\text{Ni}$  [12],  $\text{Tb}_3\text{Rh}$  [70]. Аномальное поведение обратной восприимчивости в соединении  $\text{Ho}_3\text{Co}$  и анизотропию значений эффективных магнитных моментов и парамагнитных

температур Кюри, полученных из измерений магнитной восприимчивости  $\text{Ho}_3\text{Co}$  вдоль разных кристаллографических направлений, авторы объясняют эффектом сильного кристаллического поля [21].

Для соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  авторами работы [21] установлены завышенные значения эффективных магнитных моментов, оценённых из температурной зависимости обратной восприимчивости по закону Кюри-Вейса ( $\mu_{eff}^a = 10.89 \mu_B$ ,  $\mu_{eff}^b = 10.96 \mu_B$  и  $\mu_{eff}^c = 11.11 \mu_B$ ) относительно теоретического значения  $\mu_{teor}^{Ho} = 10.61 \mu_B$ . Завышенные значения эффективных магнитных моментов также были обнаружены для соединений  $R_3\text{Co}$  [71],  $R_3\text{Ni}$  [72] и  $R_3\text{Rh}$  [73] и демонстрируют явную зависимость от величины спина  $R$  иона. Авторы работы [21] связывают превышение значения  $\mu_{eff}$  с вкладом от спиновых флуктуаций, обусловленных  $f-d$  обменным взаимодействием в  $3d$ -электронной подсистеме переходного металла.

По данным полевых зависимостей намагниченности соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$ , в импульсных полях, измеренных вдоль основных кристаллографических направлений при  $T = 1.5 \text{ K}$  [21], установлено, что магнитный момент, приходящийся на ион Ho, не достигает теоретического значения  $\mu^{Ho} = 10 \mu_B$  для свободного иона  $\text{Ho}^{3+}$  даже в максимальном поле 42 Тл для всех направлений, что свидетельствует о наличии сложной неколлинеарной магнитной структуры и высокой магнитной анизотропии.

В области слабых полей кривые намагничивания имеют метамагнитный характер: увеличение магнитного поля до критических значений приводит к резкому увеличению намагниченности. Такое поведение связывают с фазовыми переходами первого рода из исходного АФМ состояния в индуцированные полем неколлинеарные ферромагнитные состояния с результирующими намагниченностями вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно. В частности, при намагничивании монокристаллического образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$  при  $T = 4.2 \text{ K}$  вдоль кристаллографического направления  $c$  наблюдается переход из исходного АФМ состояния в неколлинеарное метастабильное ФМ состояние (смотри рисунок 1.7(а)). При этом наблюдается гигантское изменение магнитосопротивления до  $\sim 29 \%$ . Последующее перемагничивание образца в индуцированной ФМ фазе сопровождается магниторезистивным эффектом около  $4 \%$ . Намагничивание  $\text{Ho}_3\text{Co}$  вдоль кристаллографического направления  $b$  так же сопровождается фазовым переходом типа порядок-порядок индуцируемым магнитным полем в метастабильное ФМ состояние (смотри рисунок 1.7(б)). При этом, данный переход является необратимым: выключение поля приводит  $\text{Ho}_3\text{Co}$  в новое метастабильное АФМ состояние и наблюдается большое остаточное магнитосопротивление ( $\sim -17 \%$ ). При намагничивании и размагничивании монокристаллического образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$  вдоль кристаллографического направления  $a$  было установлено



наличие слабой остаточной ферромагнитной компоненты ( $\sim 0.4 \mu_B$ ) и два индуцированных внешним магнитным полем магнитных фазовых перехода. Более того, по данным полевых зависимостей намагниченности, измеренных при температурах  $2.7 \text{ K} \leq T \leq 24 \text{ K}$  показано, что небольшая спонтанная намагниченность обнаруживается только в низкотемпературной фазе ниже  $T_t \sim 8 \text{ K}$ . Метамагнитные переходы вдоль оси  $a$  (смотри рисунок 1.7(с)) при критических полях  $\sim 2 \text{ Тл}$  и  $\sim 2.8 \text{ Тл}$  также сопровождаются магниторезистивным эффектом различной величины. Остаточное магнитосопротивление после полного цикла перемагничивания для этого направления поля достаточно мало ( $\sim 1.5 \%$ ). Гигантский магниторезистивный эффект  $-30 \%$  при индуцированных внешним магнитным полем фазовых переходах из АФМ состояния в индуцированное ФМ состояние, наблюдаемый в  $\text{Ho}_3\text{Co}$ , связывают с эффектом магнитной суперзоны, проявляющимся в появлении щели в спектре электронных состояний на границе магнитной суперзоны Бриллюэна [74-77]. Наличие необратимых метамагнитных фазовых переходов с низкими значениями критических полей переходов позволяют сделать вывод, что несмотря на сильную магнитокристаллическую анизотропию для соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  существуют несколько магнитных структур с близкими значениями свободной энергии.

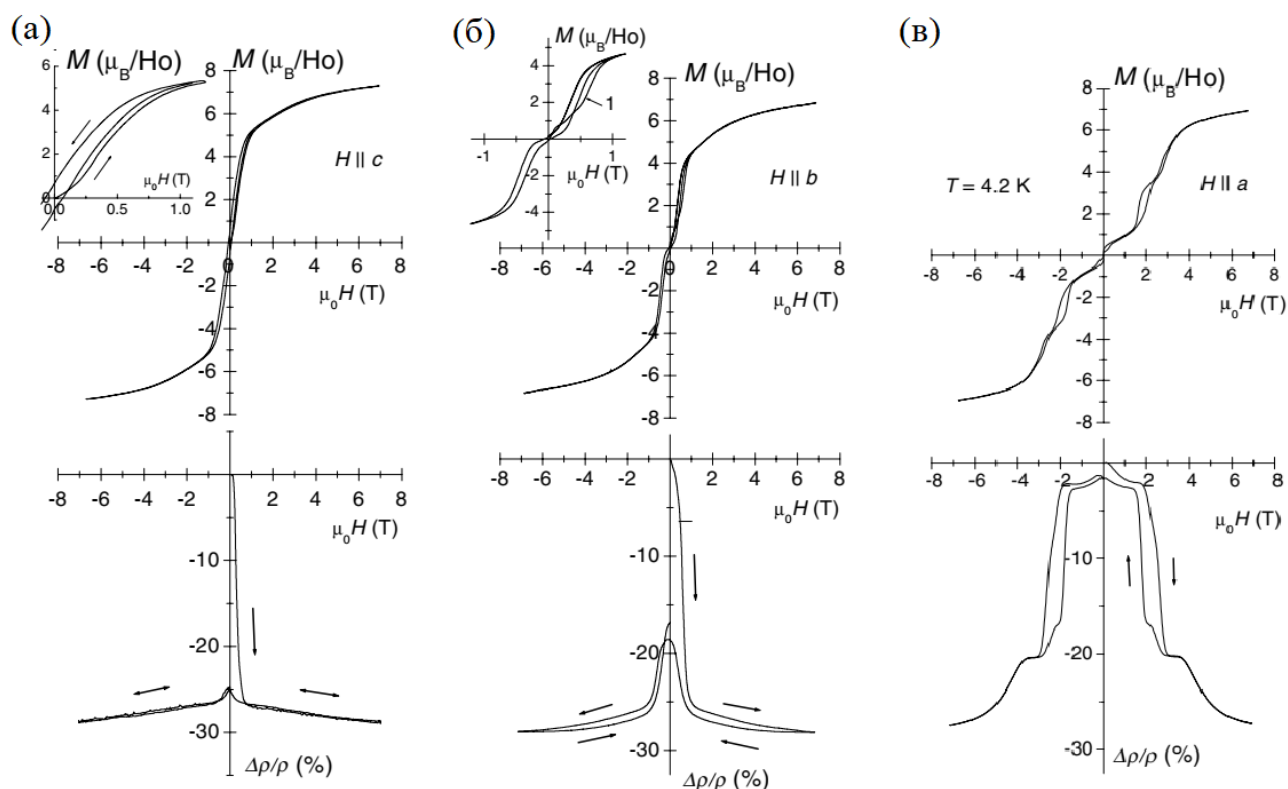


Рисунок 1.7 – Полевые зависимости намагниченности и продольного магнитосопротивления соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$ , измеренные при температуре  $T = 4.2 \text{ K}$  вдоль кристаллографических  $c$ -оси (а),  $b$ -оси (б) и  $a$ -оси (в) На вставке представлены низкополевые зависимости намагниченности [21]

Было сделано предположение, что наличие небольшой спонтанной намагниченности (рисунок 1.8), наблюдаемое при намагничивании и последующем размагничивании вдоль кристаллографического направления  $a$  монокристалла  $\text{Ho}_3\text{Co}$  при температурах ниже  $T_t = 8$  К обусловлено раскомпенсацией сложной антиферромагнитной магнитной структуры, но механизм появления раскомпенсации неизвестен [21]. В работе [78] было проведено измерение изотермических кривых намагничивания поликристаллического соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$ . Так, положительный наклон графиков Арротта при температурах ниже  $T_N$  указывает на индуцированный полем фазовый переход АФМ-ФМ первого рода. Так же, для соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  обнаружен прямой магнитокалорический эффект  $-\Delta S_M(T)_{\text{5Тл}} = 14.5$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$  с хладоемкостью  $RC = 440$  Дж/кг. Высокое значение охлаждающей мощности авторы работы [78] связывают с комбинированным вкладом спин-переориентационного перехода при приложении магнитного поля и перехода типа порядок-беспорядок при температуре Нееля.

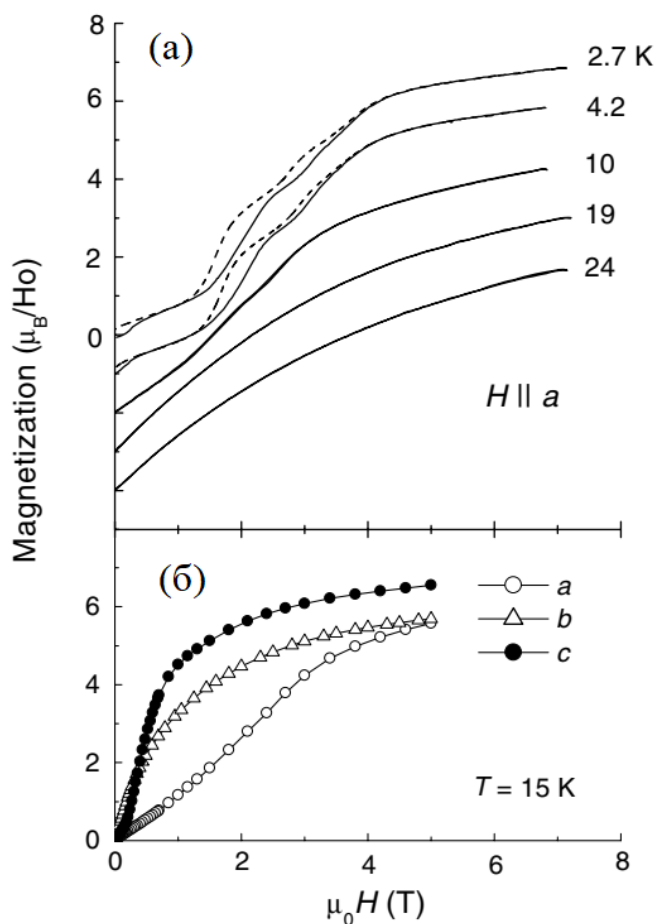


Рисунок 1.8 – (а) Полевые зависимости намагниченности  $\text{Ho}_3\text{Co}$ , измеренные вдоль оси  $a$  при различных температурах, и (б) полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  при  $T = 15$  К [21]

Как уже отмечалось выше, нейтронографическое исследование магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  ранее проводилось в работе [10]. Согласно данным нейтронографии на поликристаллическом и монокристаллическом образце, ниже температуры Нееля  $T_N = 22$  К в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  формируется АФМ модулированная структура, описываемая двумя волновыми векторами: соизмеримым с кристаллохимической ячейкой вектором  $\mathbf{k}_C = (0\ 0\ 0)$  и несоизмеримым волновым вектором  $\mathbf{k}_{IC} = (\mu\ 0\ 0)$ , где  $\mu \sim 0.15$ . При температуре  $T = 1.5$  К были обнаружены Брэгговские пики, индексируемые более высокими гармониками  $2\mathbf{k}_{IC}$  и  $3\mathbf{k}_{IC}$  (рисунок 1.9). Тем не менее, авторам работы [10] не удалось получить количественное описание сложной несоизмеримой магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  ни при высоких температурах чуть ниже температуры Нееля  $T_N = 22$  К, ни при температурах ниже точки перехода при  $T_t = 8$  К. Без установления корректной модели магнитной структуры невозможно достоверно установить механизм появления небольшой спонтанной намагниченности, наблюдаемой в антиферромагнетике  $\text{Ho}_3\text{Co}$  при намагничивании и последующем размагничивании монокристалла вдоль кристаллографического направления  $a$ .

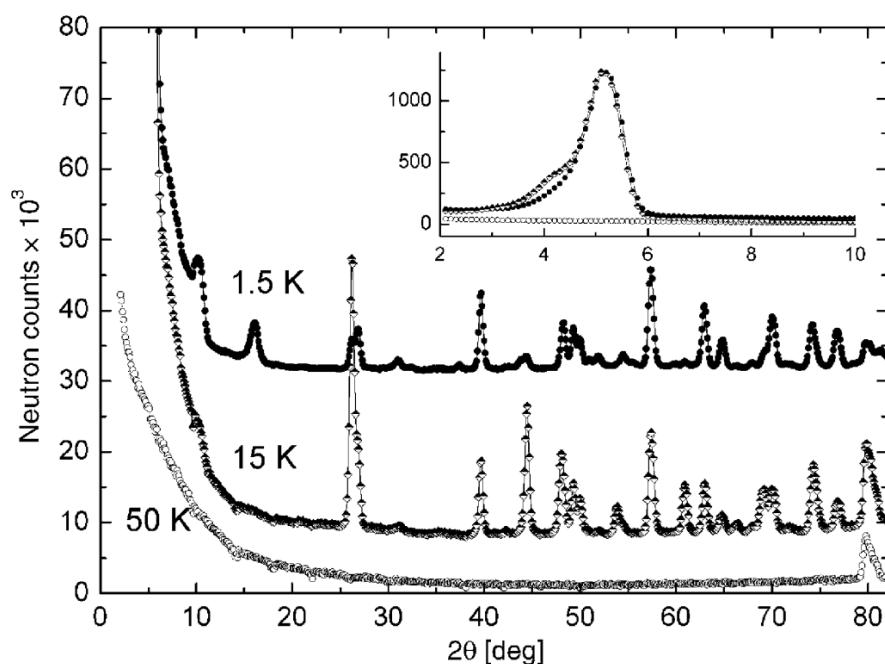


Рисунок 1.9 – Порошковые нейтронограммы, измеренные на монохроматичном пучке нейтронов с длиной волны  $\lambda = 4.20$  Å при температурах 50 К, 15 К и 1.5 К. На вставке показан первый несоизмеримый пик нулевого сателлита [10]

## 1.5 Кристаллическая структура и физические свойства соединений $R_7Rh_3$

### 1.5.1 Кристаллическая структура соединений $R_7T_3$

Бинарные редкоземельные интерметаллиды с переходными металлами  $T = Ir, Ni, Pd, Pt$  образуют фазу  $R_7T_3$  только с легкими редкоземельными ионами ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ), а также с  $Gd$  [79]. Тем не менее, соединения  $R_7Rh_3$  образуются почти со всем рядом лантаноидов, за исключением тулия и иттербия [79]. На рисунке 1.10 представлена фазовая диаграмма ряда  $Ho-Rh$ , из которой видно, что бинарные интерметаллиды  $Ho_7Rh_3$  образуются путём конгруэнтной кристаллизации. Соединение  $Ho_7Rh_3$  обладает высоким, но не максимальным содержанием редкоземельного элемента, уступая фазе  $Ho_3Rh$ . Как и для соединений типа  $R_3T$ , здесь практически отсутствует область гомогенности, что затрудняет получение однофазных образцов. Из литературы известно, что интерметаллические соединения семейства  $R_7T_3$  кристаллизуются в нецентросимметричную гексагональную кристаллическую структуру типа  $Th_7Fe_3$ , описываемую пространственной группой  $P6_3mc$  [79]. В элементарной ячейке соединения  $R_7T_3$  14 атомов редкой земли занимают три неэквивалентные позиции: 2 атома редкой земли занимают частную позицию  $2b$  (позиция  $Ho1$  на рисунке 1.11); 12 атомов редкой земли занимают две частные позиции  $6c$  (позиция  $Ho2$  и  $Ho3$  на рисунке 1.11). Атом переходного металла занимает ещё одну частную позицию  $6c$ . Подобно кристаллической структуре соединений  $R_3T$  кристаллическую структуру семейства  $R_7T_3$  можно представить в виде тригональных призм, в вершинах которых находятся редкоземельные атомы, а атомы переходного металла заключены внутри призм. Такая кристаллическая структура обеспечивает большое расстояние между атомами переходных металлов и их изоляцию внутри треугольных призм. Коэффициент связи для семейства соединений  $R_7T_3$  равен  $КС = 18/7$  и также свидетельствует о хорошей изоляции одиночных атомов переходного металла внутри тригональных призм на основе редкоземельных атомов [63]. Тем не менее, степень изоляции атомов переходного металла в соединениях  $R_7T_3$  слабее, чем в соединениях  $R_3T$ , где коэффициент связи имеет минимальное значение  $КС = 2$ .

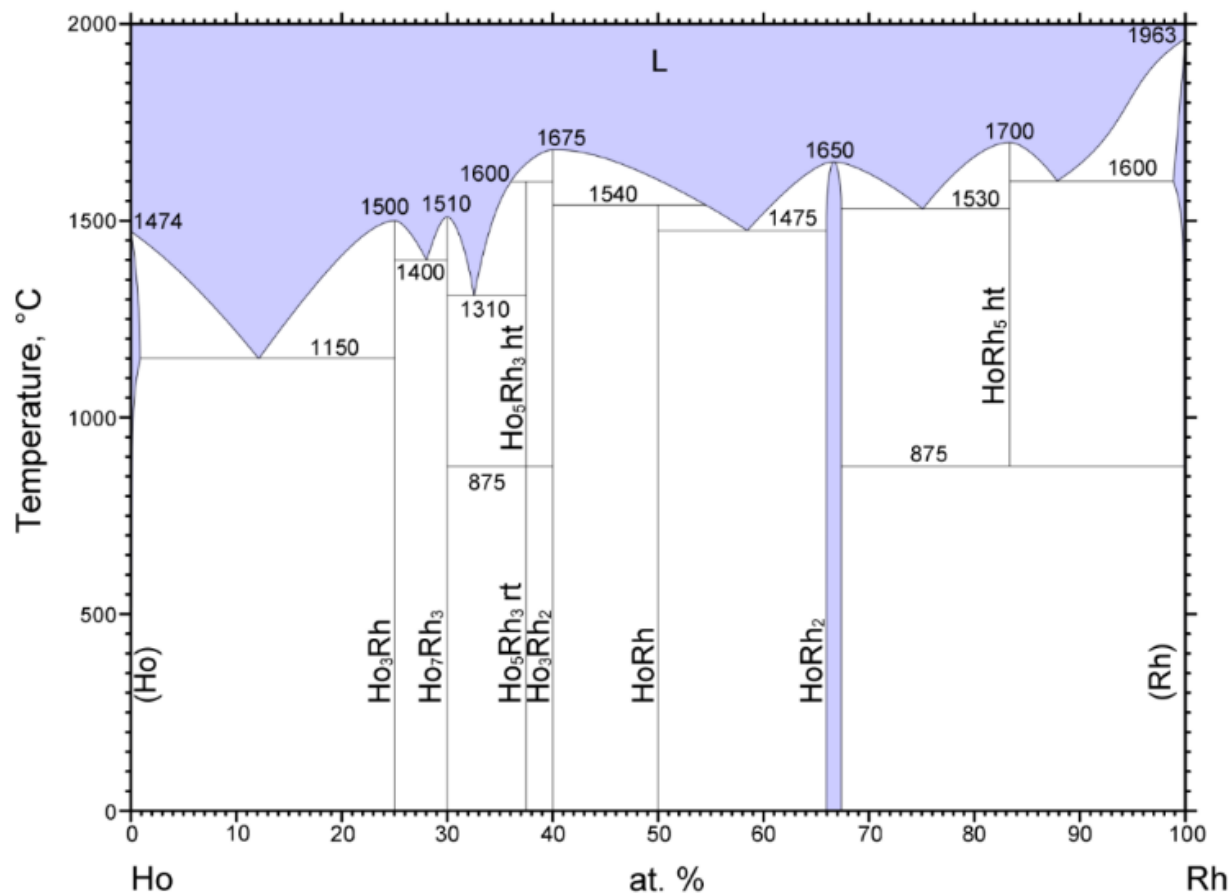


Рисунок 1.10 – Фазовая диаграмма бинарной системы Ho-Rh [60]

В таблице 1.1 приведены параметры кристаллической структуры для ряда соединений  $R_7T_3$ . Из таблицы видно, что с ростом порядкового номера редкоземельного элемента параметры решетки уменьшаются вследствие эффекта лантаноидного сжатия.

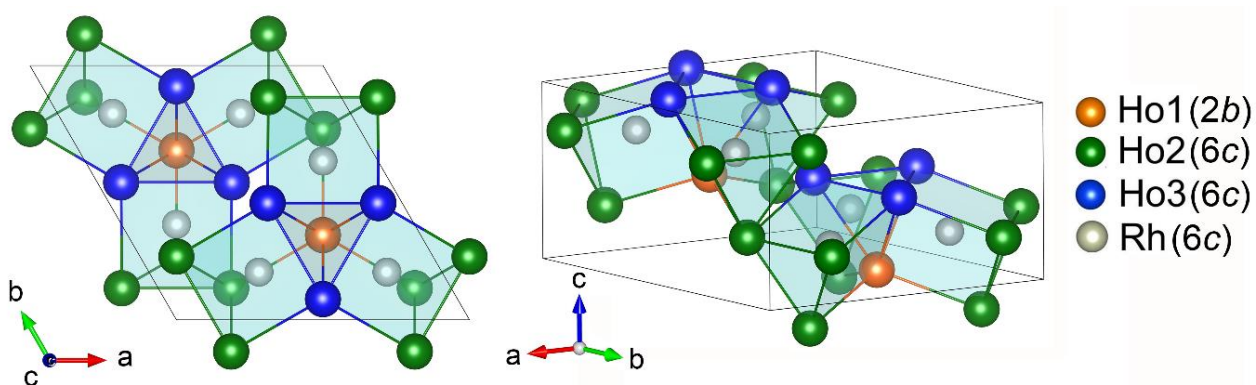


Рисунок 1.11 – Визуализация гексагональной кристаллической структуры соединений  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$

Таблица 1.1 – Параметры кристаллической структуры соединений  $R_7T_3$ [79]

Соединение	Тип структуры	Параметры ячейки (Å)			Объем элементарной ячейки (Å <sup>3</sup> )
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	
La <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	10.192	6.498	0.638	584.5
Ce <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	10.023	6.376	0.636	554.7
Pr <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	10.012	6.346	0.634	550.9
Nd <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	9.977	6.310	0.632	543.9
Sm <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	9.893	6.245	0.631	529.3
Gd <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	9.854	6.178	0.627	519.6
Tb <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	9.789	6.158	0.629	511.1
Dy <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	9.749	6.107	0.626	502.7
Ho <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	9.694	6.098	0.629	496.3
Er <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	9.659	6.063	0.628	489.9

### 1.5.2 Магнитная структура и магнитные свойства соединений $R_7Rh_3$

При обсуждении магнитных свойств семейства соединений  $R_7Rh_3$  нельзя не провести некоторых параллелей, общих для всех соединений с высоким содержанием редкоземельного элемента. Подобно соединениям типа  $R_3T$  в семействе соединений  $R_7Rh_3$  ионы переходного металла находятся на значительном удалении друг от друга и окружены  $R$  ионами. Кратчайшее расстояние между атомами Rh, находящимися в соседних треугольных призмах составляет  $r_{Rh-Rh} = 4.381 \text{ \AA}$ . Таким образом, большие расстояния между ближайшими атомами переходного металла обуславливают слабое перекрытие  $4d$  волновых функций, вследствие чего критерий Стонера для  $4d$ -зоны не выполняется. С другой стороны, кратчайшие расстояния между ионами редкой земли в системах  $R_7Rh_3$  составляют  $r_{Ho1-Ho3} = 3.485 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ho2-Ho2} = 3.341 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ho3-Ho3} = 3.617 \text{ \AA}$ , в то время как в чистом металлическом Ho кратчайшие расстояния между ионами  $r_{Ho-Ho} = 3.486 \text{ \AA}$ . Указанные особенности кристаллической структуры бинарных интерметаллидов  $R_7Rh_3$  приводят к тому, что атомы Rh и других переходных металлов в структуре  $R_7T_3$  не обладают магнитным моментом [65-67]. Модель косвенного обменного взаимодействия И. Кэмпбелла [32] предполагает, что внутриатомный  $4f$ - $5d$ -обмен с последующей межатомной  $5d$ - $5d$ -гибридизацией между соседними атомами  $R$  приводят к механизму косвенного обменного взаимодействия вида  $4f$ - $5d$ - $5d$ - $4f$ , который хорошо известен для чистых редкоземельных металлов. Тем не менее, в бинарных редкоземельных интерметаллидах типа  $R_nT_m$  гибридная  $5d$ - $3d(4d)$  электронов и, влияние  $4f$ -оболочки редкоземельного иона на  $3d(4d)$ -оболочку иона переходного металла оказывается существенным. Поэтому подсистема коллективизированных  $d$ -электронов участвует в обменных взаимодействиях и оказывает сильное влияние на магнитные свойства этих соединений. Таким образом, в бинарных редкоземельных интерметаллидах типа  $R_nT_m$  существует альтернативный механизм обменного взаимодействия  $4f$ - $5d$ - $3d(4d)$ - $5d$ - $4f$ , что приводит к конкуренции двух типов косвенных обменных взаимодействий. Конкуренция косвенных обменных взаимодействий и эффект кристаллического поля приводят к реализации сложных несоизмеримых магнитных структур и сложных магнитных фазовых диаграмм в большинстве соединений  $R_7T_3$ .

Макроскопическим свойствам соединений  $R_7Rh_3$  было уделено значительное внимание [23, 24, 80-87]. В частности, было показано, что большинство соединений семейства  $R_7Rh_3$  демонстрируют переход в антиферромагнитное состояние при охлаждении ниже температуры Нееля [22, 88]. Дальнейшее охлаждение чаще всего вызывает серии спин-реоритационных переходов, отражающих сложный характер магнитной фазовой диаграммы соединений семейства  $R_7Rh_3$ . Вместе с тем

показано, что электрические свойства редкоземельных интерметаллидов  $R_7Rh_3$  демонстрируют аномальное поведение с неметаллическим ходом температурной зависимости электросопротивления в широком интервале температур ниже и выше температуры Нееля (смотри рисунок 1.12) [22, 88].

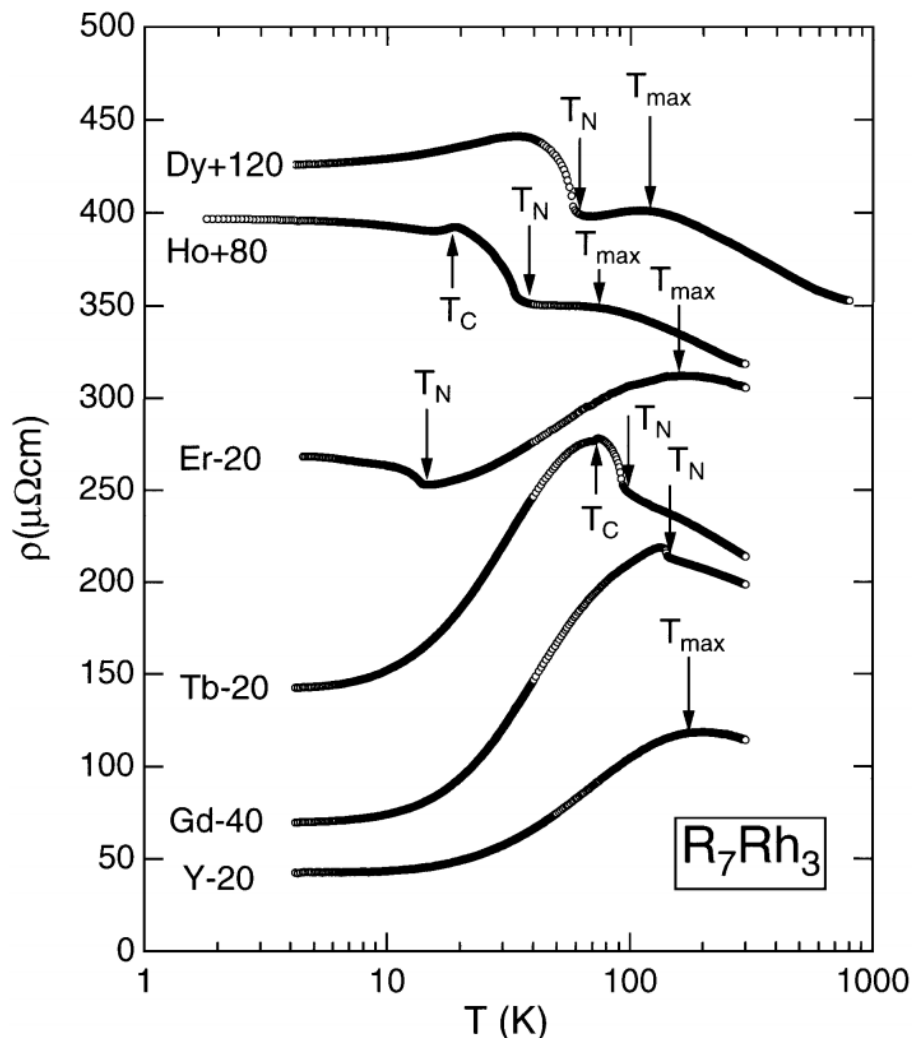


Рисунок 1.12 – Температурные зависимости удельного электросопротивления соединений  $R_7Rh_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$  и  $\text{Y}$ ) [22]

Это открытие спровоцировало интенсивную дискуссию в литературе о природе аномального поведения электросопротивления в соединениях семейства  $R_7Rh_3$ . В частности, были высказаны гипотезы о полуметаллическом характере перекрытия зоны проводимости и валентной зоны и возникновении щели в электронном спектре при лантаноидном сжатии в соединениях семейства  $R_7Rh_3$  [22] и таинственном эффекте магнитной природы [89]. Комплексные магнитные измерения и измерения электрических свойств на монокристаллах в полях до 10 Тл позволили предположить в  $R_7Rh_3$  существование кластеров с ближним



антиферромагнитным порядком в широком интервале температур выше температуры Нееля (смотри рисунок 1.13) [23, 82].

Несмотря на столь пристальное внимание к макроскопическим свойствам соединений  $R_7T_3$  к настоящему моменту в литературе имеются мало данных о состоянии магнитной подсистемы данных соединений на микроуровне. В частности, есть несколько нейтрон-дифракционных работ, в которых проведено исследование эффектов магнитного упорядочения в терминах температурных зависимостей волновых векторов магнитной структуры [90-92]. Кроме того, есть несколько работ, где сделана попытка провести количественное описание магнитной структуры соединений  $R_7T_3$  при помощи подхода представленного анализа [93-95]. Так, например, в работе [93] исследуется сложная несоизмеримая магнитная структура соединения  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$ . Показано, что при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_{N1}$  в  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  реализуется несоизмеримая магнитная структура с волновым вектором  $\mathbf{k}_{IC} = (0\ 0\ \mu)$ , а при дальнейшем охлаждении ниже  $T_{N2}$  возникают дополнительные пики, индексируемые волновым вектором

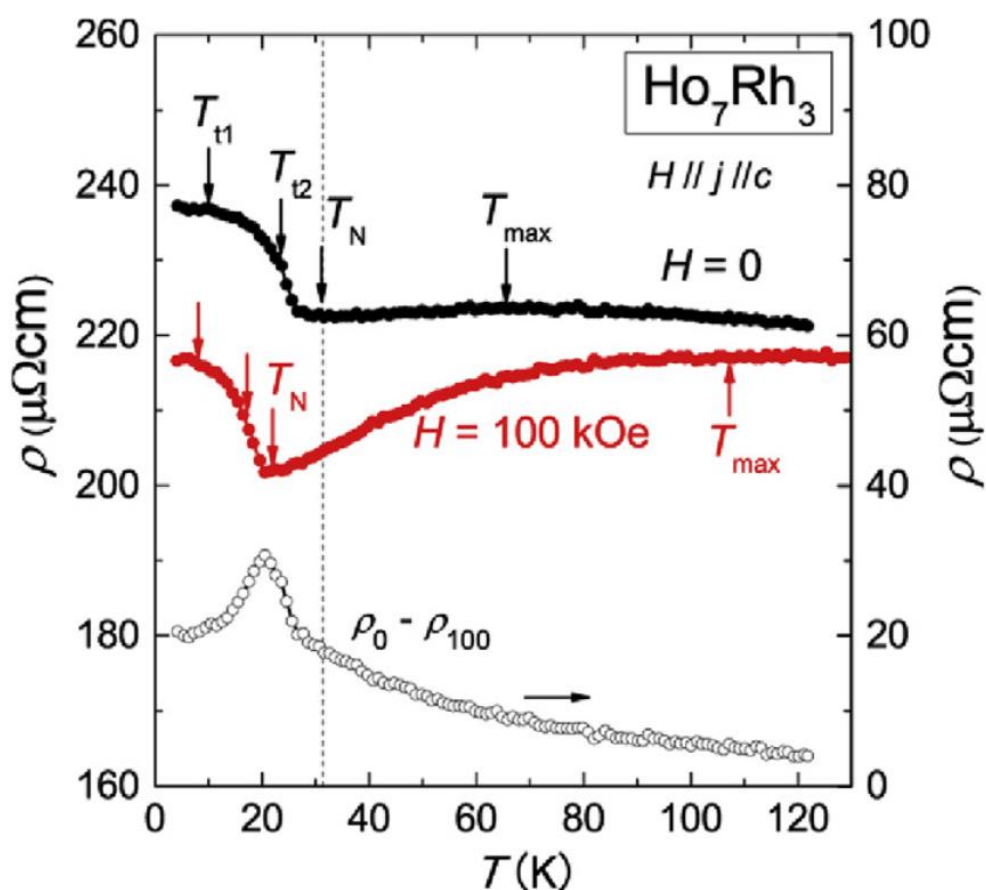


Рисунок 1.13 – Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  измеренное вдоль  $c$ -оси кристалла при нулевом и внешнем магнитном поле 100 кЭ, приложенном вдоль направления  $c$ -оси. Разностная кривая удельного электросопротивления [82]

$\mathbf{k}_C = (0 \ 0 \ \frac{1}{4})$ . Установлено, что высокотемпературная магнитная структура описывается моделью волны спиновой плотности, чьи трансформационные свойства определяются следующей комбинацией неприводимых представлений: два одномерных неприводимых представления  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  определяют компоненту магнитной структуры вдоль кристаллографической оси  $c$  гексагональной элементарной ячейки, и еще два двумерных неприводимых представления  $\Delta_5$  и  $\Delta_6$  определяют компоненту магнитной структуры в базисной плоскости. Два неприводимых представления  $\Delta_5$  и  $\Delta_6$  комбинировались при уточнении модели магнитной структуры для описания магнитных Брэгговских пиков типа  $(0 \ 0 \ l \pm \mu)$  с  $l$  четными и нечетными, соответственно. В другой работе [94] установлено, что в соединении  $\text{Nd}_7\text{Rh}_3$  при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_{N1}$  реализуется несоизмеримая магнитная структура типа поперечная спиновая волна, описываемая волновым вектором  $\mathbf{k}_{IC} = (0 \ 0 \ \mu)$  (смотри рисунок 1.14(а)). При дальнейшем охлаждении ниже температуры  $T_{N2}$  образец переходит в смешанное двухфазное состояние, где помимо спиновой волны присутствует соизмеримая фаза с волновым вектором  $\mathbf{k}_C = 0$  (смотри рисунок 1.14(б)). Вновь для количественного описания конфигурации магнитных моментов в базисной плоскости применялся представленческий подход и параметризация магнитной структуры базисными векторами двумерных неприводимых представлений  $\Delta_5$  и  $\Delta_6$ . Наконец, в третьей работе [95] методами нейтронной и синхротронной дифракции исследовались магнитные и структурные свойства соединения  $\text{Nd}_7\text{Pd}_3$ . Было установлено, что в  $\text{Nd}_7\text{Pd}_3$  при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N$  реализуется несоизмеримая магнитная структура типа поперечная спиновая волна, описываемая волновым вектором  $\mathbf{k}_{IC} = (0 \ 0 \ \mu)$  (смотри рисунок 1.15(а)). При дальнейшем охлаждении ниже  $T_C$  наблюдается магнитный фазовый переход из несоизмеримой антиферромагнитной фазы в ферромагнитную фазу, который сопровождается понижением симметрии кристаллической структуры  $R\bar{3}m \rightarrow Cmc2_1$  (смотри рисунок 1.15(б)). Вновь для количественного описания конфигурации магнитных моментов в базисной плоскости применялся представленческий подход и параметризация магнитной структуры базисными векторами двумерных неприводимых представлений  $\Delta_5$  и  $\Delta_6$ . Магнитная структура соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  изучалась Т. Тсутоака и соавторами в работах [23, 24] при помощи магнитных измерений и нейтронографического эксперимента на порошке и монокристаллах. Было показано, что соединение  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  имеет сложную магнитную фазовую диаграмму и демонстрирует набор последовательных магнитных фазовых переходов при  $T_N = 32 \text{ К}$ ,  $T_{t2} = 23.5 \text{ К}$  и  $T_{t1} = 9 \text{ К}$ .

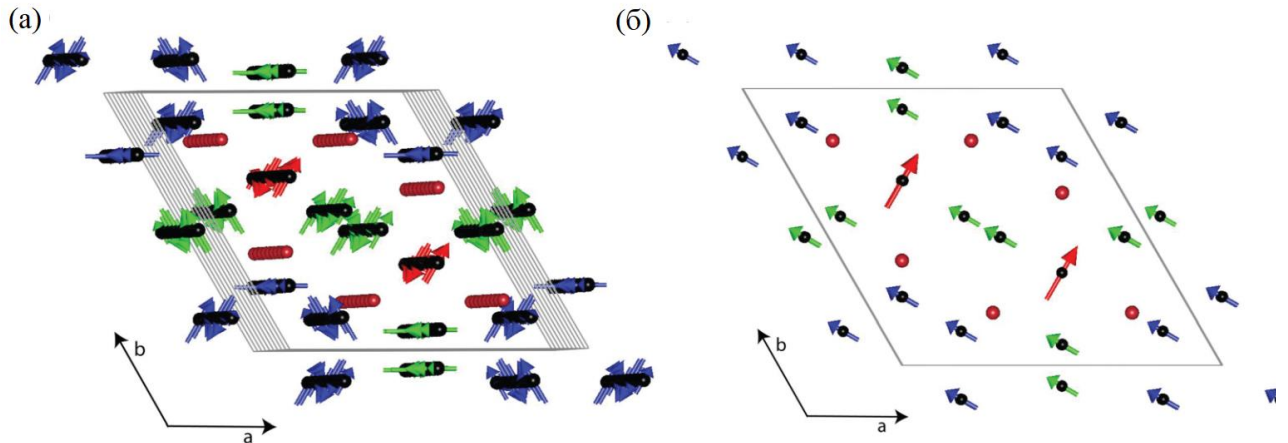


Рисунок 1.14 – Визуализация магнитной структуры  $\text{Nd}_7\text{Rh}_3$  (а) антиферромагнитной фазы типа поперечная спиновая волна и (б) ферромагнитной фазы. Красными и синими стрелками представлены магнитные моменты для частных позиций атомов  $\text{Nd } 2b$  и  $6c$ , соответственно [94]

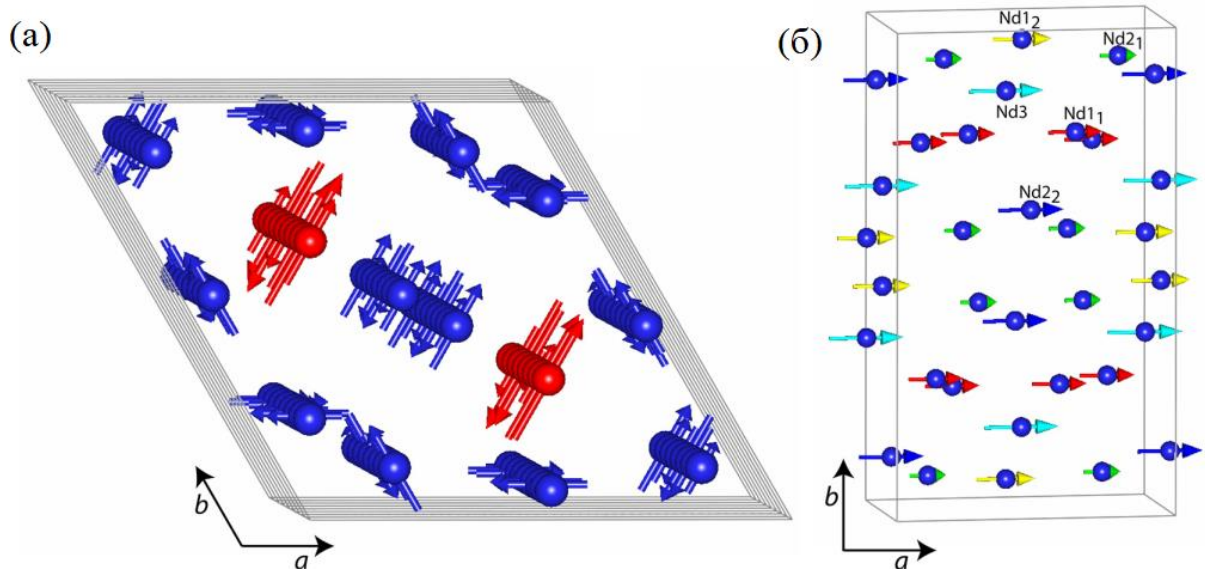


Рисунок 1.15 – Визуализация магнитной структуры  $\text{Nd}_7\text{Pd}_3$  (а) антиферромагнитной фазы типа поперечная спиновая волна пространственной группы  $P6_3mc$ . Красными и синими стрелками представлены магнитные моменты для частных позиций атомов  $\text{Nd } 2b$  и  $6c$ , соответственно. (б) Визуализация ферромагнитной магнитной структуры с пространственной группой  $Cmc2_1$  [95]

В частности, при температуре ниже  $T_N = 32$  К в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  реализуется несоизмеримая с кристаллохимической ячейкой фаза, описываемая волновым вектором  $\mathbf{k}_{IC} = (0 \ 0 \ \mu)$  с  $\mu = 0.38$ . Эта фаза сохраняется вплоть до самых низких

температур 1.5 К. Тем не менее, количественный анализ магнитной структуры в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  проведен не был.

Отметим, что двумерный характер неприводимых представлений  $\Delta_5$  и  $\Delta_6$  привлекаемых для описания магнитных структур соединений  $R_7\text{Rh}_3$  указывает на перспективность использования формализма магнитных суперпространственных групп для анализа и ревизии возможных конфигураций магнитного упорядочения в данных соединениях. Более того, формализм магнитных суперпространственных групп является удобным инструментом для анализа магнитных и структурных степеней свободы в системах, где магнитная подсистема является триггером структурных превращений [50]. Таким образом, перспективным видится проведение нейтрон-дифракционного исследования магнитной фазовой диаграммы одного из членов семейства  $R_7\text{Rh}_3$  и последующее использование формализма магнитных суперпространственных групп для описания несоизмеримых фаз и возможных структурных превращений. Еще одна задача, которую может решить нейтрон-дифракционный эксперимент – диагностика кластеров с ближним антиферромагнитным порядком при температурах выше температуры Нееля, чье существование было предположено на основании косвенных данных магнитных измерений на монокристаллах [82, 83].

## 1.6 Кристаллическая структура и физические свойства соединений $R_5Pd_2$

### 1.6.1 Кристаллическая структура соединений $R_5Pd_2$

На рисунке 1.16 приведены фазовые диаграммы для бинарных редкоземельных интерметаллидов ряда Er-Pd и ряда Ho-Pd [60]. Из рисунка видно, что соединения типа  $R_5Pd_2$  обладают максимальным содержанием редкоземельного элемента в ряду  $R$ -Pd. Структурная фаза типа  $R_5Pd_2$  образуется только с тяжелыми редкоземельными элементами  $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$  путем конгруэнтной ( $R = Tb, Dy, Er$ ) или неконгруэнтной ( $R = Ho$ ) кристаллизации. Интерметаллические соединения типа  $R_5Pd_2$  являются нестехиометрическими соединениями и образуют твердые растворы вида  $R_{5+x}Pd_2$  с гранцентрированной кубической структурой типа  $Dy_5Pd_2$  (пространственная группа  $Fd-3m$ ) в области концентраций  $-0.3 < x < 0.4$  [96, 97].

Элементарная ячейка соединения  $R_5Pd_2$  состоит из 48 атомов редкоземельного металла, полностью занимающих частную позицию  $48f$ , 16 атомов редкой земли, занимающих позицию  $32e$  с фактором заселенности 50% и 4 атомов редкой земли, статистически перемешанных с 28 атомами палладия, занимающими ещё одну позицию  $32e$  с фактором заселенности 100%. Структура интерметаллидов типа  $R_5Pd_2$  похожа на структуру соединений переходных металлов типа  $Ti_2Ni$ , которая также описывается пространственной группой  $Fd-3m$ , но с тремя частными позициями  $48f$ ,  $16c$  и  $32e$  полностью заполненными атомами  $Ti$  и  $Ni$ . В случае соединений типа  $R_5Pd_2$  частная позиция  $32e$  по всей видимости, образована в результате расщепления частной позиции  $16c$  с координатами  $(0\ 0\ 0)$  на две позиции  $(x\ x\ x)$  и  $(-x\ -x\ -x)$  с малым значением  $x$  и поэтому заселена атомами редкоземельного металла на 50%. Таким образом, элементарные ячейки соединений типа  $R_5Pd_2$  и  $Ti_2Ni$  содержат 96 атомов, но в структурном типе  $Ti_2Ni$  атомы полностью упорядочены по позициям, а в редкоземельном интерметаллиде  $R_5Pd_2$  статистическая заселенность  $32e$  позиций приводит к структурному беспорядку и становится причиной нестехиометричности соединения [96]. На рисунке 1.17 представлена кристаллическая структура соединений типа  $R_5Pd_2$  в виде двух взаимопроникающих и непересекающихся подрешеток: подрешетка октаэдров  $R_6$  (рисунок 1.17(а)) с общими вершинами образованными атомами  $R$  в частной позиции  $48f$ ; подрешетка октаэдров  $RPd_6$  (рисунок 1.17(б)) с общими ребрами, образованных атомами  $R$  и  $Pd$ , занимающими две неэквивалентные позиции  $32e$ .

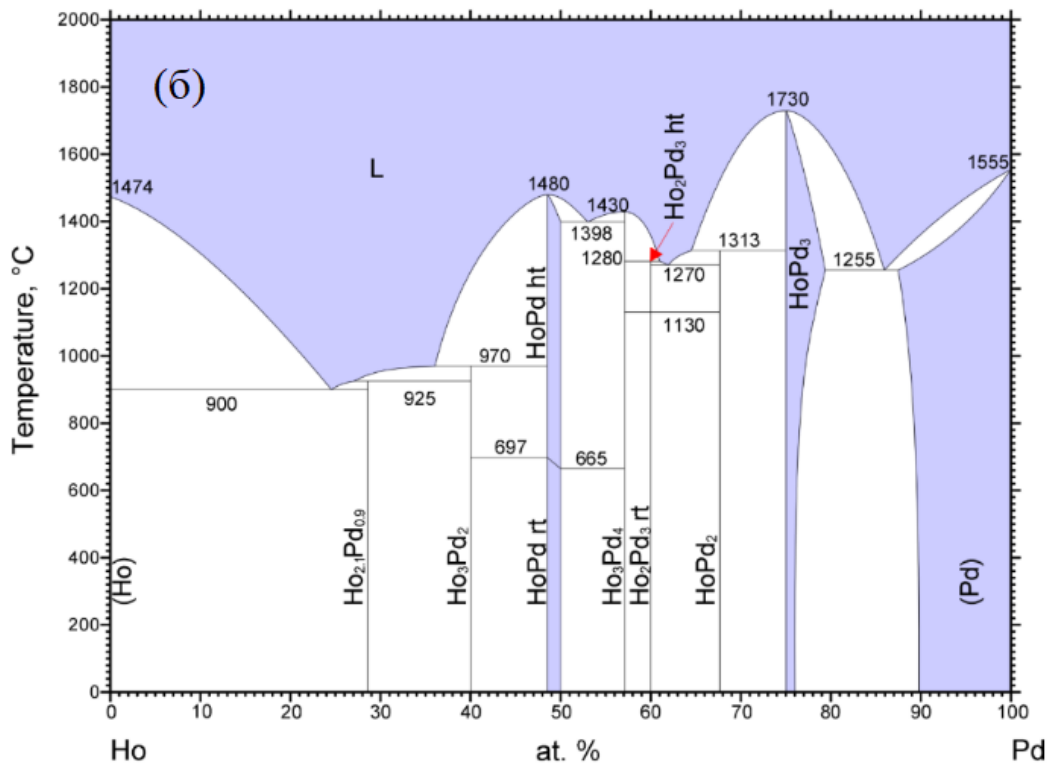
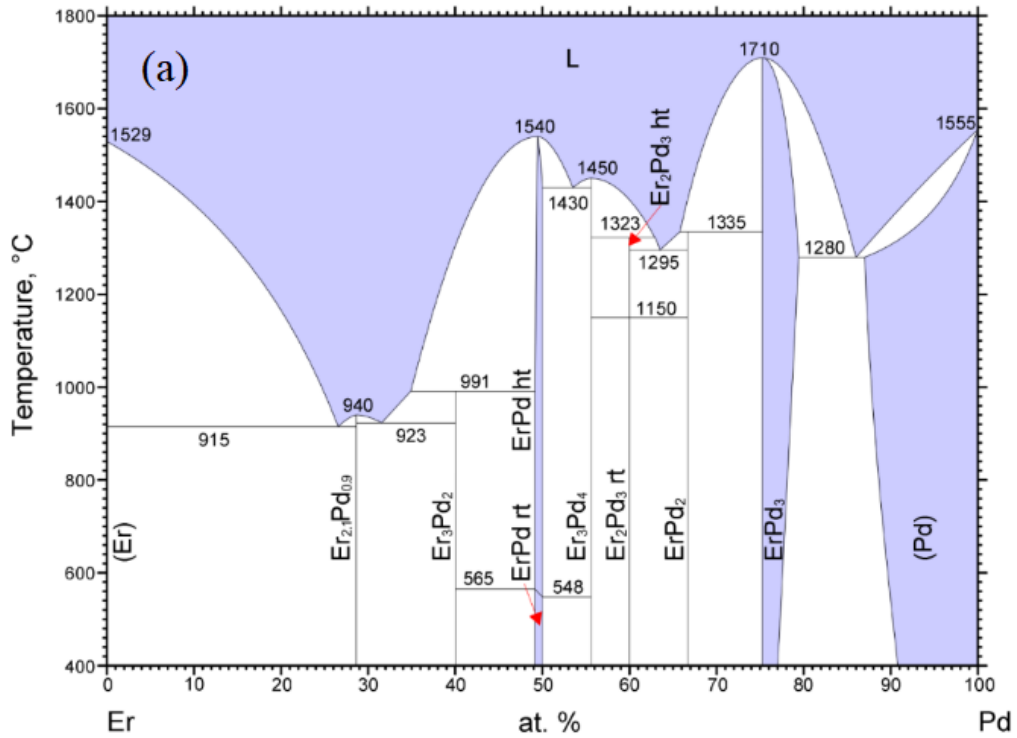


Рисунок 1.16 – Фазовые диаграммы бинарных систем (а) Er-Pd и (б) Ho-Pd [60]

Ревизия кристаллической структуры соединений типа  $R_{5+x}Pd_2$  с  $R = Er$  была проведена в работе [98] при помощи рентгеновской дифракции на монокристалле.

В данной работе используется альтернативная запись химической формулы вида  $\text{Er}_{2+x}\text{Pd}_{1-x}$  ( $x = 0.11$ ). Авторами получено экспериментальное подтверждение правильности существующей модели кристаллической структуры. Кроме того, было показано, что элементарная ячейка редкоземельного интерметаллида  $\text{Er}_{2+x}\text{Pd}_{1-x}$  может быть описана, используя аппарат полиикосаэдрических кластеров типа  $\gamma$ -латуни вида  $\{\text{Pd}_4\text{Er}_{22}\}$  (смотри рисунок 1.17 (в) и (г)). Таким образом, соединения  $R_5\text{Pd}_2$  относятся к группе сложных интерметаллических сплавов, обладающих кластеризацией по типу  $\gamma$ -латуни, для которых характерно большие элементарные ячейки с большим количеством атомов. Для того, чтобы избежать путаницы с маркировкой в дальнейшем мы будем обозначать интерметаллические соединения, объединённые общими свойствами симметрии структурного типа  $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$ , как  $R_5\text{Pd}_2$ .

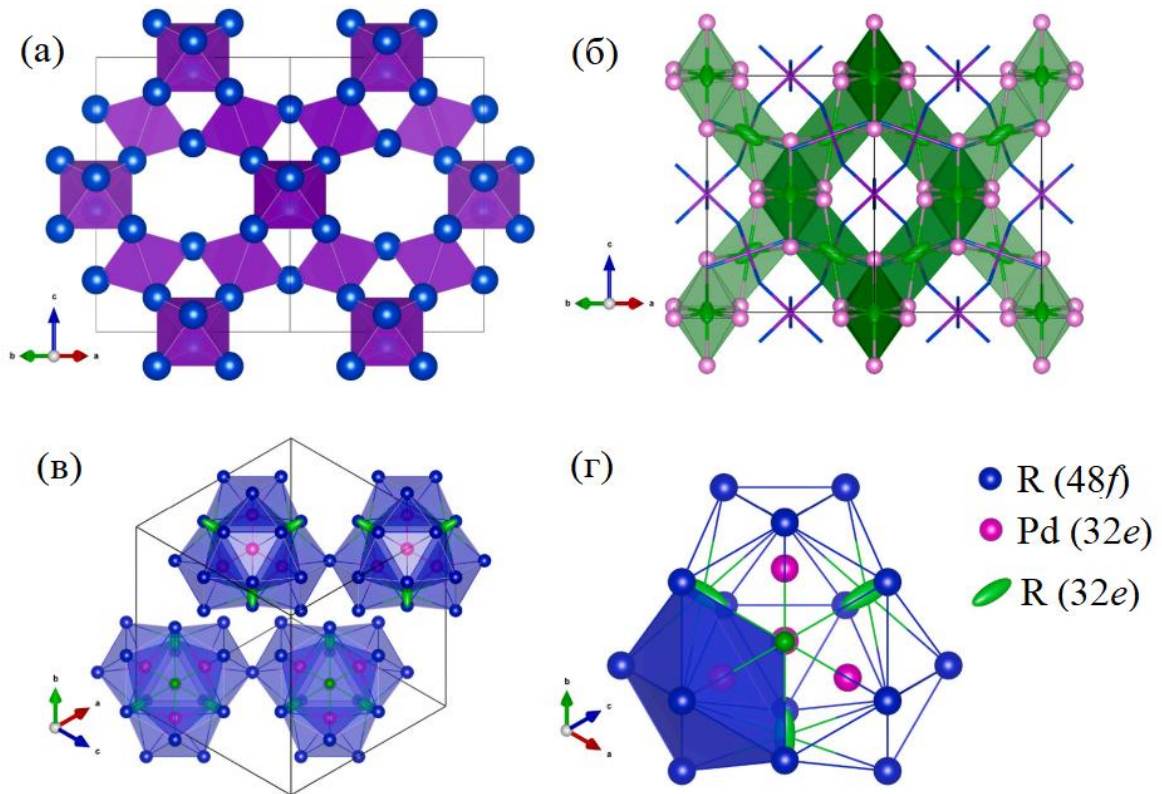


Рисунок 1.17 – (а) Подрешетка из октаэдров  $R_6$ , образованных атомами  $R$  занимающими позицию  $48f$  в вершинах. (б) Подрешетка из октаэдров  $\text{RPd}_6$ , образованные атомами  $R$  и  $\text{Pd}$ , занимающими две неэквивалентные позиции  $32e$ . (в) Визуализация кристаллической структуры  $R_5\text{Pd}_2$  в виде полиикосаэдрических кластеров  $\{\text{Pd}_4R_{22}\}$ . (г) Визуализация полиикосаэдрического кластера  $\{\text{Pd}_4R_{22}\}$  типа  $\gamma$ -латуни [98]

В таблице 1.2 представлены параметры элементарной ячейки серии  $R_5\text{Pd}_2$  при комнатной температуре [96]. Из таблицы видно, что с ростом порядкового номера

редкоземельного элемента  $R$  параметр элементарной ячейки уменьшается. Данное явление объясняется проявлением эффекта лантаноидного сжатия.

Таблица 1.2 – Параметры кристаллической структуры соединений  $R_5Pd_2$  [96]

Соединение	Тип структуры	Параметры ячейки (Å)	Объем элементарной ячейки (Å <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup> )
		$a = b = c$	
Tb <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	Dy <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	13.607 Å	2.519
Dy <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	Dy <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	13.529 Å	2.476
Ho <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	Dy <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	13.450 Å	2.433
Er <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	Dy <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	13.368 Å	2.388
Tm <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	Dy <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	13.290 Å	2.347
Lu <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	Dy <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	13.241 Å	2.321
Y <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	Dy <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	13.625 Å	2.529



## 1.6.2 Магнитные свойства соединений $R_5Pd_2$

Как и для соединений типа  $R_3T$ , в семействе соединений  $R_5Pd_2$  атомами переходного металла находятся на значительном удалении друг от друга и окружены  $R$  ионами. Кратчайшее расстояние между атомами Pd внутри одного полиикосаэдра  $\{Pd_4Er_{22}\}$  составляет  $r_{Pd-Pd} = 3.640 \text{ \AA}$ . Кратчайшее расстояние между атомами Pd изолированными в соседних полиикосаэдрах  $\{Pd_4Er_{22}\}$  составляет  $r_{Pd-Pd} = 4.7947 \text{ \AA}$ . Таким образом, большие расстояния между ближайшими атомами переходного металла обуславливают слабое перекрытие  $3d(4d)$  волновых функций, вследствие чего критерий Стонера для  $d$ -зоны не выполняется. Указанные особенности кристаллической структуры бинарных интерметаллидов  $R_5Pd_2$  приводят к тому, что атомы Pd не обладают упорядоченным магнитным моментом [65-67]. Так как, в бинарных редкоземельных интерметаллидах типа  $R_nT_m$  существует альтернативный механизм обменного взаимодействия  $4f-5d-3d(4d)-5d-4f$ , это приводит к конкуренции двух типов косвенных обменных взаимодействий. Конкуренция обменов и беспорядок в кристаллической структуре соединений  $R_5Pd_2$  подавляют дальний магнитный порядок и приводят к возникновению корреляций ближнего антиферромагнитного порядка, сохраняющихся в широком интервале температур [25, 26, 99, 100]. Основные магнитные характеристики соединений  $R_5Pd_2$  приведены в таблице 1.3. Далее будут представлены краткие сведения о магнитных свойствах соединений  $R_5Pd_2$ .

По данным исследований [25, 26, 100] при охлаждении в системах  $R_5Pd_2$  реализуется эффект стекольного замерзания системы антиферромагнитных кластеров ниже характерных температур замерзания, проявляющихся в виде аномалий на температурных зависимостях AC и DC магнитной восприимчивости при температурах  $T_f = 60 \text{ K}$  для  $Tb_5Pd_2$ ,  $T_f = 27 \text{ K}$  для  $Ho_5Pd_2$ ,  $T_f = 38 \text{ K}$  для  $Dy_5Pd_2$  и  $T_f = 17.2 \text{ K}$  для  $Er_5Pd_2$ . Для примера на рисунке 1.18 представлены температурные зависимости магнитной AC и DC восприимчивости соединений  $Ho_5Pd_2$  и  $Tb_5Pd_2$ .

Таблица 1.3 – Значения парамагнитных температур Кюри, температуры магнитного упорядочения, эффективного магнитного момента редкоземельного иона, полученные из расчётов для свободного иона  $R^{3+}$  и из измерений парамагнитной восприимчивости соединений  $R_5Pd_2$ .

Соединение	$\theta_p$ , К	$T_N/T_f$ , К	$f = \theta_p/T_f$	$\delta T_f$	$\mu_{эфф}^{эксп}, \mu_B$	$\mu_{эфф}^{теор}, \mu_B$
Tb <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	65.3[100]	63.5[100] 60[101]			10.63[100]	9.72
	84.1[25]	60[25]	1.4[25]	0.011[25]	10.1[25]	
Dy <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	39[100]	38[100] 40[101]			11.38[100]	10.63
	50[99]	38[99]	1.3[99]	0.017[99]	11.43[99]	
Ho <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	31[100]	22.5[100] 27[101]			11.48[100]	10.61
	34[102]	28[102]			11.54[102]	
	31.3[25]	27[25]	1.2[25]	0.008[25]	11.4[25]	
Er <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	17[100]	15[100] 18[101]			9.77[100]	9.59
	21[26]	17.2[26]	1.2[26]	0.02[26]	10.2[26]	
Tm <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	4.5[100]	7[100]			7.46[100]	7.57

Отклонение температурной зависимости обратной восприимчивости от закона Кюри-Вейса наблюдали на соединениях  $R_5Pd_2$  ( $R = Tb, Dy, Ho$ ) при температурах, превышающих температуры замерзания  $T_f$  в 2-3 раза. Величины эффективных магнитных моментов (смотри таблицу 1.7), рассчитанные из температурной зависимости обратной восприимчивости, превышают теоретическое значение для свободных ионов для всех соединений  $R_5Pd_2$  кроме соединения с Tm. Был сделан вывод, что завышение значений эффективных магнитных моментов, определенных из эксперимента, связано с существованием ближнего магнитного порядка, сохраняющегося вплоть до высоких температур, превышающих температуры замерзания  $T_f$  в 2-3 раза. Данный вывод подтверждается результатами порошковой дифракции нейтронов, полученных на соединениях Ho<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub> и Tb<sub>5</sub>Pd [25, 26]. Кроме того, спиновые флуктуации, индуцированные  $f-d$  обменным взаимодействием в  $4d$ -зоне Pd могут также приводить к завышению значения эффективного магнитного момента [68]. Для всех интерметаллических соединений  $R_5Pd_2$  установлено положительное значение  $\theta_p$  (смотри таблицу 1.3), что указывает на конкуренцию обменных взаимодействий разных знаков и преобладание ферромагнитных обменов. Тем не менее, параметры фрустрации  $f = \theta_p/T_f$  для соединений  $R_5Pd_2$  ( $R = Tb, Dy, Ho, Er$ ) оказались

значительно меньше значений для типичных неметаллических фрустрированных магнетиков [104].

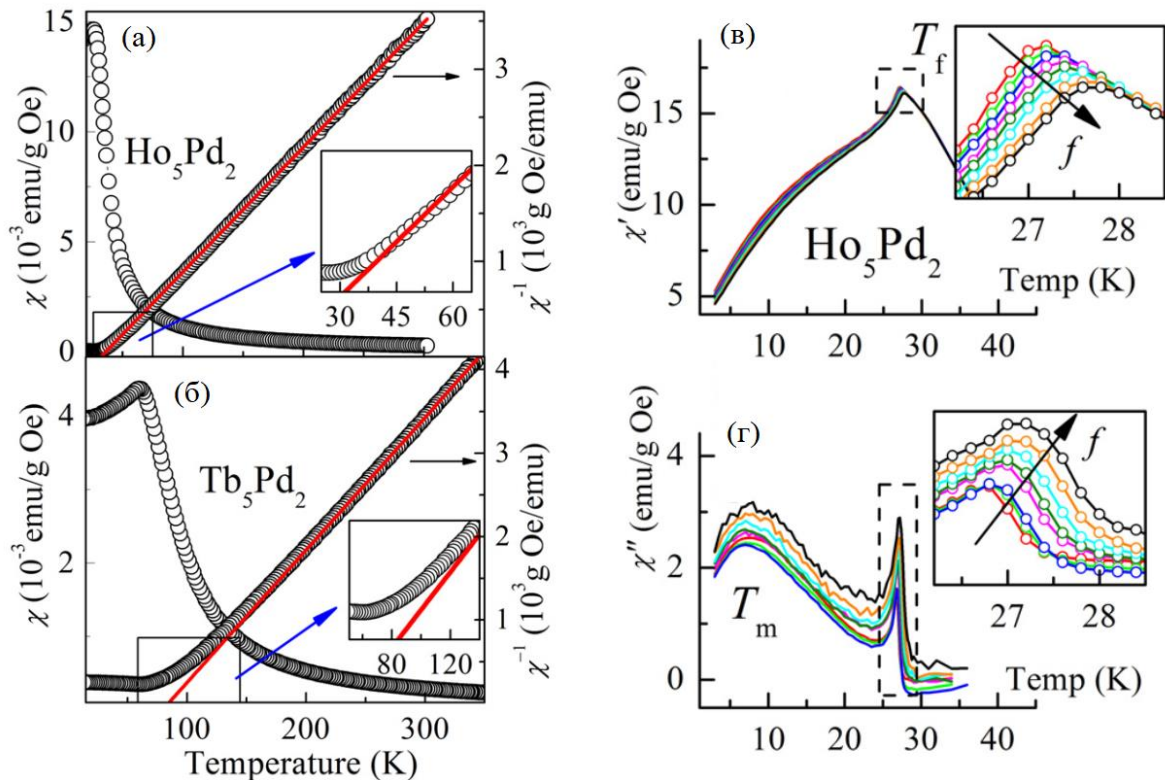


Рисунок 1.18 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости поликристаллических образцов (а)  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  и (б)  $\text{Tb}_5\text{Pd}_2$ , измеренные в поле 1 кЭ. Температурная зависимость (в) реальной и (г) мнимой компонент магнитной восприимчивости соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  в осциллирующем магнитном поле [25]

Авторы работы [25] объясняют это действием взаимной конкуренции ФМ и АФМ обменных взаимодействий в магнитной подсистеме. Так же, в работе [97] авторы показали, что с увеличением содержания Ho в твёрдом растворе  $\text{Ho}_{5+x}\text{Pd}_2$  ( $-0.4 < x < 0.4$ ) идёт тенденция роста значений эффективного магнитного момента  $\mu_{eff}^{\text{Ho}}$  и парамагнитной температуры Кюри. Авторы заключают что рост значения  $\theta_p$  связан с усилением ферромагнитной связи между коррелированными спинами.

На рисунке 1.19 показаны полевые зависимости намагниченности  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  и  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$ , опубликованные в работах [25, 26]. Авторы отмечают, что намагниченность не достигает насыщения даже в сильных магнитных полях до 90 кЭ. Проведенная оценка магнитного момента на редкоземельный ион  $\text{Ho}^{3+}$  по намагниченности в максимальном магнитном поле 90 кЭ составила  $\sim 8.8 \mu_B$ , что существенно меньше теоретического значения  $gJ(\text{Ho}^{3+}) = 10 \mu_B$ . Аналогичный результат получен и для иона  $\text{Er}^{3+}$ . Авторы связывают отсутствие насыщения в больших полях с процессом намагничивания в системе типа кластерного стекла с достаточно сильной

случайной магнитной анизотропией (СМА). В случае СМА, необходимо большое магнитное поле для преодоления потенциального барьера случайно ориентированных локальных легких осей, чтобы полностью насытить все кластеры вдоль направления внешнего магнитного поля. Похожее поведение наблюдалось и в системе на основе Dy с замещением по подрешетке переходного металла  $Dy_5Pd_{2-x}Ni_x$  [99] и в системах кластерного стекла  $CeNi_{1-x}Cu_x$  [105]. Авторы работ [26] также указывают на существование эффекта «памяти», наблюдаемого на ZFC-кривых магнитной восприимчивости соединения  $Er_5Pd_2$ . Данный эффект является характерной особенностью спин-стекольных систем и отражает иерархичность многообразия магнитных метастабильных состояний, являющихся функцией температуры. Как уже упоминалось выше, для проверки отсутствия дальнего магнитного порядка на соединениях  $Ho_5Pd_2$  и  $Tb_5Pd_2$  было проведено нейтронографическое исследование в широком интервале температур [25].

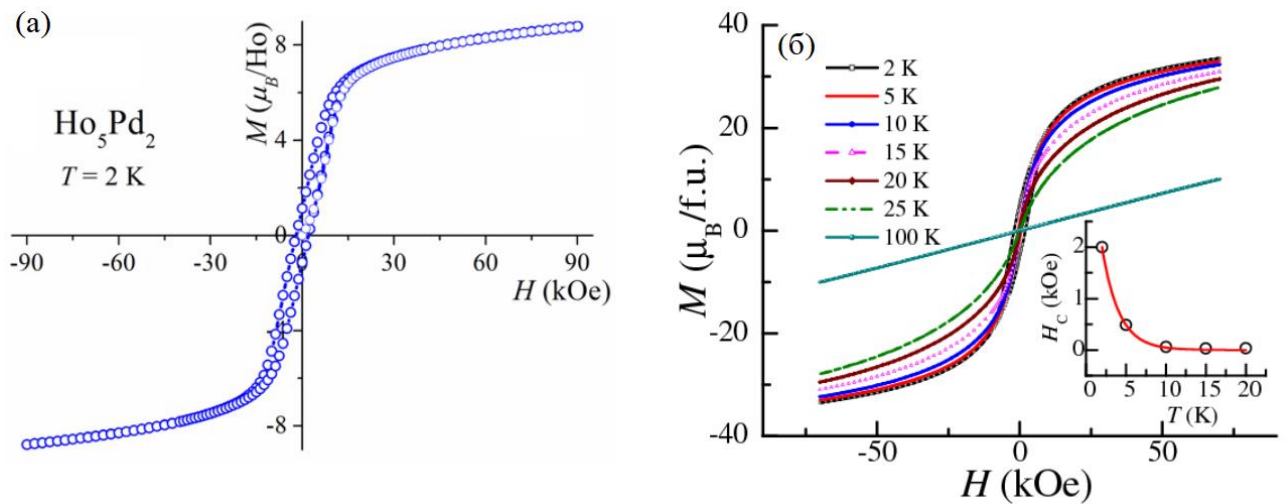


Рисунок 1.19 – Кривая намагничивания поликристаллических образцов (а)  $Ho_5Pd_2$  и (б)  $Er_5Pd_2$  [25, 26]

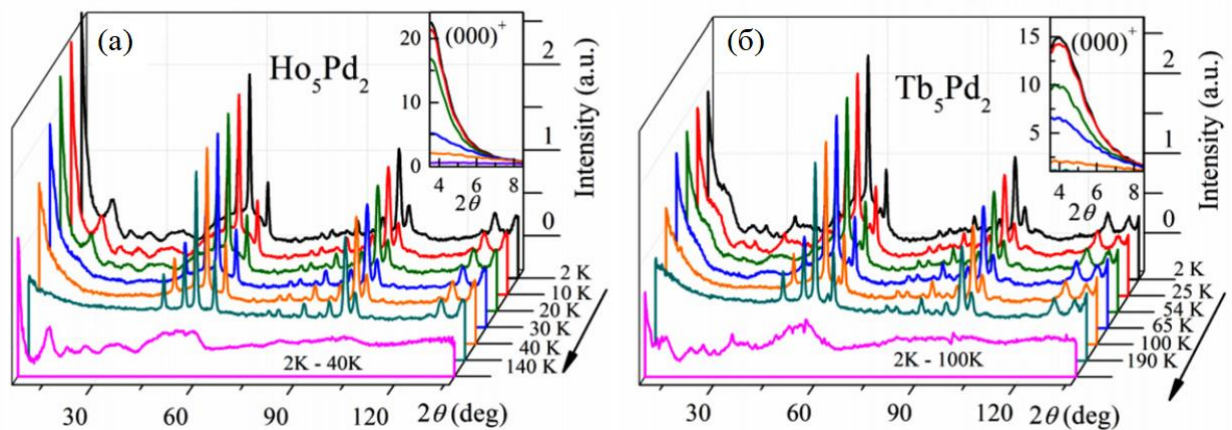


Рисунок 1.20 – Нейтронограммы снятые с изменением температур от 2 К до 140 К для (а)  $Ho_5Pd_2$  и для (б)  $Tb_5Pd_2$  [25]

Согласно данным нейтронографии (смотри рисунок 1.20) при температурах выше температуры замерзания  $T_f$  для обоих соединений наблюдается широкий диффузный максимум в области малых переданных импульсов. Авторы работы связывают данный максимум с зарождением антиферромагнитных кластеров, которые сохраняются вплоть до самых низких температуры  $T = 2$  К. При температурах ниже  $T = 30$  К на нейтронограммах наблюдается резкий рост интенсивности фона около  $2\theta \sim 3.5^\circ$  и появление нулевого сателлита  $(000)^+$ . Авторы указывают, что угловое положение нулевого сателлита описывается волновым вектором  $\mathbf{k} = (\mu \mu \mu)$ , где  $\mu = 0.18$ , однако при этом другие диффузные магнитные пики невозможно описать данным волновым вектором. Таким образом, нейтрон-дифракционный эксперимент на порошке оказывается малоинформативен и авторы делают вывод о необходимости проведения нейтрон-дифракционного эксперимента на монокристаллическом образце.

### 1.6.3 Тепловые свойства соединений $R_5Pd_2$

Необходимо отметить, что бинарные редкоземельные интерметаллиды со сложными магнитными фазовыми диаграммами являются привлекательными объектами для магнитокриогенной техники, поскольку обладают высокой плотностью магнитоактивных атомов и большими значениями магнитных моментов [16, 26, 83, 97, 99, 103, 106-116]. Соединения  $R_5Pd_2$  не являются исключением и помимо указанных факторов существенное влияние на их магнитотепловые свойства оказывает наличие кластеров с ближним антиферромагнитным порядком, в широком интервале температур, отсутствие дальнего магнитного порядка и значительный термомагнитный гистерезис в области низких температур. Благодаря подобному сочетанию магнитных свойств подобные системы являются хорошими конкурентами традиционным парамагнитным системам, используемым в магнитокриогенной технике для охлаждения в области низких температур. В частности, Т. Саманта и соавторы показали, что на соединении  $Ho_5Pd_2$  наблюдается гигантский магнитокалорический эффект с рекордной хладоемкостью в области низких температур [103]. На рисунке 1.21 представлены температурные зависимости изотермического изменения магнитной энтропии  $Ho_5Pd_2$  в магнитных полях до 7 Тл. Рассчитанная величина относительной охлаждающей мощности составляет  $6.32 \text{ Дж/см}^3$  для изменения магнитного поля 5 Тл, В работе [97] авторы показали, что величина хладоемкости меняется в зависимости от содержания редкоземельного элемента  $R$  в нестехиометрическом твердом растворе  $Ho_{5+x}Pd_2$ , и при избыточном содержании  $Ho$  ( $x = 0.4$ ) достигает более высокого значения  $7.6 \text{ Дж/см}^3$ . Гигантский магнитокалорический эффект в  $Ho_{5+x}Pd_2$  с большими значениями  $x$  авторы связывают с усилением ферромагнитного обмена между соседними атомами  $R$ .

В работе М. Шарма и соавторы [26] показали, что соединение  $Er_5Pd_2$  демонстрирует гигантский магнитокалорический эффект в широком интервале температур. Рассчитанное максимальное изменение изотермической магнитной энтропии составило  $-\Delta S_{max} = 19.8 \text{ Дж К/кг}$  для изменения магнитного поля до 7 Тл. При этом, величина  $RC$  оценена как  $8.73 \text{ Дж/см}^3$ . Как видно из рисунка 1.22, температурные зависимости изотермического изменения энтропии демонстрируют положительные значения при температурах ниже 8 К. Авторы работы связывают такое поведение с небольшим обратным магнитокалорическим эффектом, возникающим из-за перестройки суперспинового (кластерного) упорядочения.

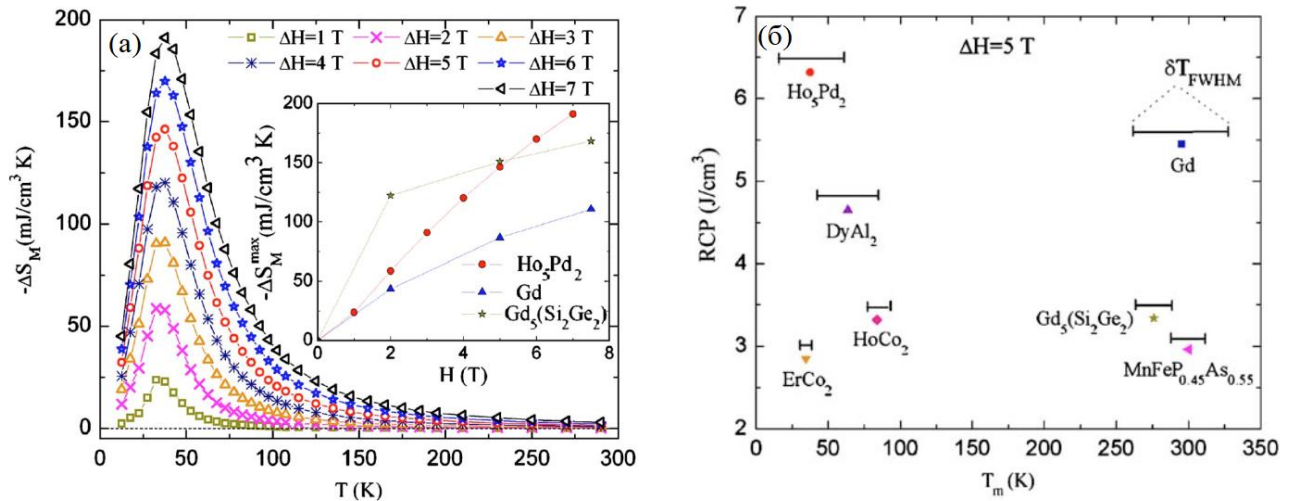


Рисунок 1.21 – (а) Температурные зависимости изотермического изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_M(T)$  рассчитанных в магнитных полях до 7 Тл. На вставке представлены температурные зависимости максимального значения изотермического изменения магнитной энтропии  $-\Delta S_M^{max}$  в зависимости от магнитного поля для  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ , чистого Gd и  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ . (б) Значения охлаждающей мощности RCP в зависимости от  $T_m$  для  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  и других наиболее известных материалах [103]

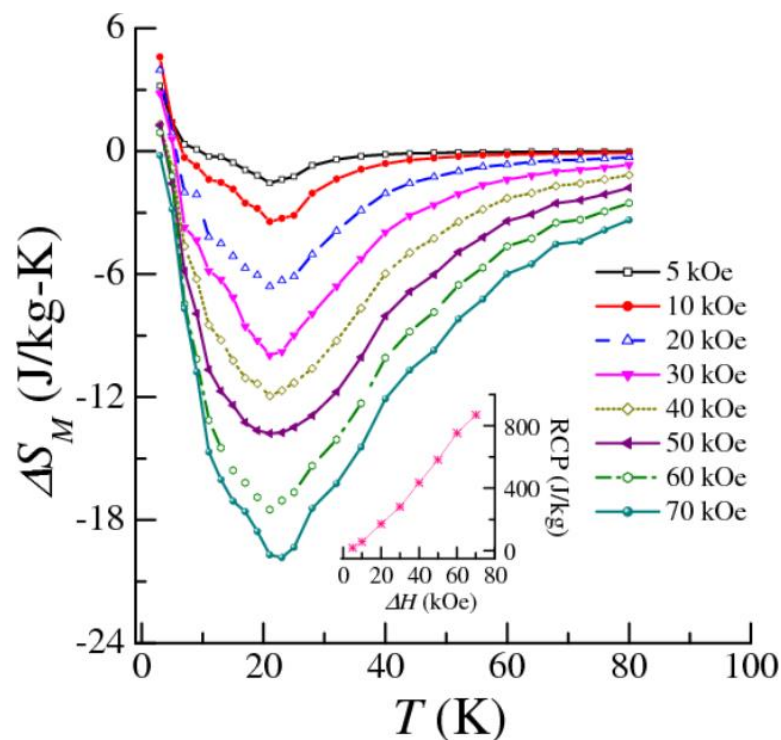


Рисунок 1.22 – Температурные зависимости магнитной энтропии  $\Delta S_M(T)$  соединения  $\text{Er}_3\text{Pd}_2$  рассчитанных в магнитных полях до 7 Тл (рассчитанные по изотермам намагниченности). На вставке представлена полевая зависимость коэффициента охлаждающей мощности [26]

Термодинамика магнитокалорического эффекта в материалах описана в теоретической работе [117]. В данной работе показано, что значительные изменения теплоемкости при приложении внешнего магнитного поля приводят к большой величине изотермического изменения энтропии  $\Delta S_M(T)$ . С другой стороны, высокая абсолютная теплоемкость является негативным фактором, поскольку уменьшает величину адиабатического изменения температуры  $\Delta T_{ad}(T)$  при магнитокалорическом эффекте. Отметим также, что в работе К. Гшнайнднер и соавторов [118] выделяют четыре основных фактора, ответственных за величину магнитной теплоёмкости вблизи температуры магнитного упорядочения:

- величина магнитной энтропии теоретически доступной в магнитной подсистеме материала  $S = k \cdot \ln(2J + 1)$ ;
- величина фактора де Женна;
- эффект кристаллического поля, выражающийся в виде широкой аномалии Шоттки на температурной зависимости теплоемкости;
- дальнедействующее косвенное обменное взаимодействие типа РККИ, вызывающее эффекты магнитного упорядочения в магнитных материалах.

Исходя из этих условий, в бинарных редкоземельных интерметаллидах  $R_5Pd_2$  с тяжелыми редкоземельными ионами Ho, Er можно ожидать высоких значений теплоемкости в области низких температур. Отметим также, что материалы с высокой теплоемкостью в области низких температур интересны сами по себе вне контекста магнитокалорического эффекта. Подобные материалы востребованы при создании регенераторов в современных холодильных установках, работающих по схеме Стрилинга, по схеме с пульсирующей трубой или по схеме Гиффорда-Макмагона при температурах ниже 40 К. В частности, в таких рефрижераторах рабочий газ при высоком давлении движется через пористую структуру регенератора, обмениваясь теплом с материалом регенератора. Эффективность работы рефрижераторов в области низких температур существенно снижается из-за падения теплоемкости материала регенератора в соответствии с третьим началом термодинамики. Таким образом, высокая теплоемкость материала регенератора является критическим параметром для рефрижераторов, работающих при температурах  $T < 40$  К [119].

Отметим, что детальных исследований теплоемкости соединений  $R_5Pd_2$  не проводилось. Тем не менее, в литературе опубликованы зависимости теплоемкости от температуры для систем с  $R = Dy$  и Ho [113, 120]. В частности, в работе [120] авторы провели разделение основных вкладов в теплоёмкость соединения  $Dy_5Pd_2$ . Температурная зависимость теплоёмкости была описана комбинацией трех вкладов:



$$C(T) = \gamma T + C_{Debye} + \sigma T^{3/2}. \quad (1.37)$$

Аппроксимация экспериментальных данных выражением (1.37) позволила оценить электронный, решеточный и магнитный вклады в теплоемкость. В частности, было получено значения коэффициента Зоммерфельда  $\gamma = 731$  мДж/моль  $K^2$ , температуры Дебая  $\Theta_D = 138$  К и  $\sigma = 49 \frac{\text{мДж}}{\text{моль} \cdot K^{5/2}}$ . Адекватность этой модели вызывает вопросы, поскольку столь высокое значение  $\gamma = 731$  мДж/моль  $K^2$  существенно превышает типичные значения, наблюдаемые в бинарных редкоземельных интерметаллидах и характерно для тяжелых фермионных систем. Температурные зависимости теплоемкости опубликованы для соединений серии  $\text{Ho}_5\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x$  в работе [113]. Тем не менее, авторы ограничились лишь качественным анализом данных и детальный количественный анализ с разделением вкладов в теплоемкость в данной работе не проводился. Иных данных по теплоемкости бинарных редкоземельных интерметаллидов  $R_5\text{Pd}_2$  в литературе не обнаружено. Таким образом, количественный анализ с разделением вкладов в теплоемкость соединения  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$ , а также изучение влияния внешнего магнитного поля на величину теплоемкости в области низких температур является интересной и актуальной задачей.

1.6.4 Электрические свойства соединений  $R_5Pd_2$ 

Электрические свойства соединений  $R_5Pd_2$  исследовались в работе [102]. Было показано, что температурные зависимости электросопротивления имеют сложный характер, демонстрируя аномалии при температурах совпадающих с температурами характерных аномалий магнитной восприимчивости. Таким образом, температурные зависимости электросопротивления отражают эволюцию сложных магнитных состояний соединений  $R_5Pd_2$  при изменении температуры. В работе сделано предположение, что эффект магнитной суперзоны, связанный с появлением щели в спектре электронных состояний на границе магнитной зоны Бриллюэна антиферромагнетика, может оказывать существенное влияние на электрические свойства соединений  $R_5Pd_2$ .

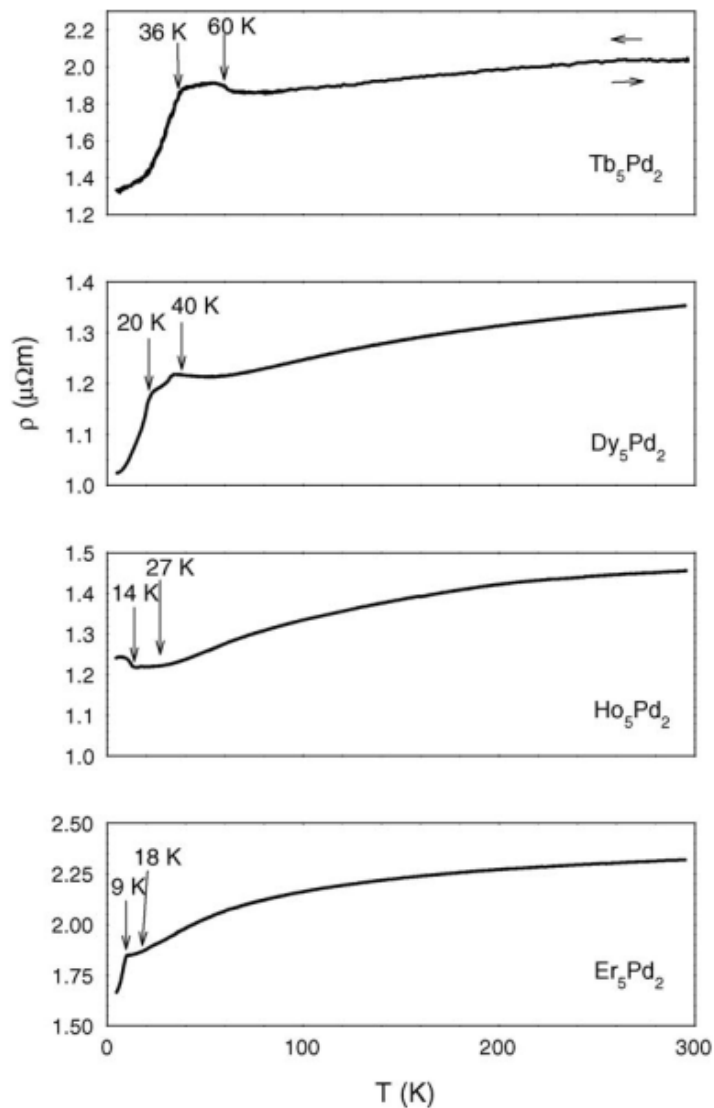


Рисунок 1.23 – Температурные зависимости удельного электросопротивления интерметаллических соединений  $R_5Pd_2$  ( $R = Tb, Dy, Ho, Er$ ) [102]

В работе Т. Параманик и соавторов [120] были проведены измерения температурных зависимостей электросопротивления в нулевом магнитном поле на поликристаллическом образце соединения  $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$ . Было подтверждено существование минимума на  $\rho(T)$  (смотрите рисунок 1.24) и предложена альтернативная интерпретация аномального поведения электросопротивления для соединений  $R_5\text{Pd}_2$ . В частности, было предположено, что квантовомеханический эффект слабой локализации электронов и сильные корреляции в электронной подсистеме могут играть значительную роль в соединении  $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$  и приводить к снижению электросопротивления с ростом температуры до 60 К.

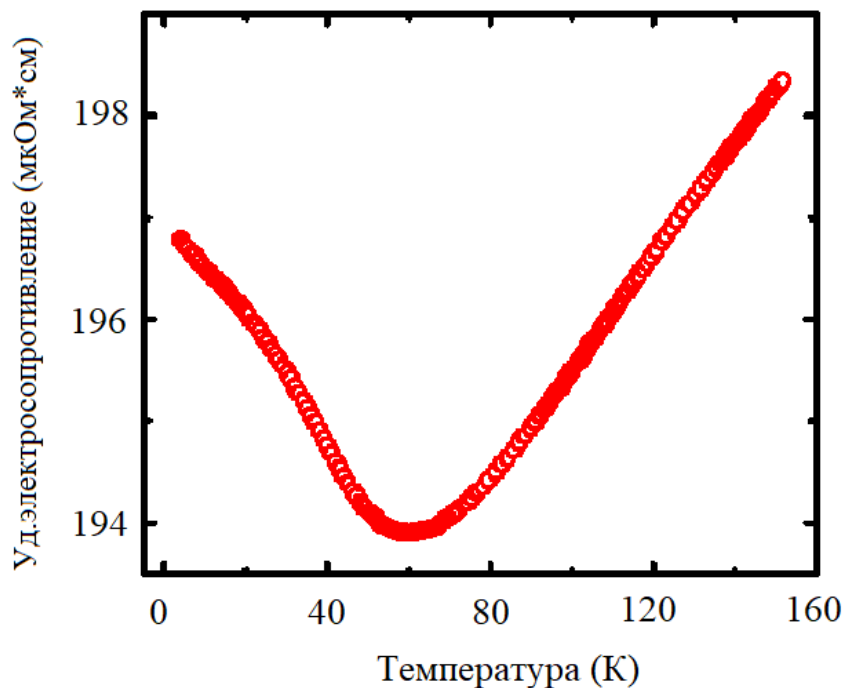


Рисунок 1.24 – Температурная зависимость удельного электросопротивления в нулевом магнитном поле соединения  $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$  [120]

Необходимо отметить, что аномальное поведение электрических свойств так же наблюдаются для чистых редкоземельных металлов и многих бинарных редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием редкоземельного элемента. В частности, максимум на температурной зависимости электросопротивления наблюдался для тяжелых редкоземельных металлов Но и Dy в работе и был объяснен в терминах эффекта магнитной суперзоны [121]. Для редкоземельных интерметаллидов типа  $R_3T$  и  $R_7\text{Rh}_3$  с антиферромагнитным упорядочением эффект магнитной суперзоны может приводить к аномалиям на электросопротивлении при температурах Нееля [9, 12, 21, 82, 122]. При этом, согласно работе [12] корреляции ближнего антиферромагнитного порядка могут сохраняться в соединении  $\text{Tb}_3\text{Ni}$  до температур в 5-6 раз превышающих температуру Нееля и становиться причиной аномального поведения

электросопротивления при температурах выше температуры магнитного упорядочения через механизм рассеяние электронов на магнитных неоднородностях и механизм магнитной суперзоны. Кроме того, в данной работе было показано, что внешнее магнитное поле может подавлять сложное низкотемпературное антиферромагнитное состояние в  $Tb_3Ni$ , индуцировать метамагнитный переход в ферромагнитное состояние и восстанавливать металлический характер температурной зависимости электросопротивления.

Суммируя вышесказанное можно заключить, что в литературе существует две противоречивых модели, объясняющих аномальное поведение температурных зависимостей электросопротивления в соединениях  $R_5Pd_2$ . Поэтому видится необходимым провести измерения электросопротивления в приложенных магнитных полях на соединениях  $R_5Pd_2$  с ( $R = Ho, Er$ ).

## 1.7 Цели и задачи исследования

Проведенный анализ литературы показал, что конкурирующие обменные взаимодействия типа РККИ и эффекты кристаллического поля в бинарных редкоземельных интерметаллидах, обладающих высоким содержанием редкоземельного элемента, приводят к реализации сложных магнитных фазовых диаграмм и сложных несоизмеримых магнитных фаз. Магнитные структуры данных соединений часто либо не описаны вообще, либо их описание ограничивается лишь качественными характеристиками. Таким образом, подход магнитных суперпространственных групп может быть использован для корректного количественного описания несоизмеримых магнитных фаз в бинарных редкоземельных интерметаллидах вида  $R_3T$  и  $R_7Rh_3$ . С другой стороны, в редкоземельных интерметаллидах вида  $R_5Pd_2$  конкуренция обменных взаимодействий типа РККИ и наличие структурного беспорядка подавляет дальний магнитный порядок и магнитное состояние становится пространственно неоднородным, по-видимому, сохраняя черты несоизмеримого антиферромагнитного упорядочения в магнитных кластерах. Достоверно известно о сохранении корреляций ближнего магнитного порядка в некоторых соединениях семейства  $R_5Pd_2$  вплоть до температур в 5-6 раз превышающих температуры Нееля и имеются предположения о существовании в парамагнитной области ближнего антиферромагнитного порядка в системах  $R_7Rh_3$ . Эффекты ближнего магнитного порядка должны оказывать существенное влияние на магнитные, тепловые и электрические свойства бинарных редкоземельных интерметаллидах, обладающих высоким содержанием редкоземельного элемента.

Таким образом, **целью** настоящей работы является количественное описание несоизмеримых магнитных фаз и установление их влияния на магнитные электрические и тепловые свойства четырех бинарных редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием редкоземельного элемента:  $Ho_3Co$ ,  $Ho_7Rh_3$ ,  $Ho_5Pd_2$  и  $Er_5Pd_2$ .

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Синтез поликристаллических образцов бинарных редкоземельных интерметаллидов  $Ho_3Co$ ,  $Ho_7Rh_3$ ,  $Ho_5Pd_2$ , и  $Er_5Pd_2$ ,  $(Lu_{1-x}Gd_x)_5Pd_2$ . Синтез монокристалла  $Ho_5Pd_2$ .
2. Аттестация фазового состава и кристаллической структуры синтезированных образцов методами рентгеновской дифракции, магнитометрии, металлографии.
3. Нейтрон-дифракционное исследование и полное количественное описание несоизмеримой магнитной структуры в  $Ho_3Co$  при помощи формализма

магнитных суперпространственных групп. Установление механизма появления слабого ферромагнетизма в  $\text{Ho}_3\text{Co}$ .

4. Нейтрон-дифракционное исследование и полное количественное описание несоизмеримой магнитной структуры в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  при помощи формализма магнитных суперпространственных групп. Изучение взаимосвязи между магнитными, тепловыми и электрическими свойствами  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ .

5. Нейтрон-дифракционное исследование магнитного состояния соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . Изучение влияния внешнего магнитного поля на магнитную, структурную и электронную подсистему  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ .

6. Экспериментальное исследование низкотемпературной теплоемкости в соединении  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Изучение взаимосвязи между магнитными, тепловыми и электрическими свойствами соединения  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$ .

## 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Синтез и аттестация поликристаллических образцов бинарных редкоземельных интерметаллидов

Для получения поликристаллических образцов соединений  $\text{Ho}_3\text{Co}$ ,  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ ,  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ , и  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$ ,  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_5\text{Pd}_2$  использовались следующие компоненты: редкоземельные металлы марки РЗМ-1 с чистотой 99,9% и элементы переходных металлов с содержанием посторонних примесей не более 0,01%. Для получения поликристаллов использовался метод плавки в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном поддоне с подведенным водяным охлаждением в атмосфере аргона. Плавка образцов проводилась в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Схема данной дуговой печи представлена на рисунке 2.1. Для достижения однородности слитка образец переворачивался и переплавлялся по 3-4 раза. Ввиду сильного испарения редкоземельного компонента, навеска РЗМ бралась с избытком. Добавка редкоземельного компонента подбиралась эмпирическим путем и составляла примерно  $0.2 \div 1 \%$  от массы РЗМ. Соответствие фактической массы полученного сплава расчетному значению контролировалось на аналитических весах. Фазовый состав после плавки контролировался методом рентгеновской дифракции. Дополнительная аттестация образца в дальнейшем осуществлялась в процессе подготовки к исследованию магнитной структуры и включала в себя нейтронную дифракцию в парамагнитном состоянии и магнитометрический контроль. Для исследования допускались образцы с минимальным содержанием посторонних фаз не выше 5%.

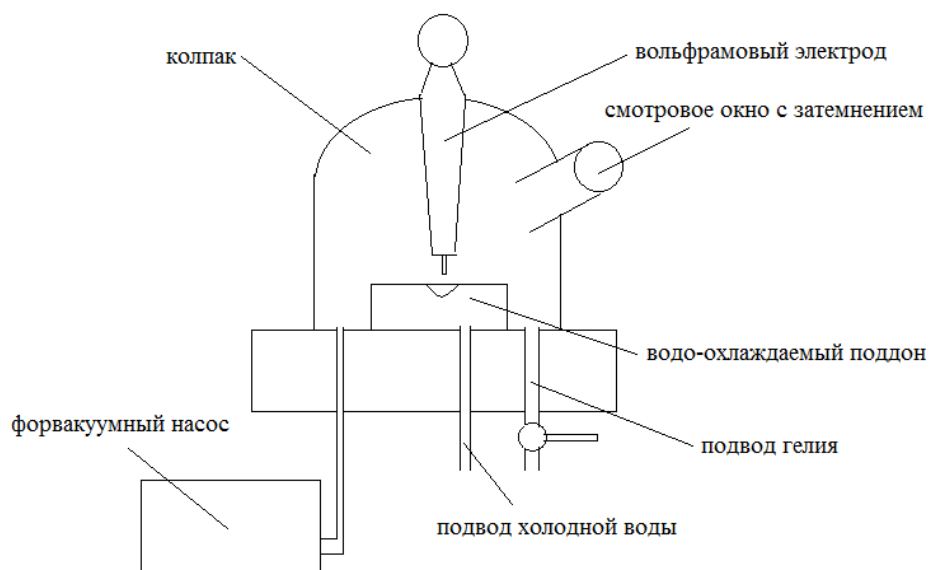


Рисунок 2.1 – Схема дуговой печи

## 2.2 Рентгеноструктурная аттестация образцов

Для аттестации фазового состава и уточнения кристаллической структуры синтезированного поликристаллического соединения использовался метод рентгеноструктурного анализа на порошковых материалах. Съёмка рентгенограмм проводилась на дифрактометре Empyrean производства PANalytical в Центре коллективного пользования Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН (излучение  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ , напряжение на аноде  $U = 40$  кВ, анодный ток  $I = 40$  мА). Запись дифракционной картины проводилась в интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$  (шаг  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ ) время сканирования в точке составляло от 2 до 16 секунд). Экспериментальные данные обрабатывали методом полнопрофильного анализа с помощью программ FullProf Suite [123] и Jana2020 [59].



### 2.3 Магнитные измерения

Магнитные измерения включали в себя получение полевых зависимостей намагниченности в квазистационарных магнитных полях, а также температурных зависимостей восприимчивости в осциллирующих (АС) и постоянных (DC) магнитных полях на установках для измерения физических свойств PPMS-9 (Physical Properties Measurements System, Quantum Design, USA) и магнитометрической установке MPMS-XL-5 (Magnetic Properties Measurements System, Quantum Design, USA) в отделе магнитных измерений ИФМ УрО РАН. Полевые зависимости намагниченности измерялись в полях до 9 Тл на установке PPMS и в полях до 5 Тл на установке MPMS-XL-5 по стандартным протоколам, описанным в инструкциях к установкам. Температурные зависимости измерялись в интервале температур 2-350К в режиме со стабилизацией температуры в каждой точке, либо в т.н. «sweep»-режиме, когда требовалось обеспечить стабильную скорость изменения температуры. Образцы жестко крепились в специальные диамагнитные полипропиленовые трубки. Трубки крепились к штоку, который вводился в рабочий объем внутри соленоида.

Данные нелинейной АС магнитной восприимчивости получены на PPMS-9 (Quantum Design, США). Для контроля температуры использовался режим «sweep mode» со скоростью изменения температуры  $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Измерения магнитной АС-восприимчивости проводились с амплитудой осциллирующего поля  $H_a = 2 \text{ Э}$  и частотами  $f = 0.777, 7.77, 77.7$  и  $777 \text{ Гц}$ . Частоты переменного поля взяты из соображений несовпадения кратности с частотами в электросети питания установки во избежание резонансных и «паразитных» эффектов. Намагниченность системы от времени  $M(t)$  при действии внешнего осциллирующего магнитного поля  $H_{AC} = H_a \sin(\omega t)$  выражается следующим образом:

$$M(t) = M_{1\omega} \sin(\omega t + \theta_{1\omega}) + M_{2\omega} \sin(2\omega t + \theta_{2\omega}) + M_{3\omega} \sin(3\omega t + \theta_{3\omega}) + \dots, \quad (2.1)$$

где  $\omega = 2\pi f$ ,  $M_{n\omega} = H_a \chi_{n\omega}$   $n$ -я гармоника для целого числа  $n = 1, 2, 3, \dots$ , и  $\theta_{n\omega}$  – фазовый сдвиг каждой компоненты от идеального отклика, который, в свою очередь, сдвинут на  $\frac{\pi}{2}$  относительно сигнала осциллирующего поля  $H_{AC} = H_a \sin(\omega t)$ .  $M_{1\omega}$  представляет собой линейный член АС восприимчивости. Возникновение гармоник  $M_{n\omega}$  ( $n = 2, 3, \dots$ ) отражает искажение идеального синусоидального сигнала  $M(t)$  из-за нелинейных членов  $\chi_m$  ( $m = 1, 2, 3, \dots$ ) в разложении намагниченности по полю  $H$  [124]:

$$M(H) = \chi_0 H + \chi_1 H^2 + \chi_2 H^3 + \dots \quad (2.2)$$

Четные гармоники  $M_{n\omega}$  ( $n = 2, 4, \dots$ ) возникают при нарушении симметрии обращения времени и считаются признаком возникновения спонтанной

намагниченности. Нечетные гармоники  $M_{n\omega}$  ( $n = 3, 5, \dots$ ) связаны с нарушением пространственной симметрии при магнитном фазовом переходе в магнитоупорядоченное состояние или при возникновении спин-стекольного состояния [124-127]. Данные магнитной АС восприимчивости в настоящей работе представлены в виде комбинации действительной и мнимой компонент  $\chi_{n\omega} = \frac{M_{n\omega}}{H_a} = \chi'_{n\omega} + \chi''_{n\omega}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ).

## 2.4 Измерения теплоемкости

Теплоемкость соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  измерялась релаксационным методом на установках Quantum Design PPMS-9 в Техническом университете Дармштадта (Германия) в интервале температур (2 – 300) К. Одной из стандартных опций данной установки является калориметрическая ячейка, схема которой представлена на рисунке 2.2(а,б). Калориметрическая ячейка подключается к стандартному разъему в рабочей области прибора. Образец монтируется на платформе, имеющей контролируемое тепловое соединение («тепловой контакт») с криостатом. На этой же платформе устанавливается нагреватель и термометр. После выравнивания температуры образца и криостата подаётся импульс нагрева и записывается отклик термометра как функция времени. Наличие контролируемого теплового соединения позволяет избежать сложной задачи адиабатической изоляции образца и позволяет создать достаточно гибкую систему, работающую в широком диапазоне температур. Погрешность в измерении теплоемкости на данной установке составляла 3 % – 5 % в диапазоне температур (2 – 100) К и меньше 1% при температурах (100 – 300) К.

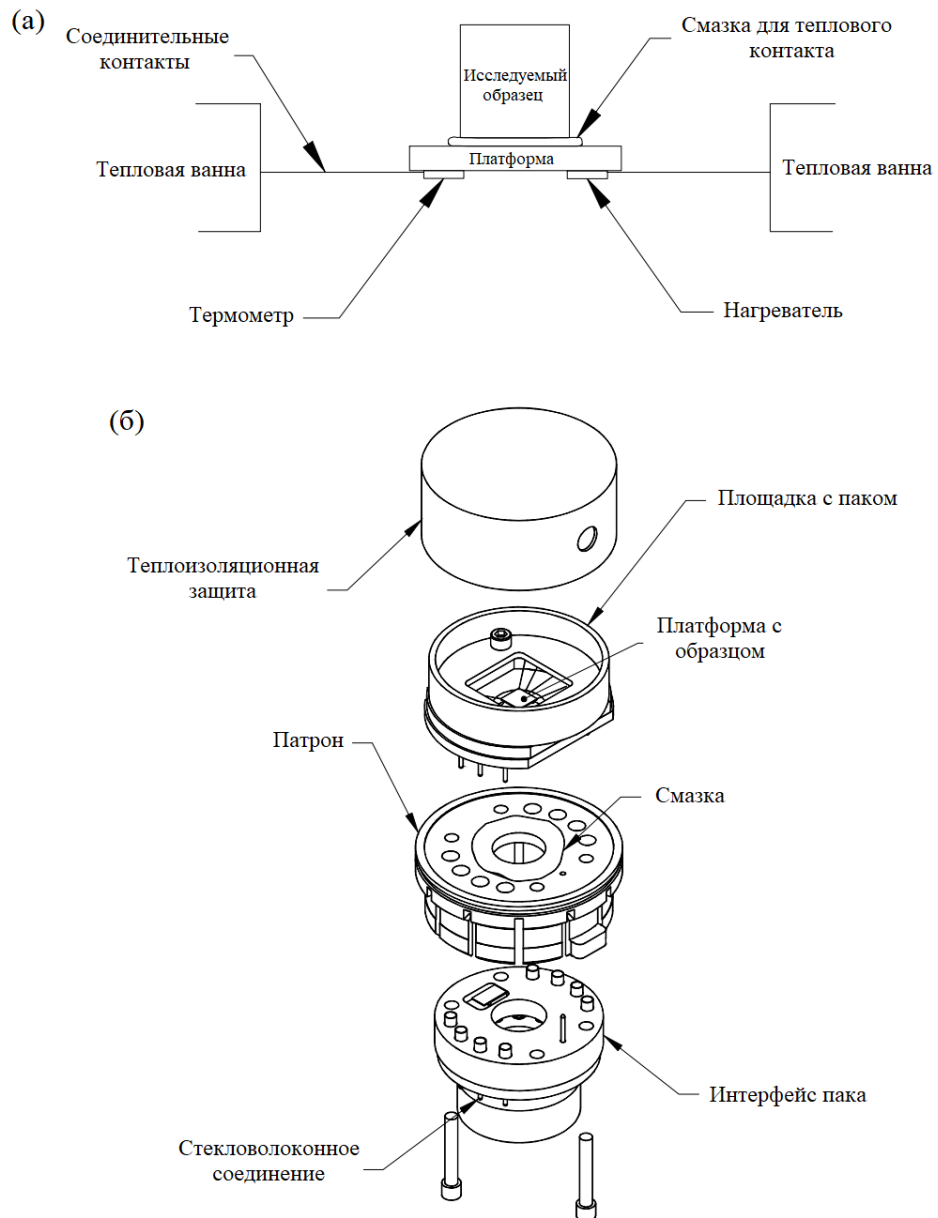


Рисунок 2.2 – (а) Схема «теплового контакта» пака с исследуемым образцом для проведения измерений теплоёмкости. (б) Схема калориметрической ячейки установки Quantum Design PPMS-9

## 2.5 Измерения теплового расширения

Температурная зависимость коэффициента термического расширения (КТР) измерялась в Центре магнитометрии ИФМ УрО РАН на установке PPMS-9 с помощью емкостной мини-дилатометрической ячейки высокой точности (Kuechler Innovative Measurement Technology (Германия) [128] в динамическом режиме нагрева/охлаждения с постоянной скоростью нагрева 0.3 К/мин на подготовленном поликристаллическом образце с длиной  $l = 1.64$  мм. Погрешность измерений среднего КТР во всем интервале температур (2 – 300 К) составляла не более  $\pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Измерения на дилатометрической ячейке основаны на принципе Потта-Шефчика заключающемся в изменении расстояния между двумя параллельными плоскими пластинами конденсатора вследствие изменения линейных размеров исследуемого материала, помещенного между ними. Конструкция ячейки состоит из корпуса, изготовленного из цельного куска сверхчистой бериллиевой бронзы для уменьшения вихревых токов, наведенных магнитным полем (рисунок 2.2). теоретическое разрешение мини-дилатометрической ячейки составляет  $\Delta l = 0,02 \text{ \AA}$ .

Коэффициент линейного температурного расширения (2.3) характеризует относительное изменение линейных размеров тела, происходящее в результате изменения его температуры на 1 К при постоянном давлении

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p. \quad (2.3)$$

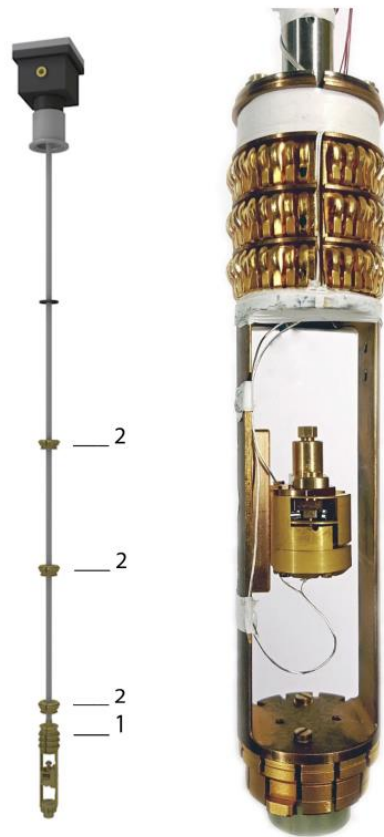


Рисунок 2.3 – Слева: рисунок зонда PPMS с позолоченными термоякорями (1 и 2) и разъемами для измерения емкости и температуры. Справа: фотография мини-дилатометра внутри зонда PPMS [128]

## 2.6 Рентгеновская дифракция на синхротронном источнике

Измерения синхротронной рентгеновской дифракции на поликристаллическом образце соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  проводились на порошковой дифракционной линии высокого разрешения ID22 в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Франция). Рентгенограммы снимали при  $\lambda = 0.354205(4) \text{ \AA}$  на порошковом образце, упакованном в алюминиевый капилляр диаметром 0,3 мм. Регистрация данных проводилась в широком диапазоне температур 4-300 К с использованием криостата, охлаждаемого жидким гелием. Высокоинтенсивное рентгеновское излучение с длиной волны от 0,15 до 2,07  $\text{ \AA}$  генерируется с помощью набора вакуумных ондуляторов U23 (длина 2 м, минимальный зазор 6 мм) и U35 или U19 (длина 1,6 м, минимальный зазор 11 мм). Для измерения интенсивности рассеянного излучения, как функции угла рассеяния  $2\theta$ , используется набор из 9 детекторов. Детектору предшествует кристалл-анализатор Si (111), а каналы детектора номинально разнесены на  $2^\circ$ . Эксперимент проводился в дистанционном режиме.



Рисунок 2.4 – Порошковый дифрактометр ID22 (справа), с роботом для смены образца (в центре) и криопотоком (слева)

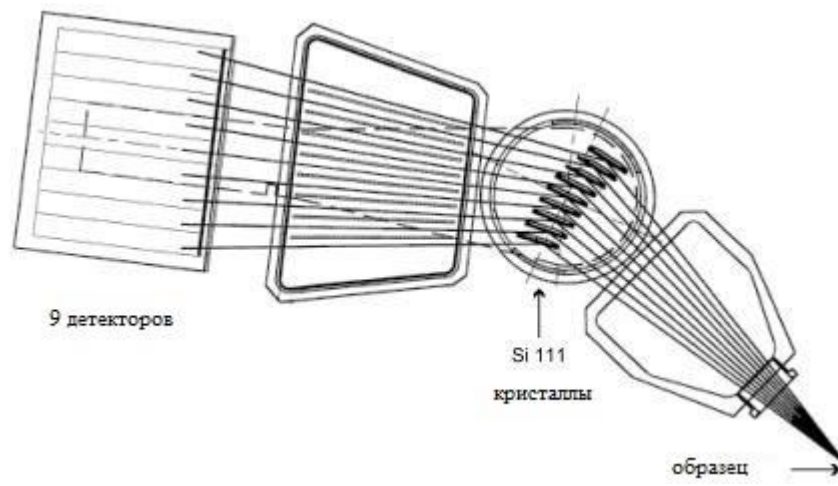


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение столика мультианализатора [129]



## 2.7 Нейтронографические измерения

Нейтронные исследования на поликристаллическом образце  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  проведены проф. Т. Тсутоака на высокоразрешающем нейтронном дифрактометре HERMES смонтированном на горизонтальном экспериментальном канале исследовательского реактора JRR-3M (Токай, Япония), в Японском научно-исследовательском институте атомной энергии (JAERI). Для эксперимента использовался монохроматичный пучок с длиной  $\lambda = 1.826 \text{ \AA}$ . Данный порошковый дифрактометр имеет многодетектурную систему, состоящую из 150 детекторов нейтронов  $^3\text{He}$ . Наилучшее разрешение составляет  $\Delta 2\theta = 18'$  и  $\frac{\Delta d}{d} = 3 \times 10^{-3}$ . Нейтронограммы сняты в угловых интервалах  $3^\circ < 2\theta < 152^\circ$  при температурах 70 К, 50 К и 4.5 К с использованием гелиевого криостата. Образец представлял собой порошок, уплотненный в ванадиевом контейнере.

Исследование порошкового образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$  проводилось в Институте Пауля Шеррера (Швейцария) с помощью дифрактометра на холодных нейтронах DMC (смотри рисунок 2.5) установленного на источнике нейтронов «spallation»-типа SINQ (Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария). Прибор оснащен многодетекторной системой, состоящей из 400 счетчиков в диапазоне углов до  $80^\circ$  с шагом  $0.2^\circ$ . Монохроматор – кристалл пиролитического графита PG (002) и германия Ge (311). Нейтронные измерения порошкового образца соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  проводились на нейтронном пучке с длинами волн  $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$ ,  $4.20 \text{ \AA}$  в интервалах температур от 2 К до 50 К. Нейтронограммы были получены с постоянным угловым шагом  $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$  при съёмке с длиной волны  $\lambda = 4.20 \text{ \AA}$  и  $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$  при съёмке с длиной волны  $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$ . Облучаемый образец представлял собой порошок, уплотнённый в ванадиевом контейнере.

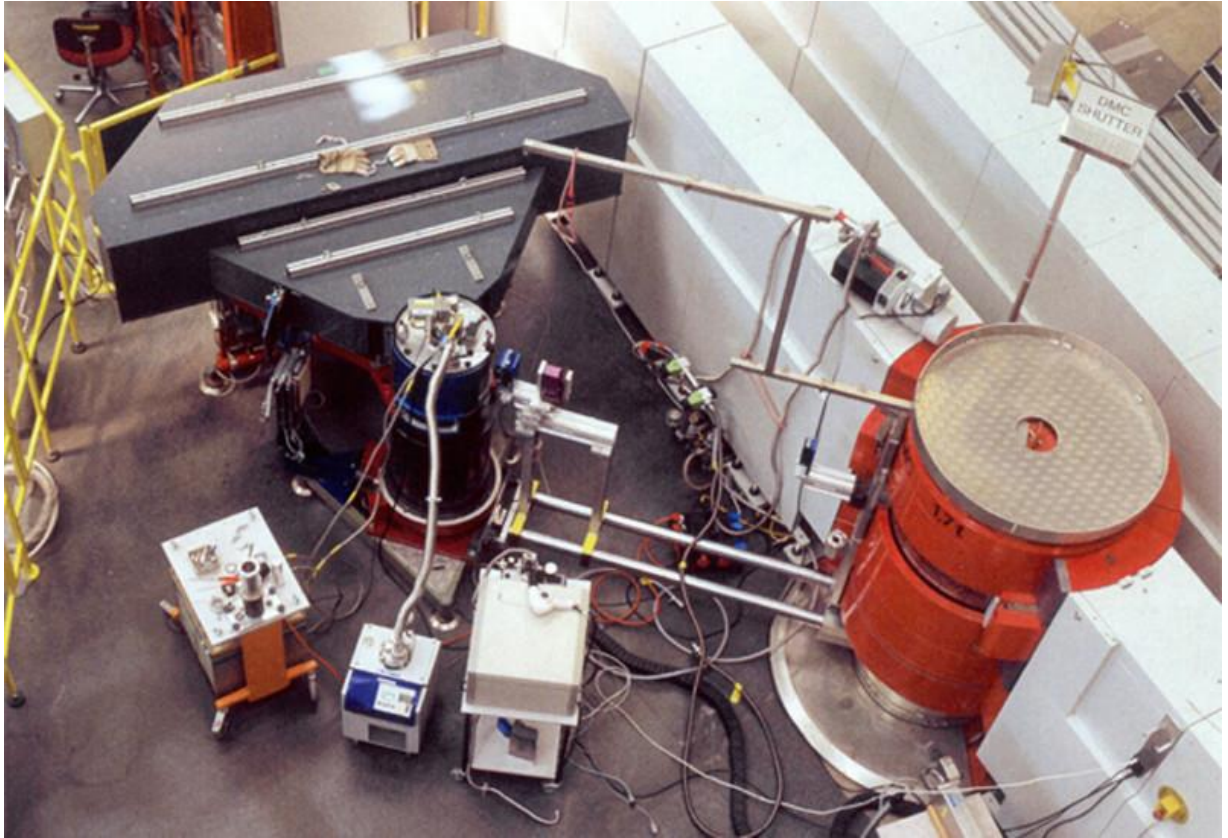


Рисунок 2.5 – Дифрактометр DMC на холодных нейтронах

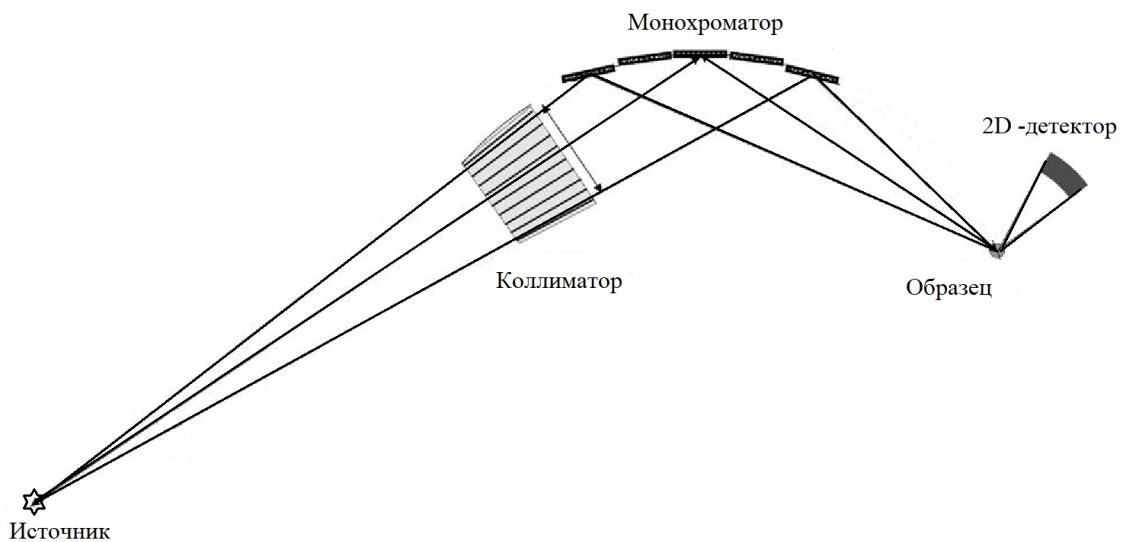


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема дифрактометра E6

Нейтронное исследование порошкового образца соединения  $\text{Nd}_5\text{Pd}_2$  в магнитном поле проводилось в Берлинском центре материалов и энергии имени Гельмгольца (Германия) на фокусирующем порошковом дифрактометре E6 с нейтронным пучком с длиной волны  $\lambda = 2.4 \text{ \AA}$ , установленном на канале T4 реактора BER II (смотри рисунок 2.6). Дифрактометр оборудован горизонтально и

вертикально фокусирующим монохроматором, состоящим из 105 монокристаллов пиролитического графита (0 0 2). На дифрактометре установлен планарный детектор размерностью  $300 \times 300$  мм<sup>2</sup>. Нейтронограммы были получены в угловом интервале  $3^\circ < 2\theta < 112^\circ$  градусов, при температуре 2 К и во внешних магнитных полях до 50 кЭ.

Монокристаллический образец  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  был исследован в Берлинском Центре Рассеяния Нейтронов на дифрактометре с опцией плоского конуса E2 (Институт Ганна-Мейтнер, Берлин, Германия). Данный дифрактометр установлен на горизонтальном канале реактора VER II. Дифрактометр оборудован фокусирующим монохроматором PG (002), вырезающим из максвелловского

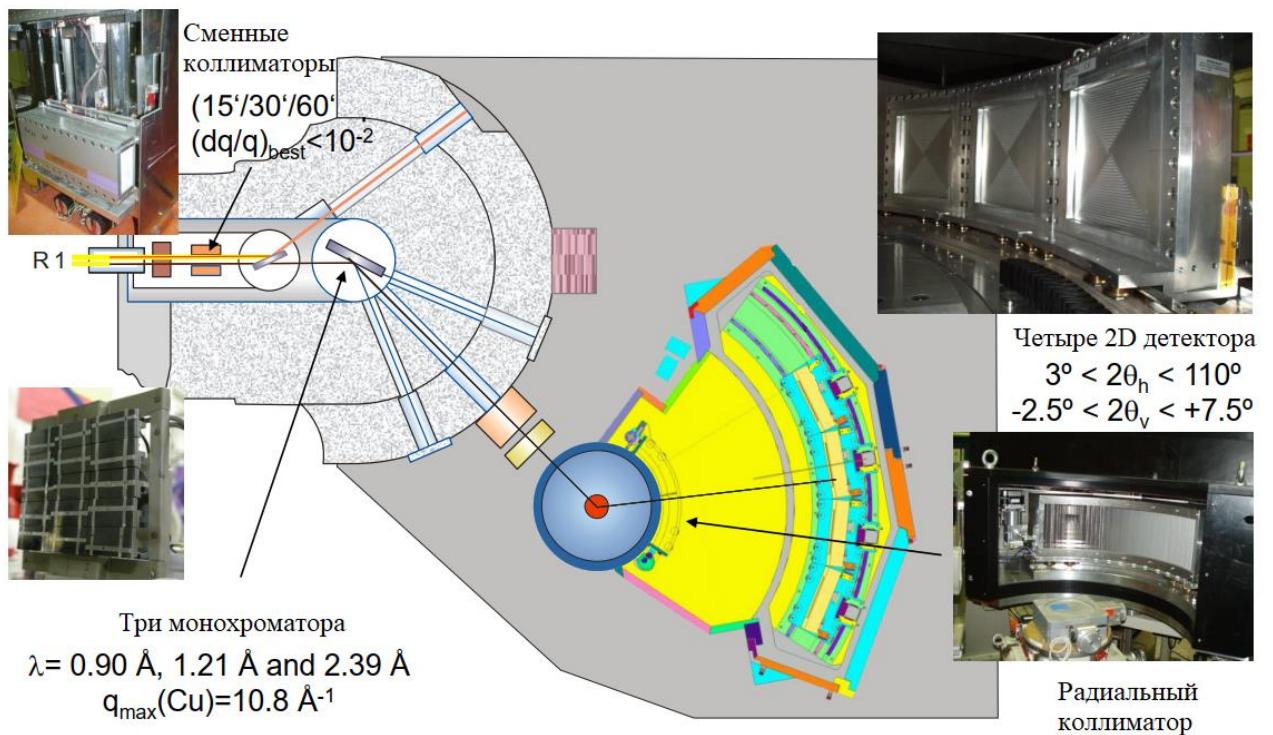


Рисунок 2.7 – Дифрактометр с опцией «плоского конуса» E2 [130]

спектра реактора нейтронный пучок с длиной волны  $2.4 \text{ \AA}$ . На дифрактометре установлено 4 двухкоординатных детектора, охватывающих угловой диапазон  $-3^\circ < 2\theta_h < 110^\circ$  в горизонтальной плоскости и  $-2.5^\circ < 2\theta_v < 7.5^\circ$  в вертикальной плоскости. Если обычные двухосевые монокристалльные дифрактометры позволяют исследовать получать экспериментальные данные в плоскости рассеяния образца параллельной оси гониометра, измеряя 2D-карту обратного пространства, то опция «плоского конуса» и двухкоординатный детектор позволяют изучать 3D сегмент обратного пространства. Таким образом, прибор оптимизирован для изучения ближнего магнитного порядка в монокристаллических образцах.

## 2.8 Программные пакеты и алгоритмы анализа дифракционных данных

При обработке данных рентгеновской и нейтронной дифракции использовались некоммерческий программный пакет FullProf Suite [123] и некоммерческая программа JANA версий 2006 и 2020 [59]. В настоящее время обе программы обеспечивают возможность анализа магнитных структур с использованием математического аппарата магнитных суперпространственных групп.

Для получения информации о кристаллической и магнитной структуре из порошковых данных дифракции как рентгеновской, так и нейтронной, в данных программах реализованы:

- метод экстракции интенсивностей по Ле-Бэйлу [131], позволяющий находить интегральные интенсивности индивидуальных брэгговских отражений  $I_{hkl}$ ;
- метод Ритвельда [47]. Аппроксимация дифракционных данных по методу Ритвельда позволяет уточнить параметры модели кристаллической структуры и модели магнитной структуры.

Визуализация и анализ данных с дифрактометра E2 осуществлялась при помощи программного пакета TVneXus [130, 133]. Математическая аппроксимация и анализ данных теплового расширения и теплоемкости осуществлялись в среде Jupiter Notebook на базе языка программирования Python [133]. Визуализация данных и их представление осуществлялось при помощи программного пакета Origin 9.0 [134].

### 3 НЕСОИЗМЕРИМАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Ho}_3\text{Co}$

#### 3.1 Нейтронографическая и рентгеноструктурная аттестация поликристаллического образца $\text{Ho}_3\text{Co}$

При исследовании магнитного состояния редкоземельного интерметаллического соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  были использованы два поликристаллических образца бинарного интерметаллического соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$ . Первый поликристаллический образец  $\text{Ho}_3\text{Co}$  (образец №1) использовался для проведения нейтронографического эксперимента, а второй поликристаллический образец  $\text{Ho}_3\text{Co}$  (образец №2) был использован для магнитных измерений.

Нейтронограмма порошкового образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$  (образец № 1), измеренная на установке DMC на нейтронном пучке с длиной волны  $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$  в парамагнитном состоянии при температуре  $T = 50 \text{ K}$  представлена на рисунке 3.1(а). Проведенный анализ данных нейтронной дифракции методом Ритвельда показал, что образец  $\text{Ho}_3\text{Co}$  является однофазным. По результатам анализа установлено, что кристаллическая структура фазы  $\text{Ho}_3\text{Co}$  соответствует модели орторомбической кристаллической структуры с пространственной группой  $R\bar{3}m$ , опубликованной в литературе [61, 62]. В рамках данной модели были установлены координаты базисных атомов, заселенности позиций и параметры элементарной ячейки. Полученные структурные параметры приведены в таблице 3.1. Из рисунка 3.1 отчётливо видно, что на экспериментальном спектре присутствует дополнительный высокоинтенсивный Брэгговский пик при большом угле рассеяния  $2\theta = 78.9^\circ$  который не может быть описан основной структурной моделью  $\text{Ho}_3\text{Co}$ . Данный рефлекс связан с рассеянием от системы окружения образца и соответствует рассеянию от плоскости  $(2\ 0\ 0)$  металлического алюминия. Анализ нейтронограмм при различных температурах показал, что данный пик почти не меняет свою интенсивность при понижении температуры. В дальнейшем, данный пик не учитывался при проведении анализа магнитной структуры. На рисунке 3.1(б) представлена рентгенограмма порошкового образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$  (образец № 2), измеренная при комнатной температуре. Из анализа данных рентгеновской дифракции методом Ритвельда установлено, что образец  $\text{Ho}_3\text{Co}$  однофазен. Уточнение кристаллической структуры фазы  $\text{Ho}_3\text{Co}$  показало, что модель орторомбической кристаллической структуры с пространственной группой  $R\bar{3}m$  [61, 62] удовлетворительно описывает измеренную дифрактограмму.

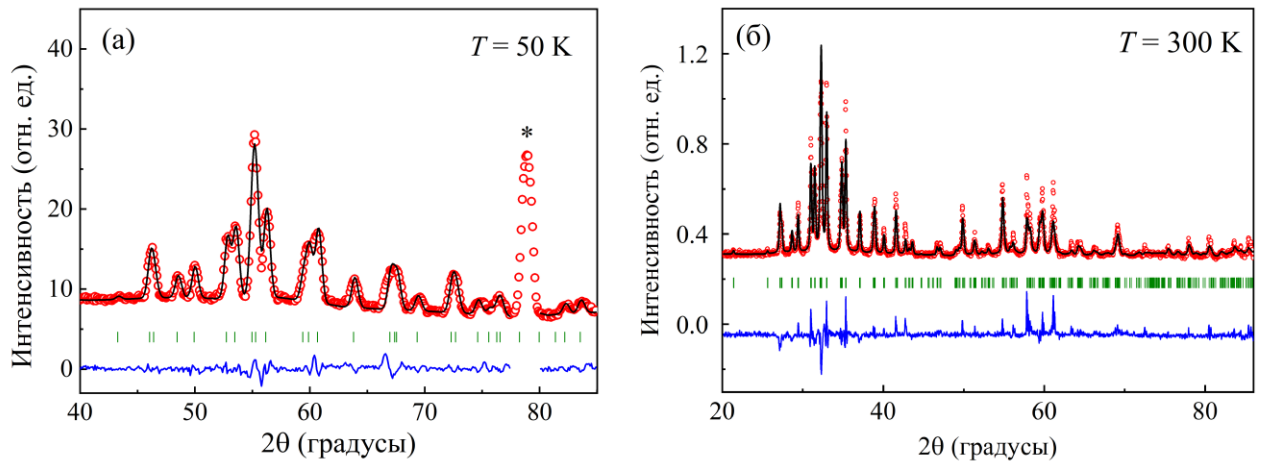


Рисунок 3.1 – (а) Порошковая нейтронограмма  $\text{Ho}_3\text{Co}$  (образец № 1), снятая при  $T = 50 \text{ K}$ . (б) Порошковая рентгенограмма  $\text{Ho}_3\text{Co}$  (образец № 2), полученная при комнатной температуре. Красные символы представляют собой экспериментальный спектр, сплошная черная линия - расчётный спектр, вертикальные штрихи – угловые положения брэгговских рефлексов, сплошная синяя линия – разностная кривая экспериментального и расчетного профиля. Звёздочкой отмечен рефлекс от окружения образца

Параметры кристаллической решетки, полученные из уточнения, имеют следующие значения:  $a = 6.9511(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.2801(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.2256(8) \text{ \AA}$ . Тем не менее, как видно из рисунка 3.1(б), наблюдается небольшое расхождение между Брэгговскими пиками расчётного и экспериментального профилей. Это может быть связано с влиянием эффекта преимущественной ориентации кристаллитов при измерении рентгеновской дифракции.

Таблица 3.1 – Структурные параметры порошковых соединений  $\text{Ho}_3\text{Co}$  полученные по данным нейтронной дифракции при  $T = 50 \text{ K}$

	$x(\Delta x)$	$y(\Delta y)$	$z(\Delta z)$
Ho1(8d)	0.1805(1)	0.0759(3)	0.1804(9)
Ho2(4c)	0.0465(1)	0.25	0.6128(5)
Co(4c)	0.3729(1)	0.25	0.3830(8)
$a = 6.9469(7) \text{ \AA}$ , $b = 9.2319(1) \text{ \AA}$ , $c = 6.2418(3) \text{ \AA}$ , $R_B = 2.33$ , $\chi^2 = 3.10$			

### 3.2 DC и AC магнитная восприимчивость поликристаллического образца $\text{Ho}_3\text{Co}$

На рисунке 3.2(a) представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Ho}_3\text{Co}$  измеренные по протоколу нагрев в магнитном поле после охлаждения в нулевом поле  $\chi^{\text{ZFC}}(T)$  (ZFC-кривая) и при охлаждении во внешнем магнитном поле  $\chi^{\text{FC}}(T)$  (FC-кривая). Из рисунка видно, что обе зависимости демонстрируют ярко выраженный пик при температуре Нееля  $T_N \approx 22$  К, соответствующий магнитному фазовому переходу из ПМ в АФМ состояние. С понижением температуры величина магнитной восприимчивости обеих кривых спадает, достигая минимума при температуре около  $T \sim 16$  К. Еще одна аномалия в виде ступеньки наблюдается на ZFC-FC кривых при  $T_{t1} \approx 15$  К. В области низких температур  $T < 8$  К на ZFC-FC кривых наблюдается термомагнитный гистерезис. Для  $\chi^{\text{ZFC}}(T)$  прослеживается четко выраженная аномалия в виде пика восприимчивости при  $T_{t2} \approx 8$  К, в то время как  $\chi^{\text{FC}}(T)$  продолжает расти вплоть до низких температур. Пик магнитной восприимчивости при  $T_{t2} \approx 8$  К ранее наблюдался в работе [21] при магнитных измерениях на монокристалле  $\text{Ho}_3\text{Co}$  и приписывался индуцированному температурой магнитному фазовому переходу типа порядок-порядок вследствие спиновой переориентации. Магнитные фазовые переходы при температурах  $T_N \approx 22$  К и  $T_{t2} \approx 8$  К также подтверждаются данными нейтронографических исследований на монокристаллическом образце  $\text{Ho}_3\text{Co}$  в работе [10].

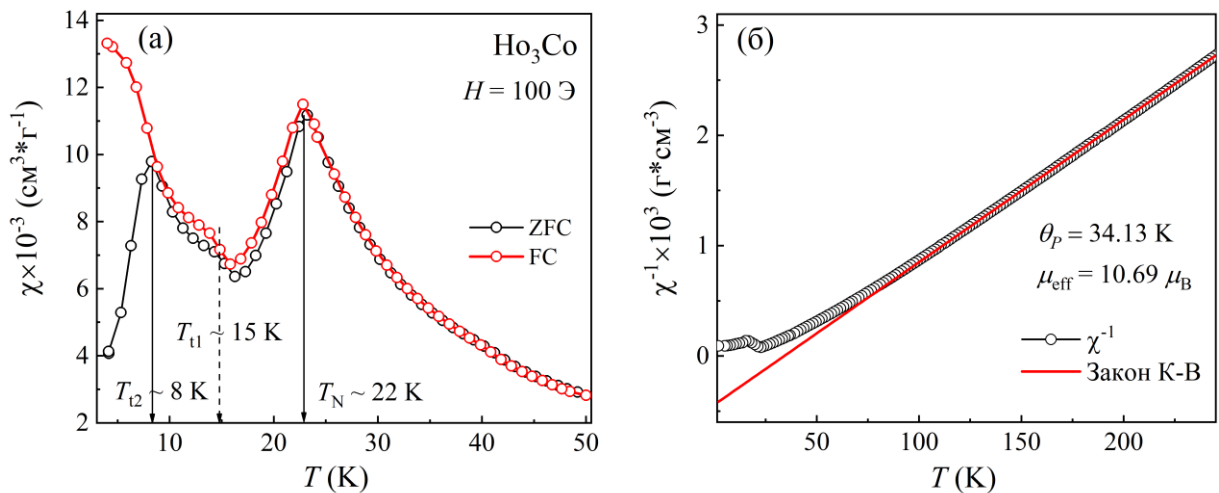


Рисунок 3.2 – (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости поликристаллического образца соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  снятых по протоколу ZFC-FC в поле 100 Э. (б) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi(T)$ . Красная линия представляет собой аппроксимацию обратной магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейсса

Температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$ , измеренная в поле  $H = 1$  кЭ, представлена на рисунке 3.2(б). Высокотемпературная часть  $\chi^{-1}(T)$  ( $T > 150$  К) аппроксимирована с использованием закона Кюри-Вейсса (К-В). Поскольку рассматриваемая магнитная система состоит из магнитных ионов  $\text{Ho}^{3+}$  с большим значением магнитного момента, то независимые от температуры диамагнитный вклад и вклад от ван-флековского парамагнетизма являются пренебрежимо малыми. Величина эффективного магнитного момента, рассчитанная из аппроксимации температурной зависимости обратной восприимчивости в температурном интервале  $150 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$  оценена как  $\mu_{eff}^{\text{Ho}} = 10.69 \mu_B$ . Это значение почти совпадает с теоретическим значением  $\mu_{eff} = 10.61 \mu_B$  для свободного иона  $\text{Ho}^{3+}$ . Величина парамагнитной температуры Кюри, установленная из аппроксимации обратной восприимчивости законом Кюри-Вейсса, составляет  $\theta_p = 34.1 \text{ К}$  и несколько выше значений, полученных при приложении магнитного поля вдоль разных осей монокристалла  $\text{Ho}_3\text{Co}$  в работе [21]. Положительное значение  $\theta_p$  при том, что основное состояние магнитной подсистемы является антиферромагнитным, свидетельствует о конкуренции ферромагнитных и антиферромагнитных обменов и доминировании ферромагнитного обмена. Отклонение температурной зависимости обратной восприимчивости от закона Кюри-Вейсса при температуре  $T < 125 \text{ К}$  наблюдалось ранее в [21] и может быть связано с эффектом кристаллического поля [135].

На рисунке 3.3 представлены температурные зависимости реальной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  компонент магнитной АС восприимчивости поликристаллического образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$ . Реальная компонента  $\chi'(T)$  напоминает температурную зависимость магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле  $\chi^{ZFC}(T)$  и демонстрирует широкий пик при температуре Нееля  $T_N \approx 22 \text{ К}$ , ступенчатый скачок при  $T_{t1} \approx 16 \text{ К}$  и широкую аномалию при  $T_{t2} \approx 8 \text{ К}$ . В интервале температур  $T_{t1} < T < T_N$  не наблюдается существенной зависимости вида  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  от частоты осциллирующего поля. На температурной зависимости мнимой компоненты  $\chi''(T)$  присутствует едва заметная аномалия вблизи температуры Нееля, что характерно для антиферромагнетиков. При температуре  $T_{t2}$  наблюдаются максимумы на температурных зависимостях реальной и мнимой компонент. Как видно из рисунка 3.3, при охлаждении ниже  $T < 13 \text{ К}$  проявляется ярко выраженная частотная зависимость  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  АС-восприимчивости. Так, частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости при температурах ниже  $13 \text{ К}$  свидетельствует о диссипации энергии в магнитной подсистеме вследствие необратимых процессов, возникающих при воздействии осциллирующего сигнала. Отчетливо наблюдается зависимость амплитуды и положения наблюдаемых максимумов от частоты осциллирующего магнитного поля при  $T_{t2}$ . Из рисунка 3.3 видно, что положение максимумов смещается в



сторону более высоких температур при увеличении частоты осциллирующего поля, как это обычно наблюдается в спин-стекольных системах [136]. Как можно видеть из рисунка, с ростом частоты осциллирующего поля амплитуда максимума на  $\chi'(T)$  уменьшается, а амплитуда мнимой компоненты растёт. Такое поведение температурных зависимостей АС-восприимчивости при  $T_{t2}$  хорошо коррелирует с поведением спин-стекольных систем. Как показал Дж. А. Мидош в своей работе [137], одним из признаков магнитных систем со спин-стекольным состоянием является соответствие температуры максимума на  $\chi''(T)$  точке перегиба на высокотемпературной стороне максимума  $\chi'(T)$ . Из рисунка 3.3 и вставки к нему видно, что для соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  это условие не выполняется.

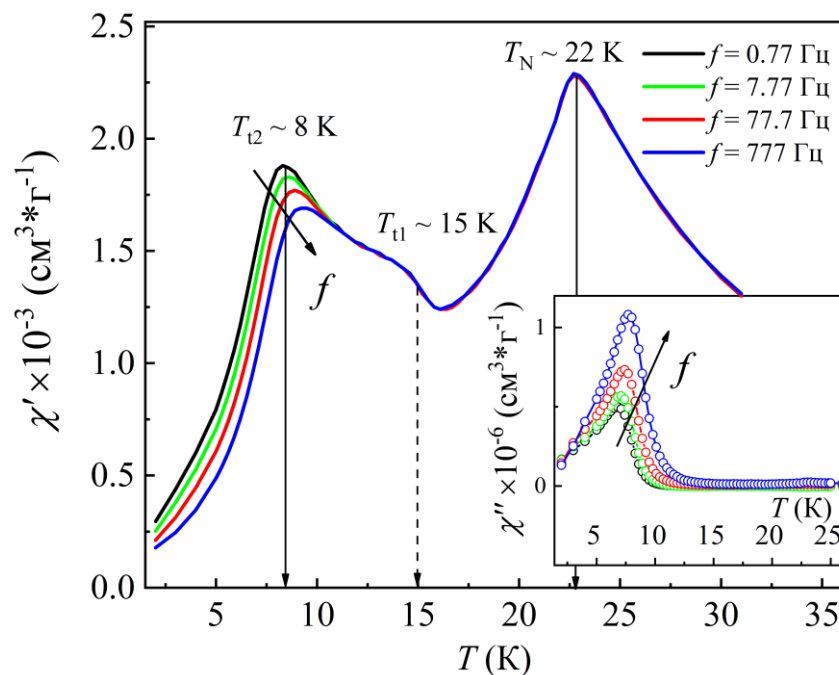


Рисунок 3.3 – Температурные зависимости реальной  $\chi'(T)$  и мнимой (вставка)  $\chi''(T)$  компонент АС магнитной восприимчивости, измеренных в осциллирующем магнитном поле с амплитудой  $H_a = 2$  Э и частотами  $f = 0.77, 7.77, 77.7$  и  $777$  Гц. Стрелки указывают направление смещения максимумов на температурных зависимостях при изменении частоты от низкой к высокой

В связи с неоднозначностью поведения частотной зависимости комплексной магнитной восприимчивости был произведен дополнительный анализ. Для установления типа низкотемпературного магнитного состояния в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  была проведена оценка параметра Мидоша  $\delta T_f = \Delta T_f / T_f \Delta \ln(f)$ , который используется для классификации магнитных систем стекольного типа [137]. Данный параметр имеет характерные области значений свойственные каноническим спин-стекольным системам и магнитным системам на основе невзаимодействующих (суперпарамагнетизм) или взаимодействующих магнитных кластеров, частиц и других систем., где наблюдаются эффекты блокировки. Оценка параметра Мидоша

для  $\text{Ho}_3\text{Co}$  была проведена по максимуму на  $\chi''(T)$ , и показала расчётное значение  $\delta T_f \approx 0.017$ . Таким образом, оцененная величина  $\delta T_f$  попадает в интервал значений 0.005–0.018, характерных для канонических спиновых стекол, и близка к верхней границе [137]. Также  $\delta T_f$  близка к значениям, наблюдаемым в редкоземельных интерметаллидах, проявляющих низкотемпературное магнитное состояние типа «кластерного стекла» [25]. Это значение существенно меньше, чем те, что наблюдаются в суперпарамагнитных системах, демонстрирующих высокую чувствительность к изменению частоты ( $\delta T_f > 0.1$ ) [139].

Следует отметить, что эффекты замораживания и блокировки магнитных моментов – не единственные возможные механизмы, объясняющие такое поведение температурных зависимостей АС-магнитной восприимчивости. Так, например, сообщалось, что ферримагнитный  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  демонстрирует поведение, подобное спиновому стеклу ( $\delta T_f = 0.015$ ) вследствие динамики движения доменных границ при низких температурах [140]. В параграфе 1.3.2. отмечалось, что ниже  $T_{t2} \approx 8$  К возникает небольшая ферромагнитная компонента вдоль кристаллографической  $a$ -оси, как следствие раскомпенсации низкотемпературной АФМ структуры. Таким образом, указанная выше сильная частотная зависимость АС-восприимчивости в области температур  $T_{t2} \approx 8$  К может быть связана с появлением спонтанной намагниченности и доменной структуры с узкими доменными границами, для которых могут наблюдаться эффекты пиннинга.

### 3.3 Нейтронографическое исследование магнитной структуры $\text{Ho}_3\text{Co}$

Для изучения магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  с изменением температуры нами было проведено нейтронографическое исследование в широком температурном интервале 1.5 К – 50 К. В данном параграфе будут рассмотрены результаты исследования особенностей дальнего магнитного порядка в  $\text{Ho}_3\text{Co}$ .

#### 3.3.1 Магнитная фазовая диаграмма соединения $\text{Ho}_3\text{Co}$

На рисунке 3.4(а,б) изображены нейтронограммы измеренные на монохроматичном пучке нейтронов с длиной волны  $\lambda = 4.2 \text{ \AA}$  в интервале температур от 2 К до 26 К с шагом  $\Delta T = 2 \text{ К}$ . Как видно из рисунка 3.4(а), в области малых углов наблюдается весьма сложная картина распределения интенсивности. При температуре 24 К появляется Брэгговский пик в области углов рассеяния  $2\theta = 4.78^\circ$  с небольшой интенсивностью, соответствующий магнитному нулевому сателлиту  $(0\ 0\ 0)^+$ , который описывается несоизмеримым волновым вектором  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = \mu \mathbf{b}_1$ , со значением  $\mu = 0.133$ ,  $b_1 = \frac{2\pi}{a}$  и свидетельствует о появлении несоизмеримой антиферромагнитной фазы. На рисунке 3.4(б) видно, что при достижении температуры  $T = 22 \text{ К}$  так же появляется небольшая интенсивность Брэгговского пика от плоскости  $(0\ 1\ 0)$  в области углов рассеяния  $2\theta = 26.31^\circ$ . Данный пик запрещен законами погасания для орторомбической кристаллической структуры  $\text{Ho}_3\text{Co}$  с пространственной группой  $Pnma$  ( $k = 2n + 1$  для  $(0\ k\ 0)$ ). Отражение от плоскости  $(0\ 1\ 0)$  сигнализирует о существовании в магнитной подсистеме соизмеримой антиферромагнитной компоненты, описываемой волновым вектором  $\mathbf{k}_C = 0$ . При охлаждении от 22 К до 18.5 К нулевой сателлит сдвигается в область больших углов и волновой вектор принимает значение  $\mu = 0.153$ . При этом наблюдается перераспределение интенсивности: интенсивность несоизмеримых магнитных пиков падает, в то время как интенсивность соизмеримых магнитных пиков возрастает (смотри рисунок 3.5(б)). При дальнейшем охлаждении наблюдается обратный процесс – падение вклада от соизмеримой компоненты и рост вклада от несоизмеримой компоненты. Таким образом, в области температур  $T \sim 16 \text{ К}$  наблюдается значительная перестройка конфигурации магнитных моментов, связанная с перераспределением вкладов от соизмеримой и несоизмеримой компонент.

При температуре  $T = 18.5 \text{ К}$  наблюдается небольшое расщепление с появлением в малых углах при  $2\theta = 4.31^\circ$  пика меньшей интенсивности. Подобная асимметрия нулевого сателлита является проявлением хорошо известного

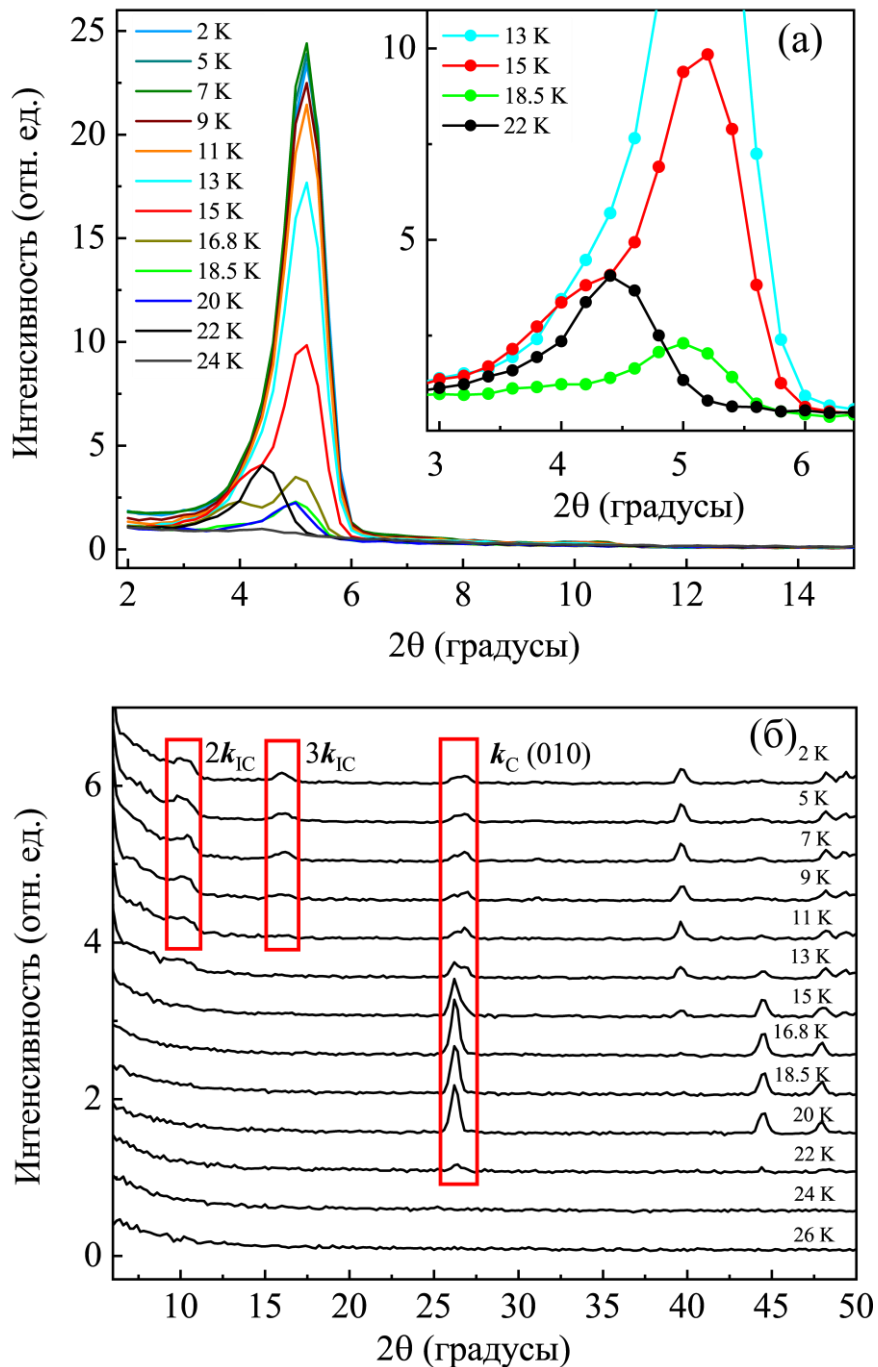


Рисунок 3.4 – Нейтронограммы снятые на длине волны  $\lambda = 4.2 \text{ \AA}$  в области малых углов с изменением температуры от 2 К до 26 К с шагом  $\sim \Delta T = 2 \text{ К}$ : (а) область малых углов рассеяния, (б) область больших углов рассеяния

«зонтичного эффекта», связанного с малым углом полураствора дебаевского конуса  $2\theta$  и конечным размером окна детектора. В области больших углов дополнительных сателлитов за исключением тех, что описываются волновым вектором  $k_{IC}$  обнаружено не было. Таким образом, мы считаем, что пик при  $2\theta = 4.31^\circ$  вблизи направления прямого пучка является артефактом эксперимента и при дальнейшем анализе данных нейтронной дифракции учитываться не будет.

При температуре 11 К и ниже на нейтронограммах наблюдается магнитные пики, индексируемые второй гармоникой  $2\mathbf{k}_{\text{IC}}$  и пятой гармоникой  $5\mathbf{k}_{\text{IC}}$ . При температурах ниже 9 К на нейтронограммах наблюдается магнитный пик, индексируемый третьей и четвертой гармониками  $3\mathbf{k}_{\text{IC}}$  и  $4\mathbf{k}_{\text{IC}}$ . Появление на дифрактограмме высших гармоник указывает на развитие ангармонизма волны магнитной структуры и может быть связано с эволюцией несоизмеримой амплитудно-модулированной магнитной структуры по направлению к магнитной структуре с равными магнитными моментами типа «антифазных доменов». Такой процесс в литературе называется «squaring-up» [141] или выравнивание магнитных моментов амплитудно-модулированной магнитной структуры. Мы вернемся к этому вопросу позже при анализе низкотемпературной магнитной структуры  $\text{No}_3\text{Co}$ .

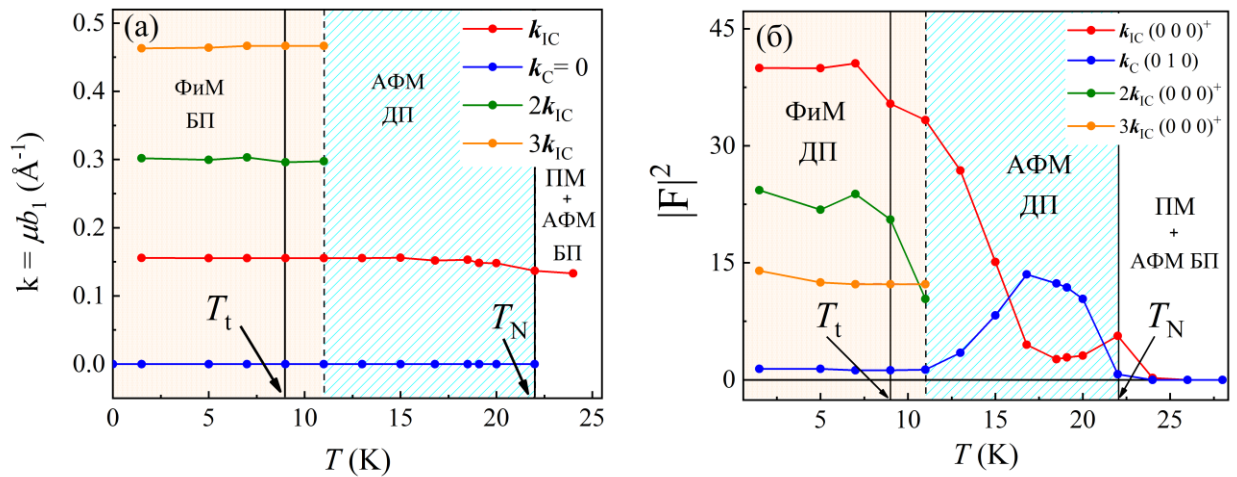


Рисунок 3.5 – (а) Температурная зависимость компонент волновых векторов  $\mathbf{k}_{\text{IC}}$ ,  $\mathbf{k}_{\text{C}}$ ,  $2\mathbf{k}_{\text{IC}}$  и  $3\mathbf{k}_{\text{IC}}$ . (б) Температурные зависимости квадрата структурного фактора  $|\mathbf{F}|^2$  магнитного рефлекса (010) и сателлитов  $(000)^+$  несоизмеримых волновых векторов  $\mathbf{k}_{\text{IC}}$ ,  $2\mathbf{k}_{\text{IC}}$  и  $3\mathbf{k}_{\text{IC}}$ . Величина  $|\mathbf{F}|^2$  сателлита  $(000)^+$   $\mathbf{k}_{\text{IC}}$  уменьшена в 90 раз, величина  $|\mathbf{F}|^2$  рефлекса (010)  $\mathbf{k}_{\text{C}}$  уменьшена в 5 раз

### 3.3.2 Уточнение высокотемпературной магнитной структуры при $T = 15$ К по методу Ритвельда

При большой длине волны нейтронов  $\lambda = 4.2 \text{ \AA}$  на дифракционных данных получается добиться очень хорошего разрешения в области малых значений переданного импульса. Тем не менее, основная масса структурных Брэгговских пиков от орторомбической структуры  $\text{Ho}_3\text{Co}$  на дифрактограмму не попадает. Поэтому для уточнения магнитной структуры по методу Ритвельда необходимы дифракционные данные, измеренные с меньшей длиной волны нейтронного пучка. В нашей работе для проведения количественного описания конфигурации магнитных моментов в области сосуществования соизмеримой и несоизмеримой компонент соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  был проведен анализ данных нейтронной дифракции, измеренных на нейтронном пучке с длиной волны  $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$  по методу Ритвельда с использованием подхода магнитных суперпространственных групп.

На рисунке 3.6 приведены нейтронограммы порошкового образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$ , измеренные при температурах  $T = 50$  и  $15$  К на монохроматичном пучке нейтронов с длиной волны  $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$ . Как видно из рисунка 3.6, при охлаждении ниже температуры Нееля на нейтронограмме появляется серия магнитных Брэгговских пиков, отсутствующих на нейтронограмме, измеренной в парамагнитном состоянии (смотри рисунок 3.6). Анализ нейтронограммы по методу Ле-Бейла [131] в интервале углов рассеяния  $2^\circ < 2\theta < 81.8^\circ$  позволил определить волновые вектора магнитной структуры  $\mathbf{k}_C = 0$  и  $\mathbf{k}_{1C} = \mu \mathbf{b}_1$ , где  $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}$  и  $\mu = 0.155$ , а также установить профильные параметры. Таким образом, магнитная структура  $\text{Ho}_3\text{Co}$  при температурах ниже температуры Нееля обладает соизмеримой и несоизмеримой компонентами, описываемыми волновыми векторами  $\mathbf{k}_C$  и  $\mathbf{k}_{1C}$ . Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования нейтронной дифракции на монокристалле  $\text{Ho}_3\text{Co}$  [10]. В соответствии с общепринятым стандартом обозначений, разработанным А. Р. Cracknell, В. Davies, S. C. Miller, and W. F. Love (CDML-система) [145], волновые вектора  $\mathbf{k}_{1C} = (\mu \ 0 \ 0)$  и  $\mathbf{k}_C = 0$  соответствуют  $\Sigma$ -линии и симметричной  $\Gamma$ -точке первой зоны Бриллюэна, соответственно. Поскольку магнитоупорядоченное состояние  $\text{Ho}_3\text{Co}$  характеризуется двумя волновыми векторами, которые не принадлежат одной звезде волновых векторов (смотри формализм волнового вектора в книге Ю.А. Изюмова и др. «Нейтроннография магнетиков» [48]), то, согласно теории фазовых переходов Л. Ландау [55], магнитное состояние соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  ниже температуры Нееля описывается суперпозицией двух неприводимых представлений.

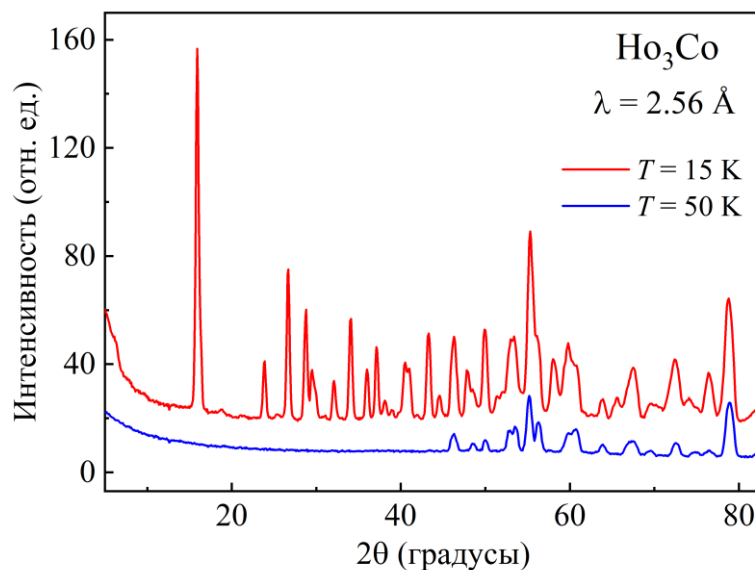


Рисунок 3.6 – Нейтронограмма порошкового образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$  измеренная нейтронном пучке с длиной волны  $\lambda = 2.56 \text{ \AA}$  при температурах  $T = 50$  и  $15 \text{ K}$

Симметрия парамагнитной фазы соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  описывается серой Шубниковской группой  $R\bar{3}m.1'$ , указанной в соответствии с новой унифицированной системой обозначений групп магнитной симметрии [146]. Операции симметрии точечной серой группы  $m\bar{3}m.1'$  представлены в таблице 3.2. Малая группа волнового вектора  $G_{\mathbf{k}_{IC}}$  включает в себя 8 элементов симметрии  $\{E, 2_x, m_y, m_z, 1', 2'_x, m'_y, m'_z\}$ , которые оставляют волновой вектор  $\mathbf{k}_{IC} = (\mu \ 0 \ 0)$  инвариантным. Звезда волнового вектора  $\{\mathbf{k}_{IC}\}$  в таком случае имеет два луча. Расширенная группа волнового вектора  $\Omega_{\mathbf{k}_{IC}, -\mathbf{k}_{IC}}$  включает в себя все операции симметрии малой группы  $G_{\mathbf{k}_{IC}}$  и, дополнительно, те операции, которые преобразуют волновой вектор  $\mathbf{k}_{IC}$  в  $-\mathbf{k}_{IC}$ :  $\{2_y, 2_z, m_x, \bar{1}, 2'_y, 2'_z, m'_x, \bar{1}'\}$ . Таким образом, расширенная группа волнового вектора  $\Omega_{\mathbf{k}_{IC}, -\mathbf{k}_{IC}}$  содержит все 16 операций симметрии серой парамагнитной группы. Для соизмеримого волнового вектора  $\mathbf{k}_C = 0$  малая группа волнового вектора  $G_{\mathbf{k}_C}$  совпадает с точечной парамагнитной группой, и звезда волнового вектора  $\{\mathbf{k}_C\}$  имеет всего один луч.

Таблица 3.2 – Операции симметрии точечной группы  $mmm.1'$ . Полный набор элементов симметрии может быть получен путем комбинирования представленных элементов с операцией инверсии времени  $\{1'|0\ 0\ 0\}$

№	Символы Зейтца	Преобразование координат
1	$E$	$x, y, z, +1$
2	$2_x$	$x, -y, -z, +1$
3	$2_y$	$-x, y, -z, +1$
4	$2_z$	$-x, -y, z, +1$
5	$\bar{1}$	$-x, -y, -z, +1$
6	$m_x$	$-x, y, z, +1$
7	$m_y$	$x, -y, z, +1$
8	$m_z$	$x, y, -z, +1$

Поиск неприводимых представлений расширенной группы волнового вектора для несоизмеримой компоненты с волновым вектором  $\mathbf{k}_{IC} = (\mu\ 0\ 0)$  и неприводимых представлений группы волнового вектора для соизмеримой компоненты с волновым вектором  $\mathbf{k}_C = 0$  был проведен при помощи программного пакета ISODISTORT [58]. Анализ показал, что для расширенной группы волнового вектора  $\Omega_{\mathbf{k}_{IC}, -\mathbf{k}_{IC}}$  существуют четыре двумерных физически неприводимых представлений (ФНП)  $m\Sigma_1, m\Sigma_2, m\Sigma_3, m\Sigma_4$ . Физически неприводимые представления  $m\Sigma_1, m\Sigma_2, m\Sigma_3, m\Sigma_4$  получены из четырех малых неприводимых представлений (МНП) с размерностью  $N = 1$  за счет добавки комплексно-сопряженной части в матрицу НП в соответствии с алгоритмом, изложенным в работе [50]. Учитывая, что размерность малых неприводимых представлений  $N = 1$ , можно сделать вывод о том, что каждому ФНП соответствует только одна магнитная суперпространственная группа, которая является изотропной подгруппой для группы симметрии, описывающей парамагнитную фазу. Для группы волнового вектора  $G_{\mathbf{k}_C}$  существует 8 одномерных ФНП типа  $m\Gamma$ . Установлено, что только пять из них:  $m\Gamma_{1+}, m\Gamma_{1-}, m\Gamma_{2-}, m\Gamma_{3-}, m\Gamma_{4-}$  допускают образование антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов. Оставшиеся  $m\Gamma_{2+}, m\Gamma_{3+}, m\Gamma_{4+}$  задают ферромагнитное упорядочение в направлении трех кристаллографических осей  $a, b$  и  $c$  кристалла  $\text{Ho}_3\text{Co}$ , соответственно.



Для родительских группы  $\Omega_{k_{1C}, -k_{1C}}$  и  $G_{k_C}$  могут быть установлены активные неприводимые представления и связанные с ними изотропные подгруппы, чьи элементы симметрии сохраняют инвариантным соответствующий вектор параметра порядка. Тогда суперпозиция двух неприводимых представлений означает, что симметрия магнитной структуры описывается пересечением двух найденных изотропных подгрупп. Для несоизмеримой компоненты вектор параметра порядка имеет размерность  $N = 2$  (соответствует размерности ФНП  $m\Sigma_n$ ) и записывается в общем виде, как  $(a, b)$ . Для соизмеримой компоненты вектор параметра порядка имеет размерность  $N = 1$  (соответствует размерности ФНП  $m\Gamma_n$ ) и записывается в общем виде как  $(a)$ . Полный список изотропных подгрупп для соизмеримой и несоизмеримой компонент, а также список их пересечений получен с помощью ISODISTORT и представлен в таблицах 3.3, 3.4 и 3.5. При этом необходимо отметить, что поиск пересечений магнитных суперпространственных групп, описывающих несоизмеримую компоненту и определенных в пространстве с размерностью  $3 + 1$ , и Шубниковских групп магнитной симметрии, описывающих соизмеримую компоненту и определенных в пространстве с размерностью 3, осуществлялся при помощи алгоритма, опубликованного в работе [147] и имплементированного в программный пакет ISODISTORT. Таким образом, было найдено 20 возможных пересечений, каждое из которых описывается подгруппой с индексом  $i = 2$ . Список всех возможных пересечений дан в таблице 3.5 с использованием стандартной установки.

Таблица 3.3 – Физически неприводимые представления  $m\Sigma_1$ ,  $m\Sigma_2$ ,  $m\Sigma_3$ ,  $m\Sigma_4$  расширенной группы волнового вектора  $G_{k_{1C}, -k_{1C}}$  и соответствующие МСГ в стандартной установке. Для МСГ указаны индексы подгруппы относительно серой Шубниковской группы  $Pm\bar{1}'$ , направление вектора параметра порядка и базис суперъчейки в 4-х мерном пространстве

ФНП	Индекс подгруппы $i$	Направление ВПП	Базис	МСГ согласно ISODISTORT в стандартной установке
$m\Sigma_1$	1	(a,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pm\bar{1}'(00g)000s$ (№ 62.1.9.5. m442) $(a_2, a_3, a_1, a_4)$
$m\Sigma_2$	1	(a,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pm\bar{1}'(00g)s00s$ (№ 62.1.9.6. m442) $(a_2, a_3, a_1 + a_4, a_4)$
$m\Sigma_3$	1	(a,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pm\bar{1}'(00g)000s$ (№ 62.1.9.5. m442) $(a_2, a_3, a_1 + a_4, a_4)$
$m\Sigma_4$	1	(a,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pm\bar{1}'(00g)s00s$ (№ 62.1.9.5. m442) $(a_2, a_3, a_1, a_4)$

Таблица 3.4 – Физически неприводимые представления  $m\Gamma_{1+}$ ,  $m\Gamma_{1-}$ ,  $m\Gamma_{2-}$ ,  $m\Gamma_{3-}$ ,  $m\Gamma_{4-}$  группы волнового вектора  $G_{kC}$  и соответствующие Шубниковские группы в стандартной установке. Для Шубниковских групп указаны индексы подгруппы относительно серой Шубниковской группы  $Pnma.1'$ , направление вектора параметра порядка и базис ячейки в 3-х мерном пространстве

ФНП	Индекс подгруппы $i$	ВПП	Базис	МСГ согласно ISODISTORT в стандартной установке
$m\Gamma_{1+}$	2	(a)	(0, 0, 0)	$Pnma.1'$ (№ 62.441) ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ )
$m\Gamma_{1-}$	2	(a)	(0, 0, 0)	$Pn'm'a'$ (№ 62.449) ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ )
$m\Gamma_{2-}$	2	(a)	(0, 0, 0)	$Pnma'$ (№ 62.445) ( $\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_2, -\mathbf{a}_3$ )
$m\Gamma_{3-}$	2	(a)	(0, 0, 0)	$Pn'ma$ (№ 62.443) ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ )
$m\Gamma_{4-}$	2	(a)	(0, 0, 0)	$Pnm'a$ (№ 62.444) ( $-\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ )

Таблица 3.5 – Возможные пересечения магнитных суперпространственных групп и Шубниковских групп, определяющие симметрию магнитной фазы с соизмеримой и несоизмеримой компонентами записанные в стандартной установке. Для МСГ указаны индексы подгруппы относительно серой группы  $Pnma.1'$ , направление вектора параметра порядка и базис суперячейки в 4-х мерном пространстве

ФНП	Индекс подгруппы $i$	ВПП	Базис	МСГ согласно ISODISTORT в стандартной установке
$m\Gamma_{1+} + m\Sigma_1$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pmcsn.1'(00g)000$ (№ 62.1.9.5. m441.1) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{1-} + m\Sigma_1$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pm'c'n'(00g)s00$ (№ 62.1.9.6. m449.1) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{2-} + m\Sigma_1$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pmcs'n(00g)000$ (№ 62.1.9.5. m445.1) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{3-} + m\Sigma_1$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pmcsn'(00g)000$ (№ 62.1.9.5. m443.1) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{4-} + m\Sigma_1$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pm'cm(00g)s00$ (№ 62.1.9.6. m444.1) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{1+} + m\Sigma_2$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pmcsn.1'(00g)s00$ (№ 62.1.9.6. m441.1) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{1-} + m\Sigma_2$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pm'c'n'(00g)000$ (№ 62.1.9.5. m449.1) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )

$m\Gamma_{2-} + m\Sigma_2$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pmc'n(00g)s00$ (№ 62.1.9.6. <i>m445.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{3-} + m\Sigma_2$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pmcn'(00g)000$ (№ 62.1.9.6. <i>m443.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{4-} + m\Sigma_2$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pm'cn(00g)000$ (№ 62.1.9.5. <i>m444.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{1+} + m\Sigma_3$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pmcn.1'(00g)000$ (№ 62.1.9.5. <i>m441.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{1-} + m\Sigma_3$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pm'c'n'(00g)s00$ (№ 62.1.9.5. <i>m449.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{2-} + m\Sigma_3$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pmc'n(00g)000$ (№ 62.1.9.5. <i>m445.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{3-} + m\Sigma_3$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pm'cn(00g)s00$ (№ 62.1.9.6. <i>m444.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{4-} + m\Sigma_3$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pmcn'(00g)000$ (№ 62.1.9.5. <i>m443.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{1+} + m\Sigma_4$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 1/4)	$Pmcn.1'(00g)s00$ (№ 62.1.9.6. <i>m441.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{1-} + m\Sigma_4$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pm'c'n'(00g)000$ (№ 62.1.9.5. <i>m449.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{2-} + m\Sigma_4$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pmc'n(00g)s00$ (№ 62.1.9.6. <i>m445.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{3-} + m\Sigma_4$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pmcn'(00g)s00$ (№ 62.1.9.6. <i>m443.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )
$m\Gamma_{4-} + m\Sigma_4$	2	(a b,0)	(0, 0, 0, 0)	$Pm'cm(00g)000$ (№ 62.1.9.5. <i>m444.1</i> ) ( $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_4$ )

Для установления МСГ, описывающей магнитную структуру соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  при температуре 15 К, было проведено уточнение по методу Ритвельда каждой из 20 возможных моделей магнитной структуры при помощи программного пакета JANA2020. Анализ показал, что наилучшая сходимость между модельным и экспериментальным профилями достигается для орторомбической модели МСГ  $Pm'cn(00g)000$ , соответствующей суперпозиции ФНП  $[\mathbf{k}_C]m\Gamma_{4-}$  и  $[\mathbf{k}_{IC}]m\Sigma_4$  чьи элементы симметрии сохраняют инвариантным следующее направление ВПП (a|b, 0).

В таблице 3.6 представлен набор операций симметрии МСГ  $Pm'cn(00g)000$  в том виде, который используется в карточках симметрии в программе JANA2020. На рисунке 3.7 показан результат уточнения магнитной структуры соединения

Н<sub>3</sub>Со при  $T = 15$  К с использованием МСГ  $Pm'cn(00g)000$ . Согласно установленной модели, магнитная структура представляет собой скошенные спиновые волны, которые распространяются по неэквивалентным позициям  $8d$  и  $4c$  вдоль кристаллографического направления  $c$  дочерней структуры, представленной в стандартной установке (соответствует кристаллографическому направлению  $a$  в родительской структуре). Переход из родительской в стандартную установку осуществляется при помощи преобразования:

$$a_s = T * a_p, \quad (3.1)$$

где  $a_s = \sum_{i=1}^4 a_{si}$  – базисный вектор в 3+1 пространстве в стандартной установке,  $a_p = \sum_{i=1}^4 a_{pi}$  – базисный вектор в родительской установке,  $T$  – матрица перехода размерности  $4 \times 3$ :

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Визуализация магнитной структуры соединения Н<sub>3</sub>Со описываемой МСГ  $Pm'cn(00g)000$  в стандартной установке показана на рисунке 3.8 Уточненные компоненты модулирующих функций магнитного момента, описываемых уравнением (1.25) представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.6 – Набор операций симметрии МСГ  $Pm'cn(00g)000$  в соответствии с формализмом записи операторов симметрии в суперпространстве размерностью  $3 + 1$ , принятом в программе JANA2020

№	Символы Зейца	Преобразования координат
1	$\{E 0\ 0\ 0\ 0\}$	$x_1, x_2, x_3, x_4, m$
2	$\{m_z \left  \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right.\}$	$x_1 + \frac{1}{2}, x_2 + \frac{1}{2}, -x_3 + \frac{1}{2}, -x_4, m$
3	$\{m_y \left  0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right.\}$	$x_1, -x_2 + \frac{1}{2}, x_3 + \frac{1}{2}, x_4, m$
4	$\{2_x \left  \frac{1}{2} 0\ 0\ 0 \right.\}$	$x_1 + \frac{1}{2}, -x_2, -x_3, -x_4, m$
5	$\{\bar{1}' 0\ 0\ 0\ 0\}$	$-x_1, -x_2, -x_3, -x_4, -m$
6	$\{2'_z \left  \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right.\}$	$-x_1 + \frac{1}{2}, -x_2 + \frac{1}{2}, x_3 + \frac{1}{2}, x_4, -m$
7	$\{2'_y \left  0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right.\}$	$-x_1, x_2 + \frac{1}{2}, -x_3 + \frac{1}{2}, -x_4, -m$
8	$\{m'_x \left  \frac{1}{2} 0\ 0\ 0 \right.\}$	$-x_1 + \frac{1}{2}, x_2, x_3, x_4, -m$

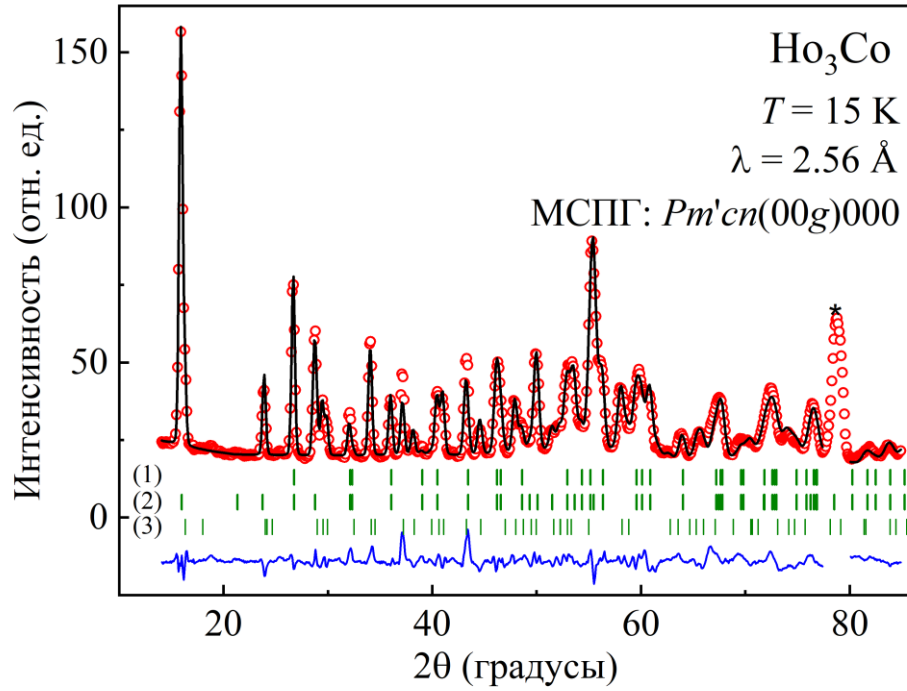


Рисунок 3.7 – Порошковая нейтронограмма  $\text{Ho}_3\text{Co}$  измеренная при температуре 15 К. Красные символы представляют собой экспериментальный профиль, а сплошная черная линия представляет модельный профиль. Положения структурных пиков обозначены вертикальными рисками с меткой (1), магнитных рефлексов индексируемых  $k_C$ , обозначены меткой (2) положения магнитных рефлексов индексируемых  $k_{IC}$ , обозначены меткой (3). Звездочкой обозначен пик от алюминия

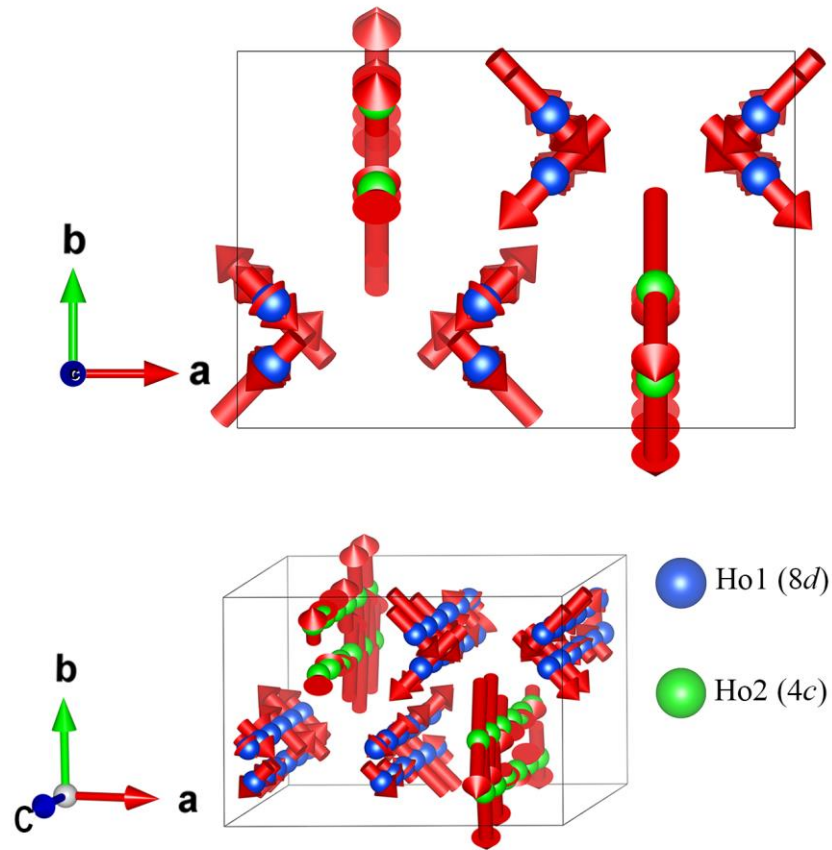


Рисунок 3.8 Визуализация несоизмеримой АФМ структуры  $\text{Ho}_3\text{Co}$  по данным нейтронной дифракции снятым при температуре 15 К, используя модель МСГ  $Pm'cn(00g)000$

Таблица 3.7 – Уточненные параметры модулирующих функций магнитного момента  $M_i^0$ ,  $M_i^{\sin}$  и  $M_i^{\cos}$  в единицах  $\mu_B$  для симметрично неэквивалентных магнитных атомов Ho1 и Ho2, полученные с использованием модели МСГ  $Pm'cn(00g)000$ . В последнем столбце показана амплитуда ССВ атомов Ho

Позиция		$x$	$y$	$z$	$ M _{max}$
Ho1	$M_i^0$	1.546(57)	1.612(59)	0.604(	2.314(82)
	$M_i^{\sin}$	4.598(12)	4.793(11)	1.796(	6.880(160)
	$M_i^{\cos}$	0*	0*	0*	0
Ho2	$M_i^0$	0	4.603(92)	-4.526(1)	6.455(92)
	$M_i^{\sin}$	0	4.852(111)	-4.772(0)	6.805(111)
	$M_i^{\cos}$	0)	3.819(93)	-3.756(0)	5.356(93)
$R_F^{\text{ад}} = 3.49 \%$ , $R_F^{\text{маг}} = 5.35 \%$					

### 3.4 Обсуждение полученных результатов

В соответствии с данными нейтроннографического исследования порошкового образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$ , несоизмеримая структура ниже температуры Нееля  $T_N \approx 22$  К описывается комбинацией двух волновых векторов  $\mathbf{k}_{IC} = (\mu \ 0 \ 0)$  и  $\mathbf{k}_C = 0$ , где  $\mu = 0.155$ . Проведенный симметричный анализ с использованием формализма магнитных суперпространственных групп показал, что суперпозиция физически неприводимых представлений  $[\mathbf{k}_C]m\Gamma_{4-}$  и  $[\mathbf{k}_{IC}]m\Sigma_4$  приводит к реализации в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  при  $T = 15$  К сложной несоизмеримой магнитной структуры, описываемой магнитной суперпространственной группой  $Pm'cn(00g)000$ . Отметим, что группа  $Pm'cn(00g)000$  состоит из элементов симметрии, найденных как пересечение двух изотропных подгрупп:

- МСГ № 62.1.9.6.  $m442.2 \ Pm'cn.1'(00g)s00s$ , базис относительно системы координат родительской парамагнитной структуры  $\{(0,1,0,0), (0,0,1,0), (1,0,0,0), (0,0,0,1)\}$ , сдвиг начала координат  $(0,0,0,1/4)$ , чьи элементы симметрии сохраняют инвариантным направление вектора параметра порядка  $(a, 0)$  активного неприводимого представления  $[\mathbf{k}_{IC}]m\Sigma_4$ ;
- Шубниковская группа № 62.444  $Pnm'a$ , базис относительно системы координат родительской парамагнитной структуры  $\{(-1,0,0), (0, -1,0), (0,0,1)\}$ , сдвиг начало координат  $(0,0,0)$ , чьи элементы симметрии сохраняют инвариантным направление вектора параметра порядка  $(a)$  активного неприводимого представления  $[\mathbf{k}_C]m\Gamma_{4-}$ .

Алгоритм нахождения магнитной суперпространственной группы, образованной суперпозицией двух неприводимых представлений, одно из которых описывает несоизмеримую компоненту магнитной структуры, а второе соизмеримую компоненту магнитной структуры изложен в работе [147] и имплементирован в программный пакет ISODISTORT.

Отметим также, что магнитная структура сохраняет несоизмеримый характер вплоть до самых низких температур  $T = 1.5$  К. Для соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$  с некрамерсовым редкоземельным ионом  $\text{Ho}^{3+}$ , обладающим синглетным основным состоянием, это объясняется смешиванием двух первых низколежащих синглетных уровней и образованием квазидублетного состояния [141]. Тем не менее, амплитудно-модулированные магнитные структуры в редкоземельных интерметаллических соединениях с магнитными  $R$  ионами, обладающими стабильным магнитным моментом обусловленным локализованными  $4f$ -электронами, являются нестабильными и могут считаться частично упорядоченными структурами. Естественным механизмом минимизации энтропии при охлаждении соединения с амплитудно-модулированной структурой

становится эволюция волны спиновой плотности по направлению к магнитным структурам с равными значениями магнитных моментов через механизм «lock-in» перехода в соизмеримую фазу или через процесс выравнивания магнитных моментов несоизмеримой магнитной структуры и формирования системы антифазных доменов. Характерным признаком равномоментной магнитной структуры является появление нечетных гармоник  $3\mathbf{k}_{\text{IC}}, 5\mathbf{k}_{\text{IC}}$  на нейтронограммах в области низких температур. Данные нейтронной дифракции порошкового образца  $\text{Ho}_3\text{Co}$  при температурах ниже 11 К демонстрируют присутствие нечетных гармоник  $3\mathbf{k}_{\text{IC}}, 5\mathbf{k}_{\text{IC}}$ , что свидетельствует о реализации механизма выравнивания волны спиновой плотности в соединении  $\text{Ho}_3\text{Co}$  в области низких температур.

Тем не менее, помимо нечетных гармоник на нейтронограммах присутствуют и четные гармоники  $2\mathbf{k}_{\text{IC}}, 4\mathbf{k}_{\text{IC}}$ . Одним из возможных объяснений появления четных гармоник является сложный магнитоструктурный переход, при котором волна спиновой плотности приводит к появлению в решетке волны зарядовой плотности, как это происходит, например, в чистом металлическом Cr [148]. Отметим, что эффект волны зарядовой плотности был экспериментально подтвержден в изоструктурном соединении  $\text{Y}_3\text{Co}$  [7]. В этом случае нечетные гармоники на нейтронограмме были бы магнитной природы, а четные гармоники были бы результатом ядерного рассеяния нейтронов. Тем не менее, данный механизм не объясняет наличие гистерезиса на температурных зависимостях магнитной АС-восприимчивости в области низких температур и не объясняет появление небольшой спонтанной намагниченности, наблюдаемой на данных магнитных измерений на монокристалле при приложении магнитного поля вдоль кристаллографического направления  $a$  [21].

Альтернативный механизм предполагает магнитный характер сателлитов от четных гармоник  $2\mathbf{k}_{\text{IC}}, 4\mathbf{k}_{\text{IC}}$  и связан с эволюцией к равномоментной магнитной структуре. Для объяснения этого механизма на рисунке 3.9(а) построена проекция магнитного момента на кристаллографическое направление  $c$  дочерней структуры (соответствует направлению  $a$  родительской структуры) для цепочек атомов Ho в позициях  $4c$  и  $8d$ . Каждая цепочка состоит из двух атомов, чьи магнитные моменты связаны элементом симметрии  $\{m_y | 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$ :  $x_1, -x_2 + \frac{1}{2}x_3 + \frac{1}{2}x_4, m$ . Тогда, воспользовавшись уравнением (1.28) получим:

$$\begin{pmatrix} M_{\mu}^x \\ M_{\mu}^y \\ M_{\mu}^z \end{pmatrix} = 1 * (-1) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{\nu}^x \\ M_{\nu}^y \\ M_{\nu}^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -M_{\nu}^x \\ M_{\nu}^y \\ -M_{\nu}^z \end{pmatrix} \quad (3.3)$$



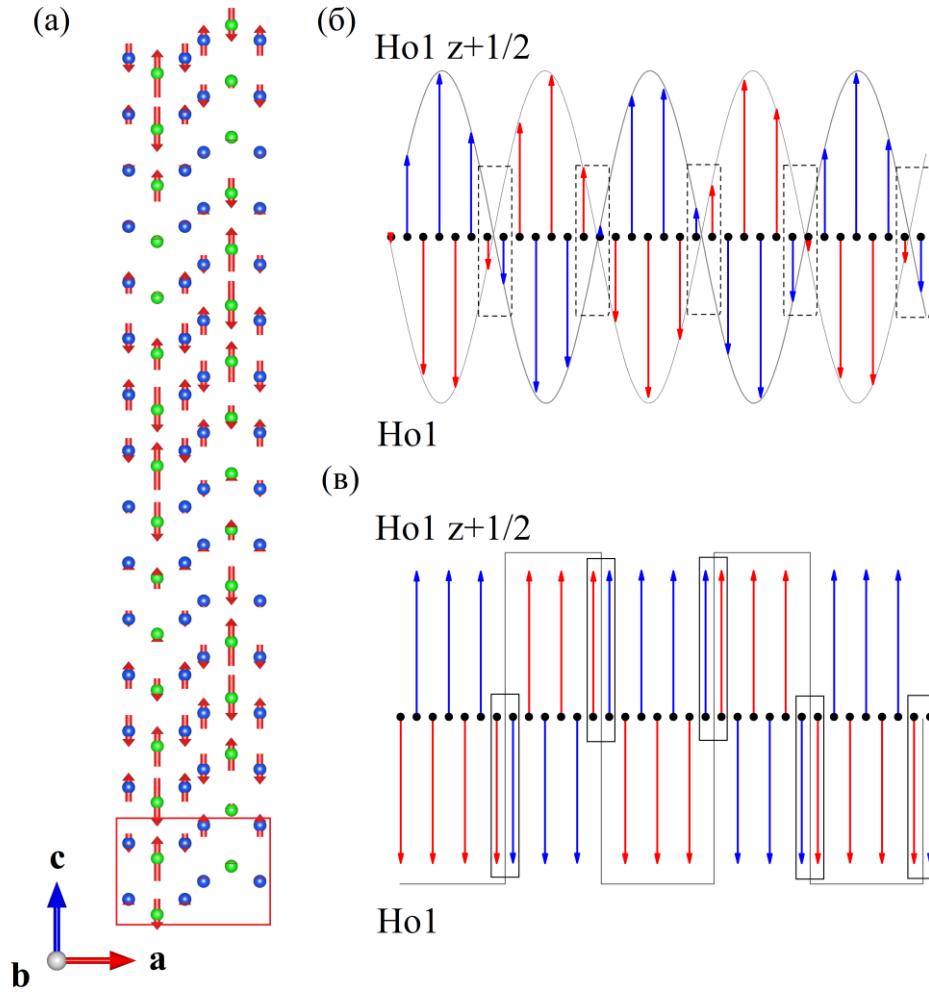


Рисунок 3.9 – (а) Проекция магнитного момента на кристаллографическое направление  $c$  дочерней структуры (соответствует направлению  $a$  родительской структуры) для цепочек атомов Ho в позициях  $4c$  и  $8d$ . (б) Поперечная спиновая волна, образованная поворотом на  $90^\circ$  продольной волны проекций магнитного момента на кристаллографическое направление  $c$  (соответствует направлению  $a$  родительской структуры) для цепочки атомов Ho в позиции  $8d$ . (в) Визуализация равномоментной поперечная спиновая волна

Это означает, что проекции магнитных моментов на направление  $c$  противоположны, а величины этих проекций модулируются фазовым фактором  $e^{-i2\pi k(l+r_\mu)}$  и можно говорить, что по цепочкам, образованным трансляцией каждого атома из этой пары, бежит своя продольная спиновая волна со сдвигом фазы  $\Delta\varphi = \pi$ . Тогда, для простоты восприятия визуализации, развернем магнитные моменты на одной такой цепочке, образованной парой атомов, на  $90^\circ$  и превратим продольную спиновую волну в поперечную (смотри рисунок 3.9(б)). На данном рисунке синим и красным цветом обозначены спиновые волны, пробегающие по паре атомов связанных элементом симметрии  $\{m_y | 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$ :  $x_1, -x_2 + \frac{1}{2}, x_3 +$

$\frac{1}{2} x_4, m$ . Из рисунка видно, что дважды за период волны равный  $T \sim 1/0.155 = 6.5$  параметров кристаллохимической ячейки возникает ситуация, когда два соседних магнитных момента параллельны, в то время как во всех остальных случаях антиферромагнитный обмен сохраняет антипараллельное упорядочение между соседними атомами в цепочке. При высоких температурах система магнитных моментов минимизирует свою энергию, располагая пару параллельных моментов в узлах спиновой волны, где амплитуды моментов, образующих эту пару параллельных моментов минимальны. При охлаждении образца начинается процесс выравнивания магнитных моментов амплитудно-модулированной магнитной структуры и пара параллельных магнитных моментов увеличивает свою амплитуду (смотри рисунок 3.9(в)). Существование такой пары в условиях антиферромагнитного обмена между ближайшими соседями энергетически невыгодно и система может минимизировать свою энергию за счет переворота (spin-flip) одного из образующих пару спинов. Данный эффект известен в литературе под названием «спинового проскальзывания», а магнитная фаза, где наблюдается такой эффект называется фазой «спинового проскальзывания» или «spin-slip» фазой [149-151]. Периодичность этого дефекта совпадает с периодом волны магнитной структуры и приводит к появлению четных гармоник на нейтронограммах, а также становится причиной появления спонтанной намагниченности в направлении  $c$  дочерней структуры (соответствует направлению  $a$  родительской структуры) с величиной равной  $2\mu(\text{Ho})_{\text{теор}}/6.5 \approx 3 \mu_B$  на один период волны для одной цепочки. Вклад от соизмеримой компоненты магнитной структуры ослабляет этот эффект и в пределе, когда величина проекции на направление  $c$  соизмеримой компоненты равна по модулю амплитуде несоизмеримой компоненты, параллельные пары исчезают полностью и спонтанная намагниченность пропадает. Перераспределение вкладов от соизмеримой и несоизмеримой компонент при низких температурах приводит к подавлению соизмеримой компоненты и доминированию несоизмеримой компоненты. Этот процесс совместно с эволюцией к равномоментной амплитудно-модулированной магнитной структуре приводят к возникновению фазы «спинового проскальзывания» и появлению слабого ферромагнетизма при температурах ниже 11 К.

## 3.5 Выводы к главе 3

При помощи метода магнитных суперпространственных групп и нейтронной дифракции на порошковом образце впервые было получено полное количественное описание сложной несоизмеримой магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$ . Показано, что при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N \approx 22 \text{ K}$  в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  реализуется амплитудно-модулированная несоизмеримая магнитная структура, описываемая комбинацией двух волновых векторов  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = (\mu \ 0 \ 0)$  и  $\mathbf{k}_{\text{C}} = 0$ , где  $\mu = 0.155$  и магнитной суперпространственной группой  $Pm'cn(00g)000$ . Установлено, что дальнейшее охлаждение ниже  $T_t \approx 11 \text{ K}$  приводит к перераспределению вкладов от соизмеримой и несоизмеримой компонент, эволюции к равномоментной амплитудно-модулированной несоизмеримой магнитной структуре и реализации магнитной фазы «спинового проскальзывания», демонстрирующей слабый ферромагнетизм вследствие раскомпенсации антиферромагнитной подрешетки.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [A7, A9].

## 4 НЕСОИЗМЕРИМАЯ МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА, БЛИЖНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$

### 4.1 Нейтронографическая и рентгеноструктурная аттестация поликристаллических образцов $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ .

При исследовании магнитного состояния редкоземельного интерметаллического соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  были использованы два поликристаллических образца. Первый поликристаллический образец  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  (образец № 1) использовался для проведения нейтронографического эксперимента, а второй поликристаллический образец  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  (образец № 2) был использован для исследования макроскопических свойств и синхротронной дифракции.

По результатам уточнения кристаллической структуры первого образца (образец № 1) методом Ритвельда определено, что нейтронограммы, снятые при температурах  $T = 50 \text{ K}$  и  $70 \text{ K}$ , соответствующие парамагнитному состоянию  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ , описываются моделью гексагональной кристаллической структуры с пространственной группой  $R\bar{6}_3mc$  [79]. Так же установлено, что первый образец  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  содержит помимо основной фазы небольшое содержание примесных фаз  $\text{Ho}_5\text{Rh}_3$  и  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  выраженное в весовых процентах  $\sim 2\%$  и  $4\%$ , соответственно. Помимо этого, обнаружены два дополнительных интенсивных брэгговских пика при углах рассеяния  $2\theta = 44.3^\circ$  и  $2\theta = 64.3^\circ$  которые не могут быть описаны основной структурной моделью  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  и структурными моделями примесных фаз. Данные пики связаны с окружением исследуемого образца (алюминиевый контейнер, в который помещен поликристаллический образец) и не меняют свою интенсивность при понижении температуры. Результаты уточнения кристаллической структуры первого образца  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  с установленными структурными параметрами представлены на рисунке 4.1 и в таблице 4.1.

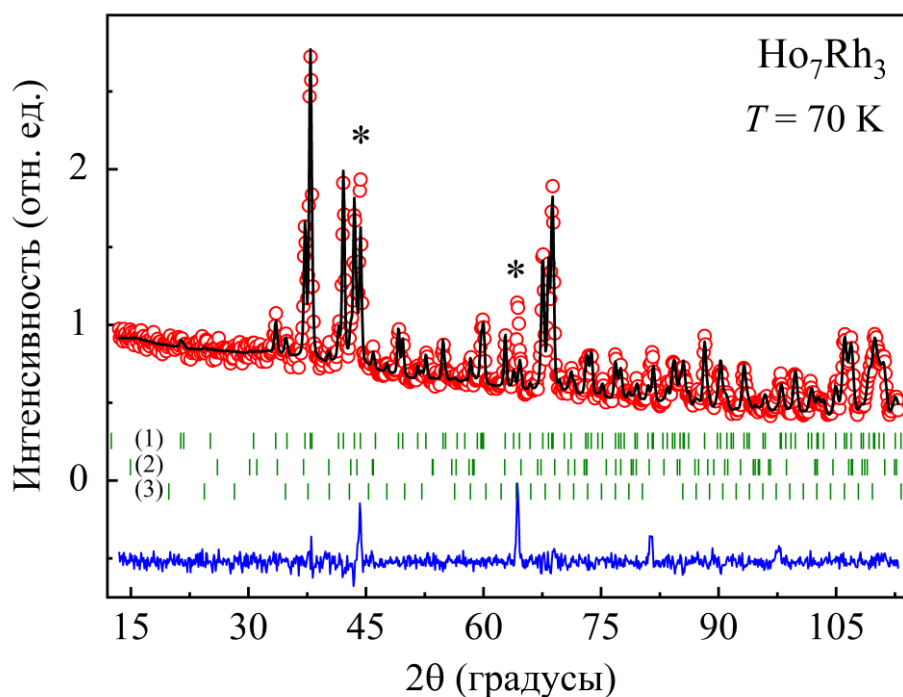


Рисунок 4.1 – Порошковая нейтронограмма Ho<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> (образец № 1), измеренная в парамагнитном состоянии при  $T = 70$  К. Красные символы представляют собой экспериментальный профиль, а сплошная черная линия представляет результат уточнения. Ряды вертикальных меток под кривой относятся к положениям брэгговских пиков: (1) основной фазы Ho<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> и примесных фаз (2) Ho<sub>5</sub>Rh<sub>3</sub> и (3) Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разностная кривая между рассчитанной и наблюдаемой интенсивностью показана внизу. Звездочками (\*) отмечены пики от окружения образца

Таблица 4.1 – Уточненные структурные параметры порошкового соединения Ho<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> (образец №1), полученные по данным нейтронографического эксперимента при температуре  $T = 70$  К

	$x(\Delta x)$	$y(\Delta y)$	$z(\Delta z)$
Ho1(2b)	1/3	2/3	0.0240(4)
Ho2(6c)	0.8756(3)	0.1243(7)	0.3225(8)
Ho3(6c)	0.5413(1)	0.4591(3)	0.0261(6)
Rh(6c)	0.1879(6)	0.8120(4)	0.2551(1)
$a = b = 9.6904(8) \text{ \AA}$ , $c = 6.0878(6) \text{ \AA}$			
$R_B = 7.40, \chi^2 = 4.89$			

Методом порошкового рентгенофазового анализа проведена аттестация второго поликристаллического образца Ho<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> (образец № 2) при комнатной

температуре (рисунок 4.2). Анализ данных рентгеновской дифракции методом Ритвельда показал, что кристаллическая структура фазы  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  соответствует модели гексагональной кристаллической структуры с пространственной группой  $R\bar{6}_3mc$ , опубликованной в литературе [79]. В рамках данной модели было проведено уточнение координат базисных атомов, заселенности позиций и параметров элементарной ячейки. Уточненные структурные параметры приведены в таблице 4.2.

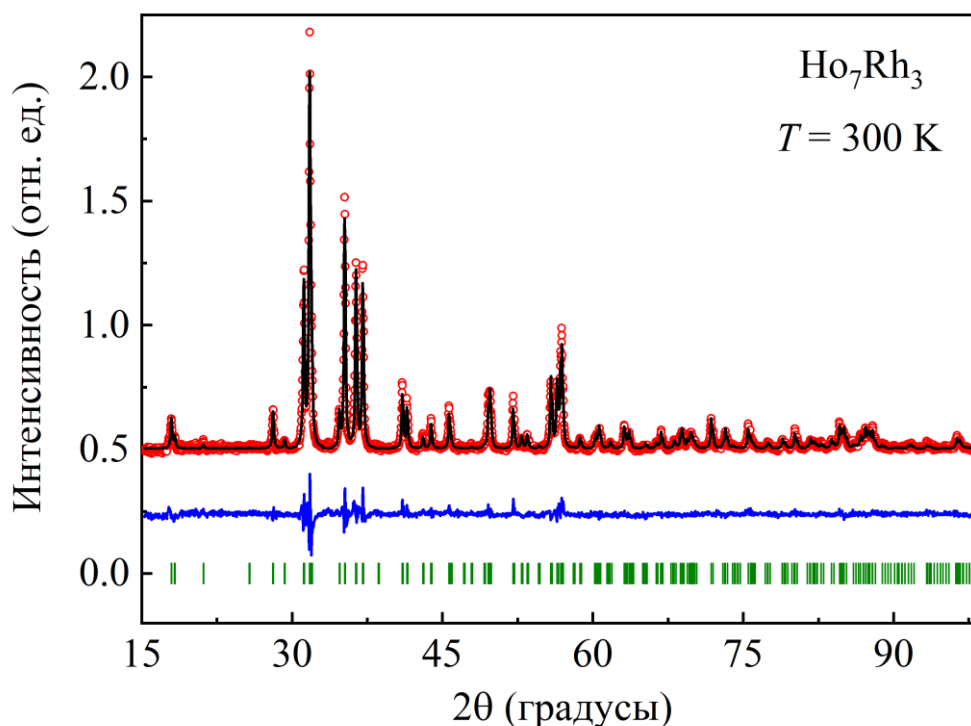


Рисунок 4.2 – Порошковая рентгенограмма  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  (образец №2), измеренная при комнатной температуре. Красные символы представляют собой экспериментальный профиль, а сплошная черная линия представляет результат уточнения. Ряд вертикальных меток под кривой относятся к положениям брэгговских пиков основной фазы  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$

Таблица 4.2 – Уточненные структурные параметры порошкового соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  (образец №2) полученная по данным рентгеновской дифракции при комнатной температуре

	$x(\Delta x)$	$y(\Delta y)$	$z(\Delta z)$
Ho1(2b)	1/3	2/3	0.0252(4)
Ho2(6c)	0.8759(3)	0.1240(2)	0.3211(2)
Ho3(6c)	0.5403(4)	0.4600(7)	0.0196(8)
Rh(6c)	0.1887(1)	0.8113(3)	0.2521(1)
$a = b = 9.7014(2) \text{ \AA}$ , $c = 6.1046(1) \text{ \AA}$			
$R_B = 8.22, \chi^2 = 8.71$			

#### 4.2 Магнитная восприимчивость $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ в постоянных и переменных магнитных полях

На рисунке 4.3 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ , снятые в стационарных магнитных полях, измеренные по протоколу нагрев в магнитном поле после охлаждения в нулевом поле  $\chi^{ZFC}(T)$  и при охлаждении в магнитном поле  $\chi^{FC}(T)$  для значений магнитного поля  $H = 0.1, 0.5, \text{ и } 1$  кЭ. Как видно из рисунка, магнитный фазовый переход при охлаждении из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при  $T_N \approx 32$  К можно наблюдать в виде едва заметной аномалии  $\chi(T)$  и  $\lambda$ -аномалии на температурной зависимости удельной теплоёмкости  $C_p(T)$  на вставке к рисунку 4.3(а). Также, при понижении температуры ниже температуры Нееля, для всех зависимостей магнитной восприимчивости от температуры наблюдаются четко выраженные аномалии в виде скачков восприимчивости при  $T_{t1} \approx 21$  К и  $T_{t2} \approx 9$  К. Данные аномалии магнитной восприимчивости ранее наблюдались в работах Т. Тсутаока [22-24] при магнитных измерениях на монокристаллических образцах  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  и приписывались индуцированным температурой фазовым переходам связанных со спиновой переориентацией. Термомагнитный гистерезис наблюдаемый на  $\chi^{ZFC}(T)$  и  $\chi^{FC}(T)$ , измеренных в приложенном поле 100 Э, можно наблюдать в области низких температур  $T < 21$  К (смотри рисунок 4.3(а)), в то время как в интервале температур  $T_{t1} < T < T_N$  не наблюдается видимого гистерезиса. Незначительное увеличение внешнего магнитного поля выше 500 Э подавляет наблюдаемую необратимость  $\chi^{ZFC}(T)$  и  $\chi^{FC}(T)$ .

Температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$ , измеренная в поле  $H = 1$  кЭ, представлена на рисунке 3.12(б). Высокотемпературная часть  $\chi^{-1}(T)$  ( $T > 150$  К) аппроксимирована с использованием закона Кюри-Вейсса. Величина эффективного магнитного момента, рассчитанная из температурной зависимости обратной восприимчивости в температурном интервале  $150 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$  оценена  $\mu_{eff}^{Ho} = 11.2 \mu_B$ . Это значение несколько превышает теоретическое значение  $\mu_{eff} = 10.58 \mu_B$  для свободного иона  $\text{Ho}^{3+}$ . Однако это значение хорошо согласуется с тем, которое сообщает Тсутаока и др. в работе [23]. Превышение составляет  $\Delta\mu_{eff} = 0.62 \mu_B$  на ион  $\text{Ho}^{3+}$  и может быть связано с влиянием ближнего магнитного порядка выше температуры Нееля. Кроме того, в работах [21, 23, 25, 68, 100, 138] показано, что спиновые флуктуации, индуцированные  $f$ - $d$  обменным взаимодействием в  $d$ -электронной подсистеме могут приводить к завышенной оценке величины эффективного магнитного момента в бинарных интерметаллидах с высоким содержанием редкоземельного элемента. Величина парамагнитной температуры Кюри, установленная из аппроксимации обратной восприимчивости



законом Кюри-Вейсса, составляет  $\theta_p = -28$  К предполагает преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий типа РККИ.

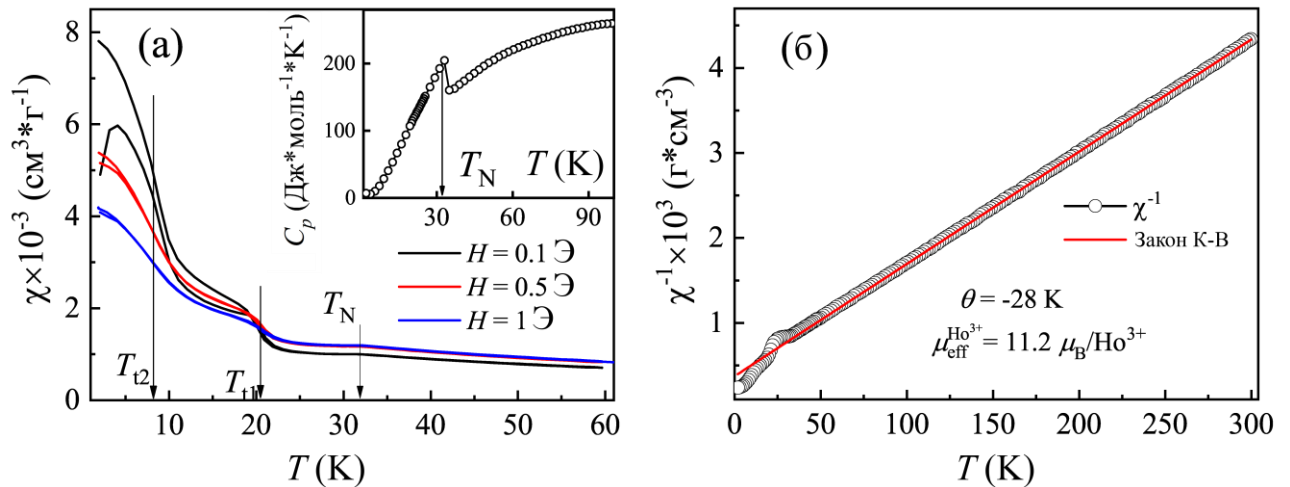


Рисунок 4.3 – (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости поликристаллического образца соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  снятых по протоколу ZFC-FC в различных стационарных полях. На вставке к рисунку представлена температурная зависимость удельной теплоёмкости с характерной  $\lambda$ -аномалией при  $T_N$  (б) Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi(T)$ . Красная линия представляет собой аппроксимацию законом Кюри-Вейсса

На рисунке 4.4 представлены температурные зависимости реальной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  компонент магнитной восприимчивости. Реальная компонента  $\chi'(T)$  напоминает зависимость магнитной восприимчивости от температуры в постоянном магнитном поле (ZFC) и имеет едва заметную ступеньку при температуре Нееля  $T_N \approx 32$  К, ступенчатый скачок при  $T_{t1} \approx 21$  К и характерную для спиновых стекол аномалию при  $T_{t2} \approx 9$  К, перекрывающуюся с низкотемпературным плечом. В интервале температур  $T_{t1} < T < T_N$  не наблюдается существенной зависимости вида  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  от частоты осциллирующего поля. Однако при охлаждении ниже  $T_{t2}$  проявляется ярко выраженная частотная зависимость как реальной, так и мнимой компонент магнитной восприимчивости, что свидетельствует о необратимости отклика магнитной системы при воздействии осциллирующего сигнала. На зависимости мнимой компоненты  $\chi''(T)$  от температуры отсутствует аномалия вблизи температуры Нееля, что характерно для обычных антиферромагнетиков (смотри рисунок 4.3(б)). Подобно реальной компоненте  $\chi'(T)$ , мнимая компонента  $\chi''(T)$  демонстрирует ярко выраженный максимум вблизи температуры  $T_{t2}$ , за которым следует низкотемпературное плато. При дальнейшем понижении температуры ниже  $T \approx 5$  К реальная и мнимая компоненты магнитной восприимчивости

спадают скачком. Отчетливо наблюдается зависимость от частоты осциллирующего магнитного поля амплитуды, так и положения наблюдаемых максимумов при  $T_{t2}$ . В частности, положение максимумов смещается в сторону более высоких температур при увеличении частоты осциллирующего поля (смотри вставки к рисунку 4.4), как это обычно наблюдается в спин-стекольных системах [136]. С ростом частоты осциллирующего поля амплитуда максимума на  $\chi'(T)$  уменьшается, что хорошо коррелирует с поведением АС-восприимчивости спин-стекольных систем. Тем не менее, в отличие от поведения характерного для спин-стекольных систем аномалия на температурной зависимости мнимой компоненты  $\chi''(T)$  существенно уменьшает свою высоту с ростом частоты осциллирующего поля. Как показал Дж. Мидош [137], температура максимума на  $\chi''(T)$  должна соответствовать точке перегиба на высокотемпературной стороне максимума  $\chi'(T)$  для спиновых стёкол. На вставках к рисунку 4.4 видно, что для соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  это условие не выполняется.

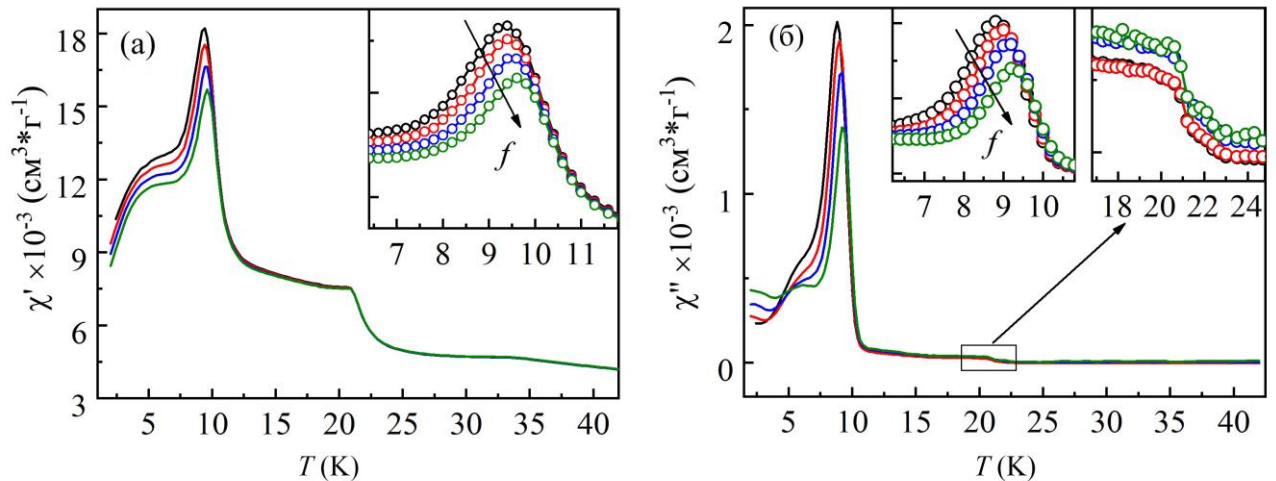


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости реальной (а)  $\chi'(T)$  и мнимой (б)  $\chi''(T)$  компонент АС магнитной восприимчивости, измеренных при  $H_a = 2$  Э и  $f = 0.777, 7.77, 77.7$  и  $777$  Гц. На вставках показаны увеличенные пики при  $T_{t2} \approx 9$  К. Стрелки указывают направление смещения пиков при изменении частоты от низкой к высокой

В связи с неоднозначностью поведения частотной зависимости комплексной магнитной восприимчивости был выполнен дополнительный анализ. Для установления типа низкотемпературного магнитного состояния в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  была проведена оценка параметра Мидоша  $\delta T_f = \Delta T_f / T_f \Delta \ln(f)$ , который используется для классификации магнитных систем стекольного типа [137]. Данный параметр имеет характерные области значений свойственные каноническим спин-стекольным системам и магнитным системам на основе невзаимодействующих (суперпарамагнетизм) или взаимодействующих магнитных кластеров, частиц и т.

д., где наблюдаются эффекты блокировки. Оценка параметра Мидоша для  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  была проведена по максимуму на  $\chi''(T)$  и получено значение  $\delta T_f \approx 0.015$ . Полученная величина  $\delta T_f$  очень близка к значениям характерным для канонических спиновых стекол (0.005–0.018) [137], а также к значениям, наблюдаемым в редкоземельных интерметаллидах, проявляющих низкотемпературное магнитное состояние типа «кластерного стекла» [25]. Тем не менее, это значение существенно меньше, чем те, что наблюдаются в суперпарамагнитных системах, демонстрирующих высокую чувствительность к изменению частоты ( $\delta T_f > 0.1$ ) [139]. Однако эффекты замораживания и блокировки магнитных моментов — не единственные возможные механизмы, объясняющие такое поведение температурной зависимости АС-магнитной восприимчивости. Так, например, сообщалось, что ферримагнитный  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  демонстрирует поведение, подобное спиновому стеклу ( $\delta T_f = 0.015$ ) вследствие динамики движения доменных границ при низких температурах [140]. Влияние внешнего постоянного магнитного поля на реальную  $\chi'(T)$  и мнимую  $\chi''(T)$  компоненты восприимчивости показано на рисунке 4.5. Из рисунка видно, что магнитное поле 500 Э полностью подавляет скачкообразную аномалию вокруг  $T_{t1}$  и максимум вблизи  $T_{t2}$ . Полевая зависимость компонент  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  измеренная при  $T = 9$  К, демонстрирует, что стекольные эффекты в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  могут быть полностью подавлены даже небольшим внешним магнитным полем  $H_{\text{DC}} \approx 200$  Э (смотри вставки к рисунку 4.5).

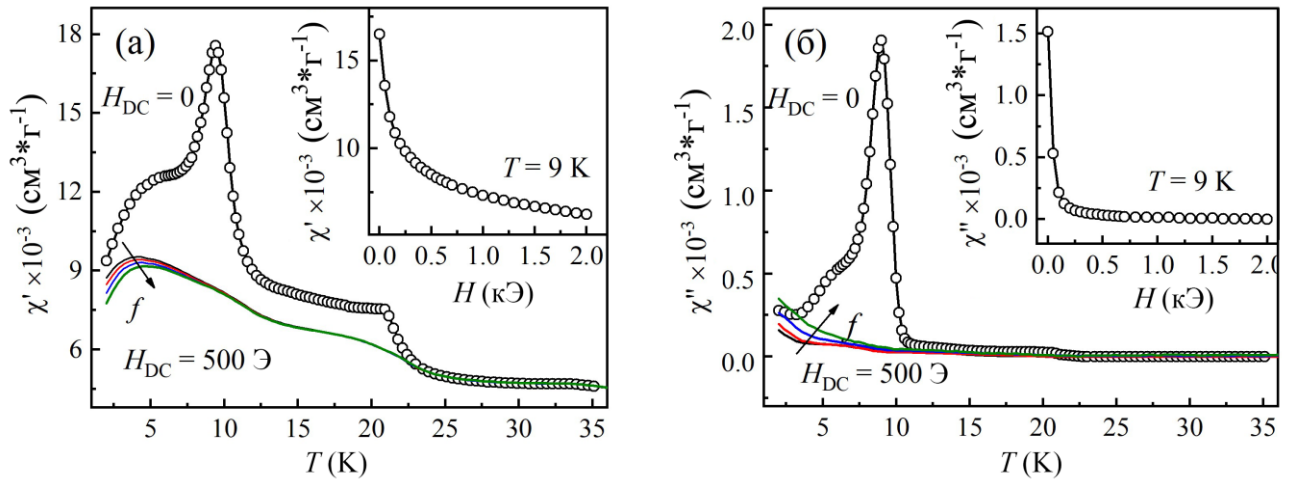


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости реальной (а)  $\chi'(T)$  и мнимой (б)  $\chi''(T)$  компонент АС магнитной восприимчивости, измеренных при  $H_a = 2$  Э и  $f = 0.777, 7.77, 77.7$  и  $777$  Гц во внешнем магнитном поле  $H_{\text{DC}} \approx 500$  Э. На вставках показаны полевые зависимости реальной и мнимой компонент АС-восприимчивости, измеренные при  $T = 9$  К. Стрелки указывают направление смещения пиков при изменении частоты от низкой к высокой

Температурные зависимости реальных  $\chi'_{n\omega}(T)$  и мнимых  $\chi''_{n\omega}(T)$  компонент высших гармоник ( $n = 2, 3$ ) АС-магнитной восприимчивости, измеренные на разных частотах  $f = 77, 777$  и  $7777$  Гц показаны на рисунке 4.6. Из рисунка видно, что при температуре Нееля  $T_N \approx 32$  К на  $\chi'_{2\omega}(T)$  не наблюдается аномалий. Подобное поведение ожидаемо для магнитного фазового перехода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Однако на всех температурных зависимостях  $\chi'_{2\omega}(T)$  наблюдается яркая аномалия при температуре  $T_{t2} \approx 9$  К, указывающая на понижение симметрии магнитной подсистемы, обусловленное потерей операции «инверсии времени». Такое поведение характерно для магнитных фазовых переходов в состояние со спонтанной намагниченностью [124, 127].

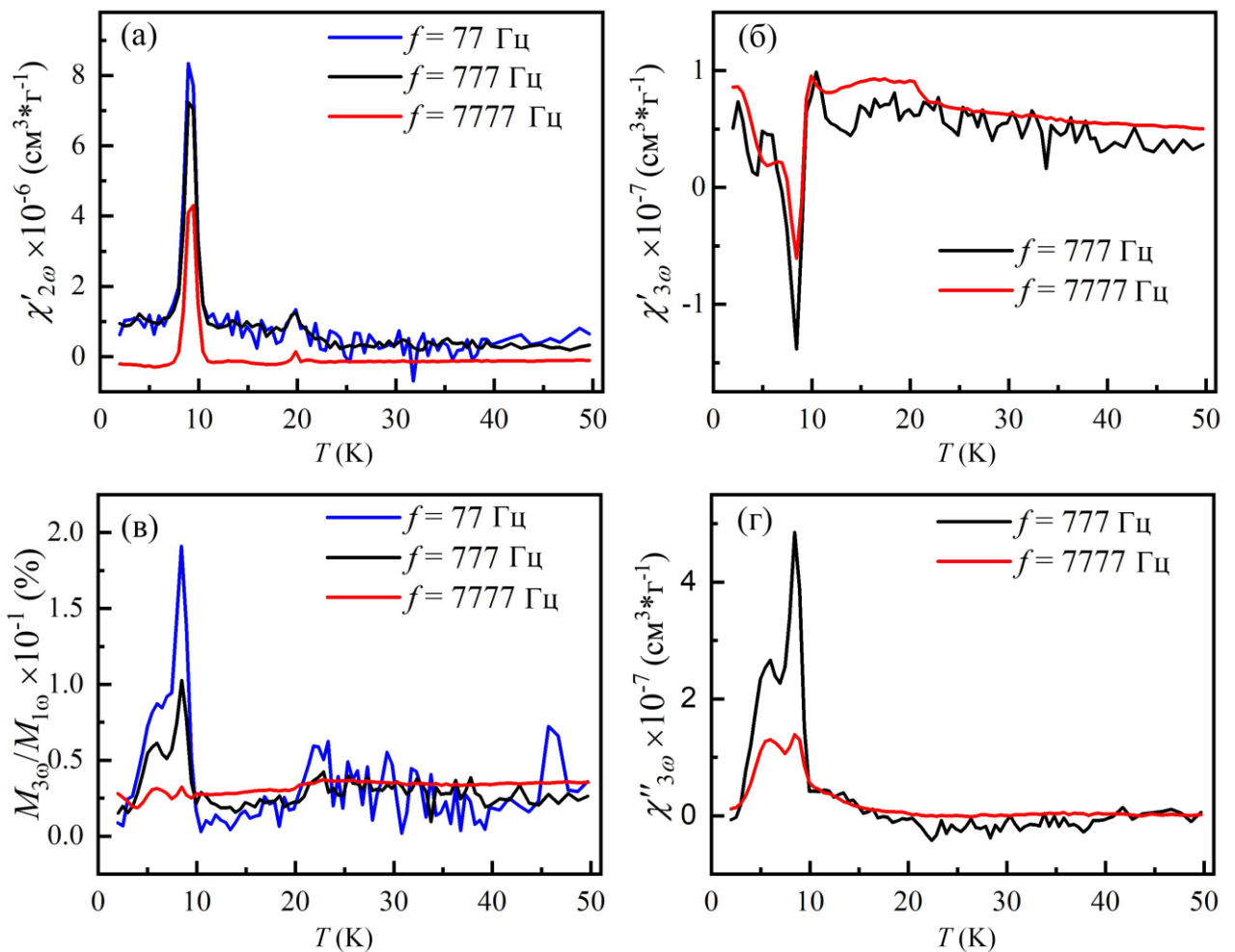


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости (а,б) реальных  $\chi'_{n\omega}(T)$  ( $n = 2, 3$ ) и (г) мнимой  $\chi''_{n\omega}(T)$  компонент АС-восприимчивости, измеренные с использованием амплитуды возбуждающего поля  $H_a = 2$  Э и  $f = 77, 777$  и  $7777$  Гц. (в) Температурная зависимость фактора Клира  $K = M_{3\omega}/M_{1\omega}$  построена для  $f = 77, 777$  и  $7777$  Гц

Температурные зависимости 3-й гармоники АС-восприимчивости  $\chi'_{3\omega}(T)$  и  $\chi''_{3\omega}(T)$  демонстрируют похожие аномалии в виде сдвоенных пиков с небольшим перекрытием при 8.5 К (смотри рисунок 4.6(б,г)). Наличие 3-й гармоники АС-восприимчивости указывает на магнитный фазовый переход с нарушением пространственной симметрии магнитной системы. Наличие гармоник высших порядков при  $T_{t2}$  показывает, что отставание отклика магнитной системы от идеального (*сдвинуто на  $\pi/2$  относительно сигнала осциллирующего поля  $H_{AC}(t)$* ), проявляющееся в виде пика на  $\chi''_{1\omega}(T)$  (смотри рисунок 4.6), сопровождается искажением идеального гармонического отклика магнитной подсистемы в ответ на гармонический сигнал осциллирующего поля. Такое поведение указывает на появление нелинейных эффектов в магнитной подсистеме при охлаждении ниже  $T_{t2}$ .

Теоретически показано, что 3-я гармоника  $\chi'_{3\omega}(T)$  должна демонстрировать отрицательный минимум для магнитных систем со спин-стекольным состоянием [126], положительный пик для антиферромагнетиков ниже температуры  $T_N$  или изменять знак на противоположный по обе стороны для ферромагнетиков при  $T_C$  [126, 142]. Однако, как сообщалось в работах [143, 142], многодоменное состояние в реальных ферромагнетиках приводит к чисто отрицательному или чисто положительному пику на  $\chi'_{3\omega}(T)$  в зависимости от амплитуды и частоты внешнего осциллирующего магнитного поля. Также необходимо отметить, что амплитуда пика на температурной зависимости мнимой компоненты  $\chi''_{3\omega}(T)$  существенно выше, чем у реальной компоненты  $\chi'_{3\omega}(T)$ . Подобное поведение ранее наблюдалось в чистом ферромагнитном Ni, где происходит активация движения доменных границ ниже температуры магнитного упорядочения [143].

Для оценки степени нелинейности магнитного отклика в образце  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  использовался расчет коэффициента Клирра, определяемый как отношение  $K = M_{3\omega}/M_{1\omega}$  [144]. Температурная зависимость фактора Клирра показана на рисунке 4.6(в). Из рисунка видно, что ниже 10 К магнитный отклик  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  оказывается нелинейным. Фактор Клира имеет высокое значение  $K = 0.2\%$  при низкой частоте магнитного поля и резко падает при увеличении частоты. Таким образом, нелинейность магнитного отклика в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  проявляется в области низких частот, тогда как в области высоких частот отклик имеет тенденцию к линейности. Учитывая согласованное поведение линейной компоненты  $\chi''_{1\omega}(T)$ , 2-й и 3-й гармоник АС-восприимчивости и  $\chi''_{n\omega}(T)$  ( $n = 2, 3$ ), а также увеличенную амплитуду  $\chi''_{3\omega}(T)$  можно предположить, что при  $T_{t2} \approx 9$  К соединение  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  претерпевает магнитный фазовый переход из антиферромагнитного в ферро- или ферримагнитное состояние со спонтанной намагниченностью, который сопровождается возникновением доменной структуры и активацией движения доменных границ при воздействии осциллирующего поля.

### 4.3 Нейтронографическое исследование низкотемпературных магнитных структур в $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$

Для изучения магнитной структуры  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  в магнитоупорядоченном состоянии было проведено нейтронографическое исследование при температуре  $T = 28$  К чуть ниже температуры Нееля  $T_N = 32$  К и в области низких температур при  $T = 4.5$  К (ниже температуры фазового перехода при  $T_{t2}$ ). В данном параграфе будут приведены результаты нейтронографического исследования магнитного состояния соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  при указанных температурах.

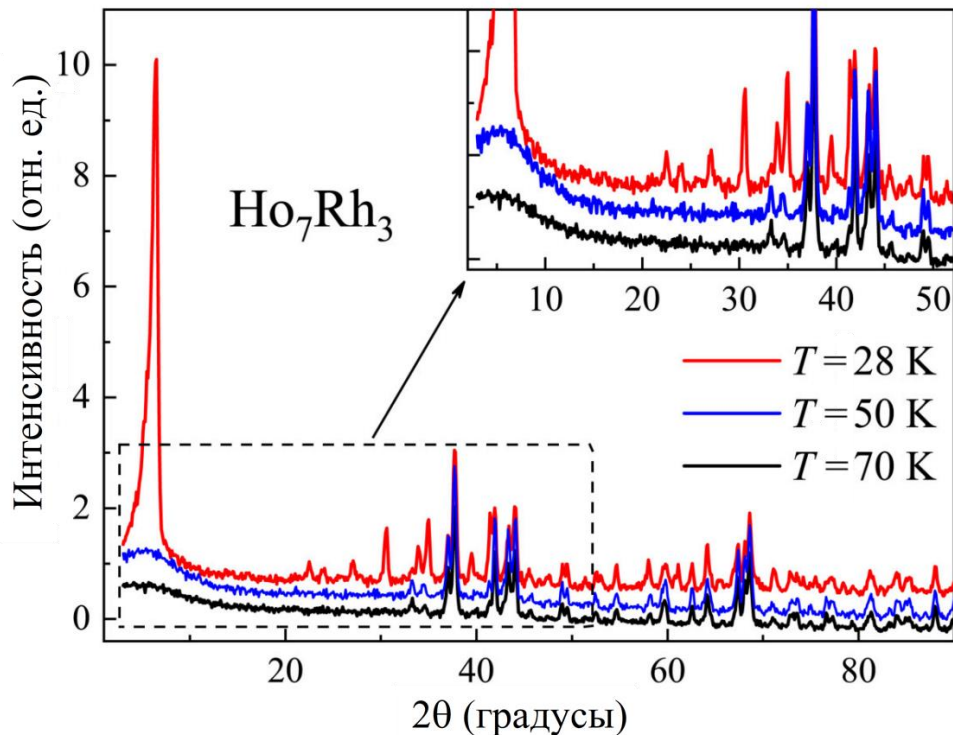


Рисунок 4.7 – Порошковые нейтронограммы  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ , измеренные при  $T = 70, 50$  и  $28$  К

Для сравнения нейтронограмм в парамагнитном и магнитоупорядоченном состоянии на рисунке 4.7 приведены нейтронограммы порошкового образца  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ , снятые на длине волны  $\lambda = 1.8265$  Å при температурах  $T = 70$  К,  $50$  К и  $28$  К. Из рисунка видно, что при охлаждении образца от  $70$  до  $50$  К на нейтронограмме растет широкий диффузный максимум в области малых углов, указывающий на существование в образце корреляций ближнего магнитного порядка при температурах, значительно превышающих температуру Нееля  $T_N < T < 2T_N$ . Наличие ближнего магнитного порядка в широком интервале температур выше температуры Нееля ранее наблюдалось в других бинарных редкоземельных интерметаллидах с высоким содержанием редкоземельного элемента [21, 20, 25, 26,

99, 100]. При охлаждении ниже температуры Нееля на нейтронограмме появляется серия магнитных Брэгговских пиков, отсутствующих на нейтронограммах, измеренных в парамагнитном состоянии. В частности, наиболее высокоинтенсивный пик наблюдается в области малых углов при  $2\theta = 6.71^\circ$  (смотри рисунок 4.7). Данный рефлекс называется нулевым сателлитом (отражение от плоскости  $(0\ 0\ 0)^+$ ) и свидетельствует о несоизмеримом характере магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ . Анализ нейтронограммы по методу Ле-Бейла [131] в интервале углов рассеяния  $5.6^\circ < 2\theta < 63^\circ$  позволил определить волновой вектор магнитной структуры  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = (0\ 0\ \mu)$ , где  $\mu = 0.388$ . Данный результат хорошо согласуется с данными нейтронной дифракции на монокристалле  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  [24]. Данный волновой вектор  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = (0\ 0\ \mu)$  соответствует  $\Delta$  линии зоны Бриллюэна в соответствии с общепринятым стандартом обозначений [145].

Симметрия парамагнитной фазы  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  описывается серой Шубниковской группой  $R6_3mc. 1'$ , указанной в соответствии с новой унифицированной системой обозначений [146]. Все операции симметрии полярной точечной серой группы  $6mm. 1'$  (смотри таблицу 4.3) оставляют инвариантным волновой вектор  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = (0\ 0\ \mu)$ . Таким образом, группа волнового вектора  $G_{\mathbf{k}}$  совпадает с точечной парамагнитной серой группой и содержит 24 операции симметрии. Звезда волнового вектора  $\{\mathbf{k}\}$  в этом случае имеет только один луч.

Таблица 4.3 – Операции симметрии неполярной centrosymmetric точечной группы  $6mm1'$ . Операции без инверсии времени обозначены +1. Остальные операции получаются действием операцией инверсии времени  $\{1'|000\}$  на исходные.

№	Символы Зейтца	Координаты
1	$E$	$x, y, z, +1$
2	$6_z$	$x - y, x, z, +1$
3	$3_z$	$-y, x - y, z, +1$
4	$2_z$	$-x, -y, z, +1$
5	$3_z^-$	$-x + y, -x, z, +1$
6	$6_z^+$	$y, -x + y, z, +1$
7	$m_x$	$-x + y, y, z, +1$
8	$m_1$	$-x, -x + y, z, +1$
9	$m_{xy}$	$-y, -x, z, +1$

10	$m_2$	$x - y, -y, z, +1$
11	$m_y$	$x, x - y, z, +1$
12	$m_3$	$y, x, z, +1$

Определение неприводимых представлений, которые потенциально могут быть вовлечены в магнитный фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние с волновым вектором  $\mathbf{k}_{IC} = (0\ 0\ \mu)$ , было проведено при помощи программного пакета ISODISTORT. Симметричный анализ показал, что для серой магнитной точечной группы  $6mm.1'$  существует четыре физически неприводимых представления  $m\Delta_1, m\Delta_2, m\Delta_3, m\Delta_4$ , построенных из одномерных малых неприводимых представлений (по терминологии Ю.А. Изюмова) и два физически неприводимых представления  $m\Delta_5$  и  $m\Delta_6$ , построенных из двумерных малых неприводимых представлений. Как уже было показано выше в параграфе 1.2.4 для физически неприводимых представлений  $m\Delta_1, m\Delta_2, m\Delta_3, m\Delta_4$ , построенных на малых НП с размерностью  $N = 1$ , можно найти только одну магнитную суперпространственную группу, которая является изотропной подгруппой серой парамагнитной группы. С другой стороны, для каждого физически неприводимого представления  $m\Delta_5$  и  $m\Delta_6$ , построенного из двумерных малых НП, можно найти набор магнитных суперпространственных групп, соответствующих разным направлениям вектора параметра порядка в четырехмерном пространстве физически неприводимого представления.

Задача по перебору всех возможных направлений вектора параметра порядка и поиска соответствующих изотропных подгрупп решалась при помощи алгоритма, разработанного Б. Кэмпбеллом и соавторами и имплементированного в программный пакет ISODISTORT [147]. Информация о физически неприводимых представлениях  $m\Delta_5$  и  $m\Delta_6$ , найденных направлениях вектора параметра порядка и соответствующих им изотропных подгрупп, которые являются магнитными суперпространственными группами, была получена при помощи программ JANA2020 и ISODISTORT и приведена в Таблице 4.4. Отметим, что при исследовании магнитной структуры изоструктурных соединений  $Nd_7Pd_3$  и  $Nd_7Rh_3$  в работах [95, 94] был сделан вывод о том, что магнитный фазовый переход при температуре Нееля идет через суперпозицию двух НП  $m\Delta_5$  и  $m\Delta_6$ , чьи базисные вектора необходимы для корректного описания нулевой сателлит  $(0\ 0\ 0)^+$ .

Подход МСГ позволяет установить законы погасания для каждой модели магнитной структуры, описываемой соответствующей группой. Для проверки законов погасания каждой группы  $m\Delta_5$  и  $m\Delta_6$  использовалась утилита MAGNEXT, выложенная в открытый доступ на кристаллографическом сервере Бильбао [152]. Анализ законов погасания показал, что операция симметрии



$\{2_z|0\ 0\ \frac{1}{2}\ 0\}$  содержащаяся во всех МСГ, связанных с  $m\Delta_5$ , обеспечивает систематическое отсутствие брэгговских пиков вида  $(0\ 0\ l\ m)$ , где  $l = 2n$ .

Таблица 4.4 – Два физически НП  $m\Delta_5$  и  $m\Delta_6$  серой магнитной группы  $P6_3mc.1'$  и соответствующие МСГ, полученные в стандартной установке и в установке, используемой в программе JANA2020. В таблице указан индекс изотропной подгруппы (МСГ) для серой группы  $P6_3mc.1'$ , описывающей родительскую фазу, направление вектора параметра порядка и базис суперячейки в 4-х мерном пространстве

НП	Индекс подгруппы $i$	Направление ВПП	МСГ в установке, используемой программой JANA2020	МСГ согласно ISODISTORT в стандартной установке
$m\Delta_5$	2	$(a, 0, b, 0)$	$P6_3.1'(00g)ts$ $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$	$P6_3.1'(00g)hs$ (№ 173.1.24.2.m130.2) $(\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, -\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_4, -\mathbf{a}_4)$
	3	$(a, a, b, b)$	$Cmc2_1.1'(00g)000s$ $(-\mathbf{a}_2, -2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, -\mathbf{a}_3)$	$Cmc2_1.1'(00g)000s$ (№ 36.1.13.1.m173.2) $(\mathbf{a}_2, -2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4)$
	3	$(a, -a, b, -b)$	$Cmc2_1.1'(00g)ss0s$ $(-\mathbf{a}_2, -2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, -\mathbf{a}_3)$	$Cmc2_1.1'(00g)s0ss$ (№ 36.1.13.2.m173.2) $(\mathbf{a}_2, -2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4)$
	6	$(a, b, c, d)$	$P2_1.1'(0b0)0s$ $(\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_2)$	$P2_1.1'(0b0)0s$ (№ 4.1.5.2.m8.2) $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4)$
$m\Delta_6$	2	$(a, 0, b, 0)$	$P6_3.1'(00g)hs$ $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$	$P6_3.1'(00g)hs$ (№ 173.1.24.2.m130.2) $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4)$
	3	$(a, a, b, b)$	$Cmc2_1.1'(00g)0sss$ $(-\mathbf{a}_2, -2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, -\mathbf{a}_3)$	$Cmc2_1.1'(00g)000s$ (№ 36.1.13.1.m173.2) $(\mathbf{a}_2, -2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4)$
	3	$(a, -a, b, -b)$	$Cmc2_1.1'(00g)s0ss$ $(-\mathbf{a}_2, -2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, -\mathbf{a}_3)$	$Cmc2_1.1'(00g)s0ss$ (№ 36.1.13.2.m173.2) $(\mathbf{a}_2, -2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4)$
	6	$(a, b, c, d)$	$P2_1.1'(0b0)ss$ $(\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_2)$	$P2_1.1'(0b0)0s$ (№ 4.1.5.2.m8.2) $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_4, \mathbf{a}_4)$

С другой стороны, операция симметрии  $\{2_z|0\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\}$ , содержащаяся во всех МСГ, связанных с  $m\Delta_6$  (выделены жирным шрифтом в таблице 4.5), приводит к систематическому отсутствию Брэгговских пиков для  $(0\ 0\ l\ m)$ , где  $l = 2n + 1$ . Таким образом, единственные только МСГ связанные с  $m\Delta_6$  могут вносить вклад в экспериментально наблюдаемый магнитный нулевой сателлит типа  $(0\ 0\ 0\ m)$  (где  $m = \pm 1$ ), а любая МСГ неприводимого представления  $m\Delta_5$  не дает вклада в нулевой сателлит  $(0\ 0\ 0)^+$ . Таким образом, для уточнения низкотемпературной несоизмеримой магнитной структуры  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  мы использовали только одно неприводимое представление  $m\Delta_6$ .

Уточнение магнитной структуры  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  при температуре 28 К было проведено для трёх МСГ  $P6_3.1'(00g)hs$ ,  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$  и  $Cmc2_1.1'(00g)s0ss$  физически неприводимого представления  $m\Delta_6$ . В таблице 4.5 представлены элементы симметрии данных МСГ в соответствии с формализмом записи операторов симметрии в суперпространстве размерностью 3+1, принятым в программе JANA2020. Орторомбические МСГ  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$  и

Таблица 4.5 – Набор операций симметрии магнитных суперпространственных групп  $P6_3.1'(00g)hs$ ,  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$  и  $Cmc2_1.1'(00g)s0ss$ , используемые в программе JANA2020

$P6_3.1'(00g)hs$	$Cmc2_1.1'(00g)0sss$	$Cmc2_1.1'(00g)s0ss$
$x_1, x_2, x_3, x_4, m$	$x_1, x_2, x_3, x_4, m$	$x_1, x_2, x_3, x_4, m$
$-x_2, x_1 - x_2, x_3, x_4 + \frac{1}{3}, m$	$-x_1, x_2, x_3, x_4, m$	$-x_1, x_2, x_3, x_4 + \frac{1}{2}, m$
$-x_1 + x_2, -x_1, x_3, x_4 + \frac{2}{3}, m$	$x_1, -x_2, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{2}, m$	$x_1, -x_2, x_3 + \frac{1}{2}, x_4, m$
$-x_1, -x_2, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{2}, m$	$-x_1, -x_2, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{2}, m$	$-x_1, -x_2, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{2}, m$
$x_2, -x_1 + x_2, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{5}{6}, m$	$x_1, x_2, x_3, x_4 + \frac{1}{2}, -m$	$x_1, x_2, x_3, x_4 + \frac{1}{2}, -m$
$x_1 - x_2, x_1, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{6}, m$	$\dots \times \{1'   0 0 0 \frac{1}{2}\}$	$\dots \times \{1'   0 0 0 \frac{1}{2}\}$
$x_1, x_2, x_3, x_4 + \frac{1}{2}, -m$		
$\dots \times \{1'   0 0 0 \frac{1}{2}\}$		

$Cmc2_1.1'(00g)s0ss$  являются подгруппой индекса 3 относительно исходной парамагнитной группы  $P6_3mc.1'$ . Для обеих орторомбических подгрупп имеет место расщепление частных позиций  $6c$ , занимаемых атомами No2 и No3 на две позиции  $4a$  и  $8b$ . Таким образом, вместо трех симметрично неэквивалентных позиций, занимаемых атомами No в парамагнитной фазе, мы имеем дело с 5 симметрично неэквивалентными позициями No в магнитоупорядоченной фазе.

Поскольку кристаллическая структура  $No_7Rh_3$  нецентросимметрична, то начальная фаза модуляции магнитного момента атомов No не фиксируется симметрией. Для фиксации начальной фазы для одной из компонент модулирующих функций, уточняемых при фите магнитной структуры, было зафиксировано нулевое значение. Уточнение магнитной структуры по методу Ритвельда, проведенное для гексагональной модели МСГ  $P6_3.1'(00g)hs$ , показало неплохую сходимость экспериментального и модельного профилей. В данной модели волна магнитной структуры, распространяющаяся по позиции  $2b$  представляет собой геликоиду, а волны по двум позициям  $6c$  представляют собой поперечные спиновые волны (ПСВ). При этом, отметим, что геликоида в позиции  $2b$  зафиксирована группой магнитной симметрии и единственным свободным параметром для уточнения является радиус геликоиды (амплитуда магнитного момента). Уравнения, определяющие геликоиду, возникают из уравнения (1.28) при подстановке в него матриц элементов симметрии осей 3го порядка  $\{3_z^+ | 0002/3\}$  и  $\{3_z^- | 0001/3\}$ :

$$\begin{cases} M_{x,\cos} = \frac{2\sqrt{3}}{3} M_{y,\sin} - \frac{\sqrt{3}}{3} M_{x,\sin} \\ M_{y,\cos} = \frac{\sqrt{3}}{3} M_{y,\sin} - \frac{2\sqrt{3}}{3} M_{x,\sin} \end{cases} \quad (3.4)$$

Также было обнаружено, что можно добиться лучшей сходимости и меньшего значения  $R$ -фактора, если допустить небольшую эллиптическую модуляцию для поперечных спиновых волн, распространяющихся по цепочкам атомов Ho2 и Ho3, занимающих позиции  $6c$ . Визуализация уточненной модели магнитной структуры, описываемой МСГ  $P6_3.1'(00g)hs$  показана на рисунке 4.8(б).

Тем не менее, наилучшее качество фита и лучшие  $R$ -факторы были получены для орторомбической группы  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$ . Данная группа описывает магнитную модуляцию типа поперечных спиновых волн, распространяющихся вдоль кристаллографического направления  $c$  исходной гексагональной кристаллической структуры по всем цепочкам атомов Ho (рисунок 4.8(а)). Уточненные модулирующие функции магнитного момента представлены в таблице 4.6. Еще один аргумент в пользу выбора модели орторомбической магнитной суперпространственной группы  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$  состоит в том, что эта группа имеет две подгруппы индекса  $i = 2$ , которые допускают наличие спонтанной намагниченности в базисной плоскости (смотри параграф ниже). Альтернативная модель гексагональной магнитной суперпространственной группы  $P6_3.1'(00g)hs$  и её подгруппы несовместимы с ферромагнетизмом в базисной плоскости.

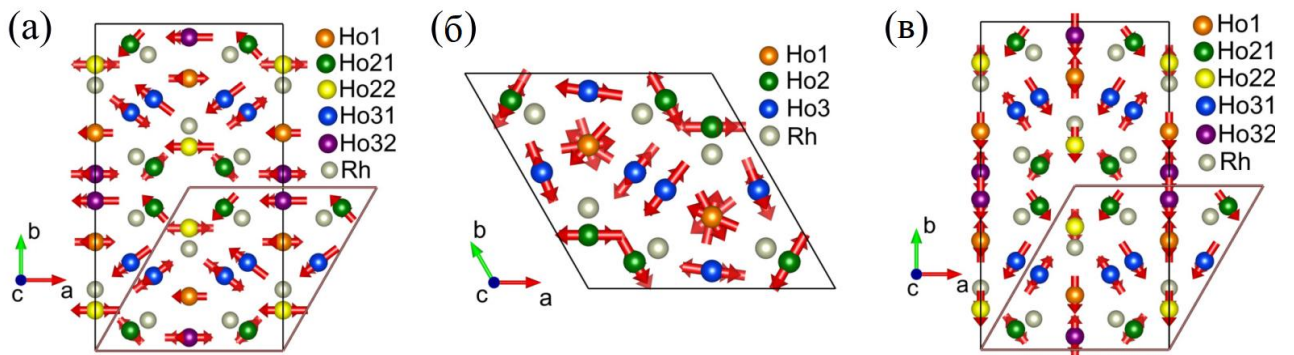


Рисунок 4.8 – Визуализация полученных из уточнения нейтронной дифракции магнитных структур Ho<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> при температуре 28 К, используя модель МСПГ (а)  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$ , (б)  $P6_3.1'(00g)hs$  и (в)  $Cmc2_1.1'(00g)s0ss$

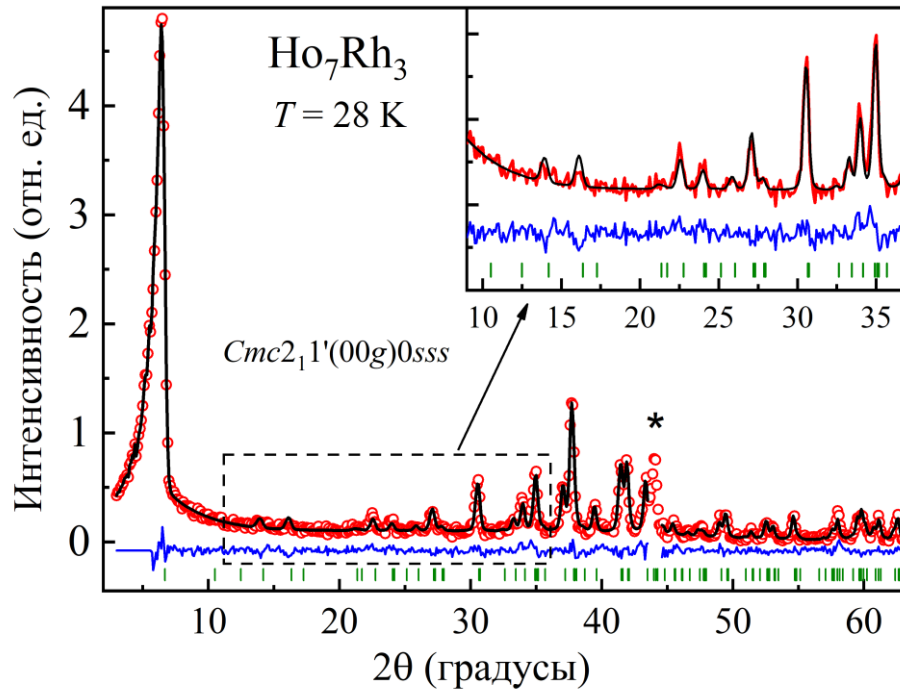


Рисунок 4.9 – Порошковая нейтронограмма  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  снятая при 28 К и наилучший результат уточнения. Красные символы представляют собой экспериментальный профиль, а сплошная черная линия представляет результат подгонки. Ряды вертикальных меток относятся к положениям магнитных и структурных пиков основной фазы  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ . Звездочкой (\*) отмечены пики от окружения образца

Таблица 4.7 – Уточнённые параметры модулирующих функций магнитного момента  $M_{i,\sin}$  и  $M_{i,\cos}$  в единицах  $\mu_B$  для симметрично неэквивалентных магнитных атомов Ho1, Ho21, Ho22, Ho31 и Ho32, полученные с использованием магнитной суперпространственной группы  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$ . В последнем столбце показана амплитуда спиновых волн, распространяющихся вдоль позиций атомов Ho

Позиция	$M_{x,\sin}$	$M_{y,\sin}$	$M_{z,\sin}$	$M_{x,\cos}$	$M_{y,\cos}$	$M_{z,\cos}$	$ M _{\max}$
Ho1	0.9(8)	0	0	6.2(4)	0	0	6.3(4)
Ho21	1.9(2)	1.8(2)	0*	3.9(3)	3.8(3)	0*	6.0(4)
Ho22	2.6(3)	0	0*	5.4(2)	0	0*	6.0(3)
Ho31	0	0	0*	6.0(2)	4.4(3)	0*	7.5(4)
Ho32	0	0	0*	7.5(2)	0	0*	7.5(2)
$R_F^{\text{ад}} = 2.8\%$ , $R_F^{\text{mag}} = 4.6\%$							

Для установления магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  ниже температуры фазового перехода  $T_{t2} \sim 9$  К проведены нейтронографические измерения при температуре  $T = 4.5$  К. Установлено, что на нейтронограмме присутствуют магнитные Брэгговские пики, описываемые несоизмеримым

волновым вектором  $\mathbf{k}_{IC} = (0\ 0\ \mu)$  с  $\mu = 0.388$ . Помимо этого, были обнаружены дополнительные магнитные пики в области углов при  $2\theta = 12.5^\circ$  и  $2\theta = 18.9^\circ$ , которые могут быть проиндексированы третьей гармоникой  $3\mathbf{k}_{IC} = (0\ 0\ 3\mu)$  (смотри рисунок 4.10), что хорошо согласуется с полученными ранее данными нейтронной дифракции на монокристалле  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  в работе [24].

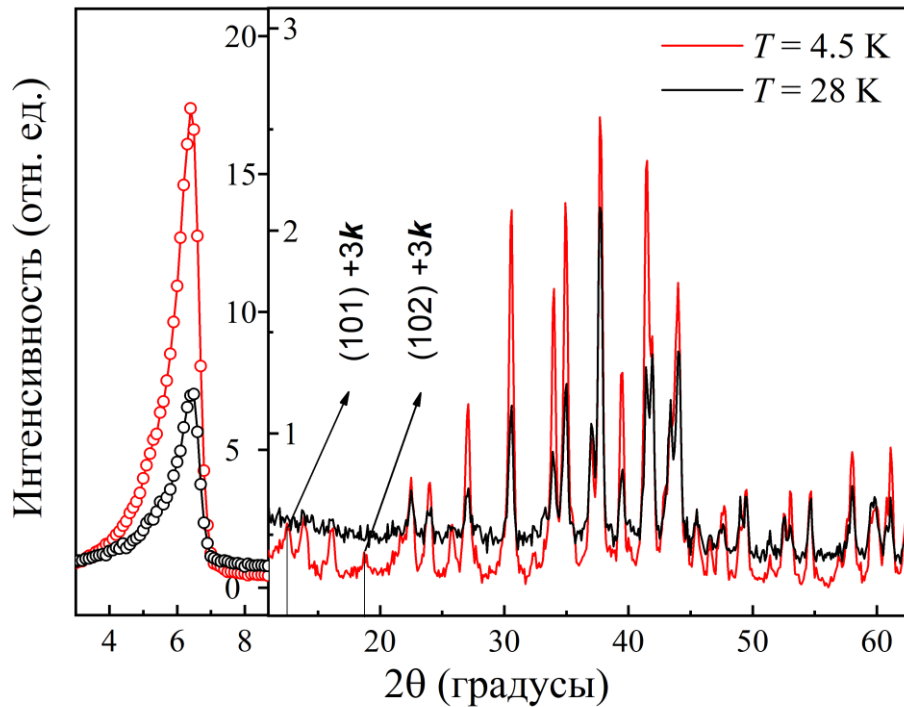


Рисунок 4.10 – Низкотемпературные порошковые нейтронограммы  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  снятые при  $T = 28$  и  $4.5$  К

Появление вклада в рассеяние от нечетной гармоники указывает на развитие ангармонизма волны магнитной структуры и может быть связано с эволюцией несоизмеримой амплитудно-модулированной магнитной структуры по направлению к магнитной структуре с равными магнитными моментами типа «антифазных доменов» [141]. Процесс выравнивания магнитных моментов начинается при охлаждении ниже  $T_{t1} \approx 22$  К, в соответствии с данными по температурной зависимости интенсивности сателлитов от третьей гармоники, опубликованными в работе [24]. Дальнейшее охлаждение ниже  $T_{t2} \approx 9$  К приводит к возникновению спонтанной намагниченности, которая проявляется аномалией в виде пика температурных зависимостей DC и AC восприимчивости, ярко выраженной частотной зависимостью температурных зависимостей реальной и мнимой компонент магнитной AC восприимчивости. Возникновение спонтанной намагниченности в  $c$ -плоскости сопровождается пиком на  $\chi_{2\omega}(T)$ , что свидетельствует о магнитном фазовом переходе с потерей операции симметрии «инверсии времени»  $\{1'|0\ 0\ 0\ 1/2\}$ . Таким образом, операция симметрии  $\{1'|0\ 0\ 0\ 1/2\}$  должна быть исключена, как отдельная операция симметрии из

МСГ  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$ , что в свою очередь должно уменьшить число элементов симметрии в два раза.

Для установления изотропной подгруппы (МСГ), описывающей такое искажение высокотемпературной АФМ структуры, при помощи программы ISODISTORT была осуществлена суперпозиция двух неприводимых представлений  $[k_{IC}]m\Delta_6$  и  $[k_0]m\Gamma_6$  ответственных за несоизмеримую антиферромагнитную и соизмеримую ферромагнитную компоненту магнитной структуры, соответственно. Проведенный анализ показал, что существуют две изотропные подгруппы  $Cmc'2'_1(00g)000$  и  $Cm'c2'_1(00g)s0s$  индекса  $i = 2$  по отношению к МСГ  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$ , допускающие ферромагнетизм в базисной плоскости. Тем не менее, уточнение по методу Ритвельда нейтронограммы, измеренной при  $T = 4.5$  К не позволило выбрать одну из двух указанных групп ввиду большого количества параметров для уточнения (33 параметра, характеризующие магнитную структуру) и отсутствия сходимости алгоритма.

4.4 Тепловые свойства  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ 

В целях установления влияния магнитного состояния на тепловые свойства были проведены исследования теплового расширения поликристаллического соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ .

На рисунке 4.11 представлены температурная зависимость теплового расширения  $\Delta l(T)/l_0$  и рассчитанный коэффициент линейного теплового расширения (КТР)  $\alpha(T)$ . Проведенный анализ экспериментальных данных теплового расширения показал, что  $\Delta l(T)/l_0$  имеет немонотонный характер и демонстрирует отрицательное тепловое расширение ниже 60 К с неглубоким минимумом в центре области низких температур при  $T_{min} = 40.5$  К. При охлаждении образца ниже  $T_{min}$ , наблюдается магнитообъемная аномалия, размазанная в широком диапазоне температур  $\Delta T \approx 30$  К ниже и выше температуры Нееля. Такое поведение теплового расширения в широком интервале температур  $T_N < T < 2T_N$  может быть связано с наличием ближнего АФМ порядка, который непосредственно наблюдался методом нейтронной дифракции в параграфе выше. Следует отметить, что ранее для изоструктурного соединения  $\text{Nd}_7\text{Pd}_3$  наблюдалась резкая магнитообъемная аномалия, связанная с магнитоструктурным фазовым переходом первого рода из АФМ в ФМ состояние [95].

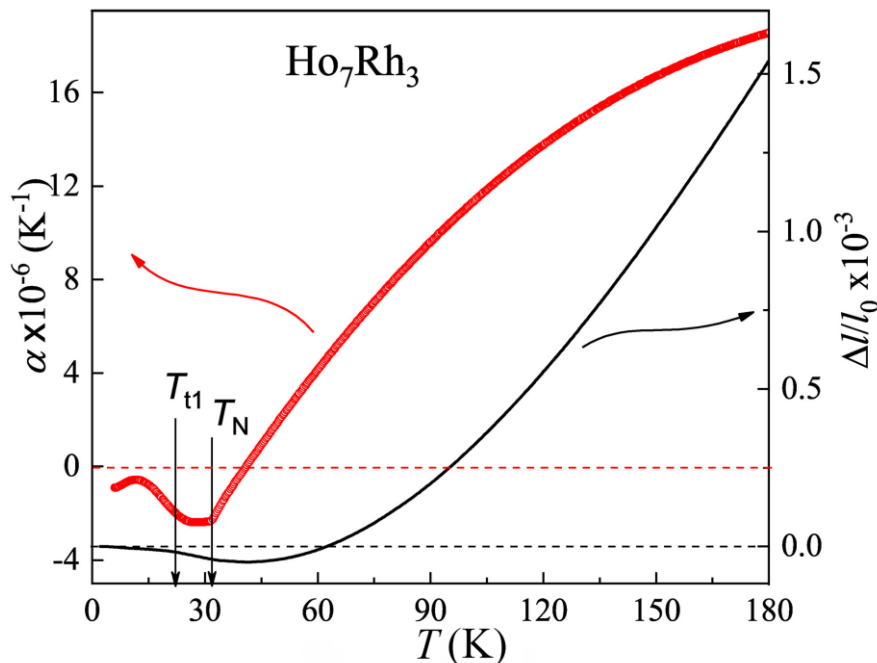


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость теплового расширения  $\Delta l/l_0$   $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  (черная линия) и рассчитанный линейный коэффициент теплового расширения  $\alpha$  (красные символы)

#### 4.5 Синхротронное исследование низкотемпературной кристаллической структуры $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$

Для проверки гипотезы существования структурного фазового перехода в области низких температур проведено исследование кристаллической структуры при помощи рентгеновской дифракции на высокоинтенсивном синхротронном источнике ESRF в широком интервале температур ниже и выше температуры Нееля. На рисунке представлена порошковая рентгенограмма соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  снятая при  $T = 8$  К. При анализе кристаллической структуры по данным рентгеновской дифракции не обнаружено никаких видимых признаков фазового перехода к структуре с низкой симметрией (смотри рисунок 4.12). Также нами не обнаружено ожидаемого расщепления структурных брэгговских пиков при понижении симметрии в орторомбическую структуру  $Cmc2_1$ , как показано на вставке к рисунку 3.20 из сравнения данных уточнения рентгенограмм в диапазоне векторов рассеяния при 8 К, 28 К и 50 К.

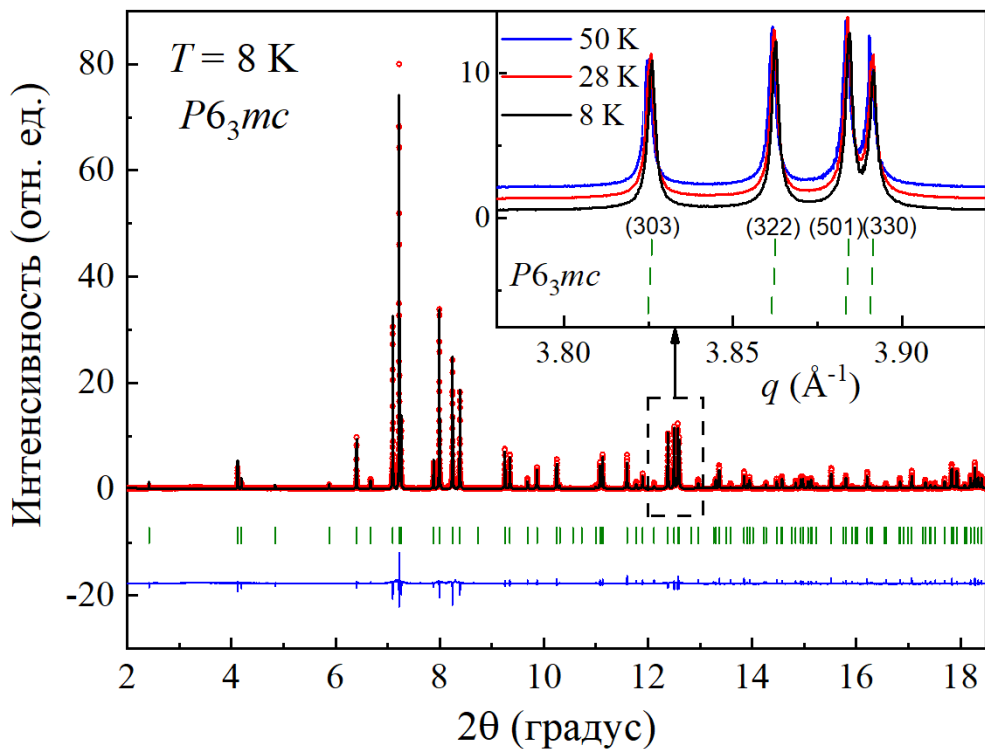


Рисунок 4.12 – Уточнение данных синхротронной дифракции на поликристаллическом  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  при  $T = 8$  К методом Ле-Бейля по модели гексагональной структуры  $P6_3mc$ . На вставке сравнение части рентгенограмм, измеренных при 8 К, 28 К и 50 К



#### 4.6 Обсуждение полученных результатов

По результатам измерений магнитной восприимчивости в стационарных и переменных магнитных полях, а также нейтронной дифракции  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  наблюдались три магнитных фазовых перехода: 1) переход из парамагнитной в несоизмеримую антиферромагнитную структуру с модуляцией магнитных моментов типа поперечной спиновой волны при  $T_N = 32$  К; 2) процесс выравнивания магнитных моментов, развивающийся в структуре поперечных спиновых волн ниже  $T_{t1} = 21$  К; 3) появление ферромагнитной компоненты в несоизмеримой магнитной структуре ниже  $T_{t2} = 9$  К. Магнитная структура чуть ниже температуры  $T_N = 32$  К описывается волновым вектором  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = (0\ 0\ 0.388)$  и МСГ  $\text{Cmc}2_1.1'(00g)0\text{sss}$ , связанной с одним физически неприводимым представлением  $m\Delta_6$ . Хотя, в работах [94, 95] авторы указывают, что для правильного описания нулевого сателлита  $(0\ 0\ 0\ m)$  необходима комбинация двух двумерных неприводимых представлений  $m\Delta_5$  и  $m\Delta_6$ , наш анализ законов погасания показал, что в системах  $R_7\text{Rh}_3$  любые МСГ, связанные с  $m\Delta_5$ , не дают вклад в нулевой сателлит типа  $(0\ 0\ 0\ m)$ . Более того, для четырехмерного физически неприводимого представления  $m\Delta_6$  существует 3 частных и одно общее направление четырехмерного вектора параметра порядка (смотри таблицу 4.4) и, соответственно, 4 различные магнитные суперпространственные группы, обладающие гексагональной, орторомбической и моноклинной симметрией. Каждая из этих групп обладает своим уникальным набором ограничений на конфигурации магнитных моментов, которые невозможно получить при анализе магнитной структуры в рамках традиционного представленного подхода. Таким образом, подход МСГ оказывается особенно эффективным инструментом для анализа магнитной структуры соединений  $R_7\text{Rh}_3$ .

Отметим, что также, как и в случае соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$ , магнитная структура сохраняет несоизмеримый характер вплоть до самых низких температур. Для соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  с некрамерсовым редкоземельным ионом  $\text{Ho}^{3+}$ , обладающим синглетным основным состоянием, это объясняется смешиванием двух первых низколежащих синглетных уровней и образованием квазидублетного состояния [141]. Тем не менее, амплитудно-модулированные магнитные структуры в редкоземельных интерметаллических соединениях с магнитными  $R$  ионами, обладающими стабильным магнитным моментом обусловленным локализованными  $4f$ -электронами, являются нестабильными и могут считаться частично упорядоченными структурами. Естественным механизмом минимизации энтропии при охлаждении соединения с амплитудно-модулированной структурой становится эволюция волны спиновой плотности по направлению к магнитным структурам с равными значениями магнитных моментов через механизм «lock-in»

перехода в соизмеримую фазу или через процесс выравнивания магнитных моментов амплитудно-модулированной несоизмеримой магнитной структуры и формирования системы антифазных доменов. Именно процесс выравнивания магнитных моментов мы и наблюдаем при охлаждении ниже  $T_{t1} = 21$  К в соединении  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  с анизотропией типа «легкая плоскость». Процесс выравнивания магнитных моментов в магнитной структуре приводит к спин-переориентационному магнитному фазовому переходу в области низких температур при  $T_{t2} \approx 9$  К с появлением ферромагнитной компоненты магнитной структуры. Этот переход сопровождается нелинейностью магнитного отклика на осциллирующее магнитное поле ниже 9 К, о чем свидетельствуют  $\chi''_{1\omega}(T)$ ,  $\chi'_{2\omega}(T)$ ,  $\chi'_{3\omega}(T)$ . В частности, пик 2-й гармоники  $\chi'_{2\omega}(T)$  при  $T_{t2} \approx 9$  К свидетельствует о нарушении симметрии обратимости времени и появлении ферромагнитной составляющей магнитной структуры. С точки зрения формализма магнитных суперпространственных групп это означает переход от родительской АФМ-суперпространственной группы  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$  к одной из подгрупп индекса 2  $Cmc'2'_1(00g)000$  и  $Cm'c2'_1(00g)s0s$ , совместимых с ферромагнитной компонентой в базисной плоскости, обнаруженной при помощи магнитных измерений на монокристаллическом образце [23]. Отметим также, что на наших нейтрон-дифракционных данных, измеренных при  $T = 4.5$  К мы не увидели Брэгговских пиков от четных гармоник  $2\mathbf{k}_{IC}$ ,  $4\mathbf{k}_{IC}$ . Не были обнаружены четные гармоники и в эксперименте на монокристалле  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  в работе [24]. Таким образом, у нас нет оснований утверждать, что в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  в области низких температур может реализоваться фаза спинового проскальзывания, которую мы наблюдаем в соединении  $\text{Ho}_3\text{Co}$ . По-видимому, в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  мы имеем дело с иным механизмом появления спонтанной намагниченности в области низких температур, связанным со спин-перерориентационным магнитным фазовым переходом.

Как только возникает спонтанная намагниченность ниже 9 К, магнитная подсистема распадается на магнитные домены, чтобы минимизировать свою магнитостатическую энергию. Ранее опубликованные данные магнитных измерений монокристалла  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  свидетельствовали о большой магнитной анизотропии между осью  $c$  и базисной плоскостью, приводящей к возникновению узких доменных стенок размером в несколько межатомных расстояний [23]. Известно, что магнитные свойства сильно анизотропных ферромагнетиков и ферримагнетиков с узкими доменными стенками существенно зависят от движения доменных стенок, эффектов пиннинга и замораживания [11, 153]. В частности, замедление магнитной динамики и нестационарные эффекты по данным АС магнитной восприимчивости, характерные для систем, подобных спиновому стеклу, были отмечены для многих ферромагнитных или ферримагнитных материалов с узкими доменными стенками [154-156]. Таким образом, наблюдение эффектов стекольного типа на данных магнитной АС восприимчивости ниже 9 К

может быть объяснено движением доменных стенок и эффектами пиннинга. Поэтому приложение небольшого внешнего магнитного поля  $H_{DC} \approx 200$  Э переводит образец в однодоменное состояние, стирая любые признаки стеклового поведения в магнитной подсистеме.

Наличие ближнего антиферромагнитного порядка, непосредственно наблюдаемого в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  методом нейтронной дифракции, могло бы объяснить аномальное поведение теплового расширения в широком интервале температур  $T_N < T < 2T_N$ . Магнитоупругие взаимодействия наряду с сильной магнитокристаллической анизотропией влияют на решетку при температурах значительно выше температуры Нееля. Более того, корреляции ближнего антиферромагнитного порядка, по-видимому, являются причиной аномального поведения удельного электрического сопротивления, о котором ранее сообщалось для  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  и других членов семейства  $R_7\text{Rh}_3$  выше температуры Нееля в работах [22, 23]. Следует отметить, что подобный эффект наблюдался и для других представителей семейства бинарных редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием редкоземельного элемента  $R_3T$  [20, 109] и  $R_3\text{Pd}_2$  [25, 157], но впервые был подтвержден нами прямым методом нейтронной дифракции в семействе  $R_7\text{Rh}_3$ . Усиленный ближний магнитный порядок, сохраняющийся до высоких температур, может быть объяснен в рамках модели косвенного обменного взаимодействия, введенной Кэмпбеллом [32] для чистых редкоземельных металлов. Эта модель предполагает, что внутриатомный  $4f-5d$ -обмен с последующей межатомной  $5d-5d$ -гибридизацией между соседними атомами  $R$  приводит к обменному взаимодействию  $4f-5d-5d-4f$ . В бинарных редкоземельных интерметаллидах с высоким содержанием редкоземельного элемента это обменное взаимодействие сопровождается обменом  $4f-5d-3d(4d)-5d-4f$ , что приводит к конкуренции двух типов обменных взаимодействий РККИ. Кратчайшие расстояния между ионами редкой земли в системах  $R_7\text{Rh}_3$  составляют  $r_{\text{Ho}01-\text{Ho}03} = 3.485 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ho}01-\text{Ho}02} = 3.341 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ho}03-\text{Ho}03} = 3.617 \text{ \AA}$ , в то время как в чистом металлическом Ho кратчайшие расстояния между ионами  $r_{\text{Ho}-\text{Ho}} = 3.486 \text{ \AA}$ . Кратчайшее расстояние между двумя атомами Rh, заключенными в соседние тригональные призмы, составляет  $4.381 \text{ \AA}$ . Таким образом, косвенное взаимодействие  $4f-5d-5d-4f$ , по-видимому, является доминирующим в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  и может приводить к возникновению ближнего магнитного порядка, сохраняющегося значительно выше температуры Нееля.

## 4.7 Выводы к главе 4

При помощи метода магнитных суперпространственных групп и нейтронной дифракции на порошковом образце впервые было получено полное количественное описание сложной несоизмеримой магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$ . Показано, что при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N \approx 32$  К в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  реализуется магнитная структура типа волна спиновой плотности, описываемая одним физически неприводимым представлением  $m\Delta_6$  и связанной с ним магнитной суперпространственной группой  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$ . Дальнейшее охлаждение ниже  $T_{t1} \approx 21$  К приводит к выравниванию магнитных моментов амплитудно-модулированной несоизмеримой структуры и появлению ферромагнитной компоненты в базисной плоскости при температурах ниже  $T_{t2} \approx 9$  К в результате магнитного фазового перехода. Симметрия низкотемпературной магнитной фазы может быть описана одной из подгрупп индекса 2  $Cmc'2'_1(00g)000$  или  $Cm'c2'_1(00g)s0s$ . Карточка магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  под номером (#1.1.146) внесена в международную базу данных магнитных структур MAGNDATA и доступна по адресу:

[http://webbdcristal.ehu.es/magndata/index\\_incomm.php?index=1.1.146](http://webbdcristal.ehu.es/magndata/index_incomm.php?index=1.1.146)

Показано, что данные нелинейной магнитной восприимчивости могут использоваться в качестве источника дополнительной информации о процессах нарушения симметрии в магнитной подсистеме и существенно упрощать описание магнитных фаз в терминах групп магнитной симметрии. В частности, для  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  наблюдение пика на 2й гармонике магнитной АС-восприимчивости стало сигналом потери магнитной подсистемой операции инверсии времени  $\{1' | 0 0 0 1/2\}$ .

Получены прямые доказательства существования ближнего антиферромагнитного порядка в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  сохраняющегося вплоть до температур двукратно превышающих температуру Нееля  $T_N = 32$  К. Сделано предположение о том, что  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  является примером фрустрированного металлического магнетика, где конкуренция различных типов косвенных обменных взаимодействий может приводить к понижению температуры магнитного упорядочения и сохранению ближнего магнитного порядка на редкоземельной подрешётке до температур значительно превышающих температуру Нееля. Отмечено, что ближний антиферромагнитный порядок может быть причиной аномального поведения электросопротивления, наблюдаемого в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  в широком интервале температур.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [A1, A3, A4, A8, A10-A13].

## 5 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$

### 5.1 Аттестация монокристаллического и поликристаллических образцов $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$

Для проведения нейтронографического эксперимента по исследованию магнитной структуры в широком интервале температур использовался монокристаллический образец  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  синтезированный по методу Чохральского проф. Е. Талик в Институте физики Силезского университета в Катовице, Польша (смотри рисунок 5.1). Аттестация монокристаллического образца методом рентгеновской топографии Берга-Баррета показала, что в кристалле может присутствовать дополнительное зерно или несколько зерен. Для проведения нейтрон-дифракционных исследований из большого слитка был вырезан маленький образец с размером  $1 \times 1 \times 1 \text{ мм}^3$ . Последующая ориентация монокристаллического образца  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  по методу Лауэ была проведена в отделе рентгеноструктурного анализа центра коллективного пользования Института физики металлов, а также в Берлинском центре материалов и энергии имени Гельмгольца.



Рисунок 5.1 – Снимок монокристаллического образца  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ , полученного по методу Чохральского в Институте физики Силезского университета в Катовице, Польша

Кроме того, нами был синтезирован поликристаллический образец  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  для проведения измерений макроскопических свойств и порошковой дифракции в магнитном поле. На рисунке 5.2 представлена рентгенограмма порошкового образца  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ , снятая при комнатной температуре. Рентгенографическая аттестация показала, что соединение  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  является однофазным.

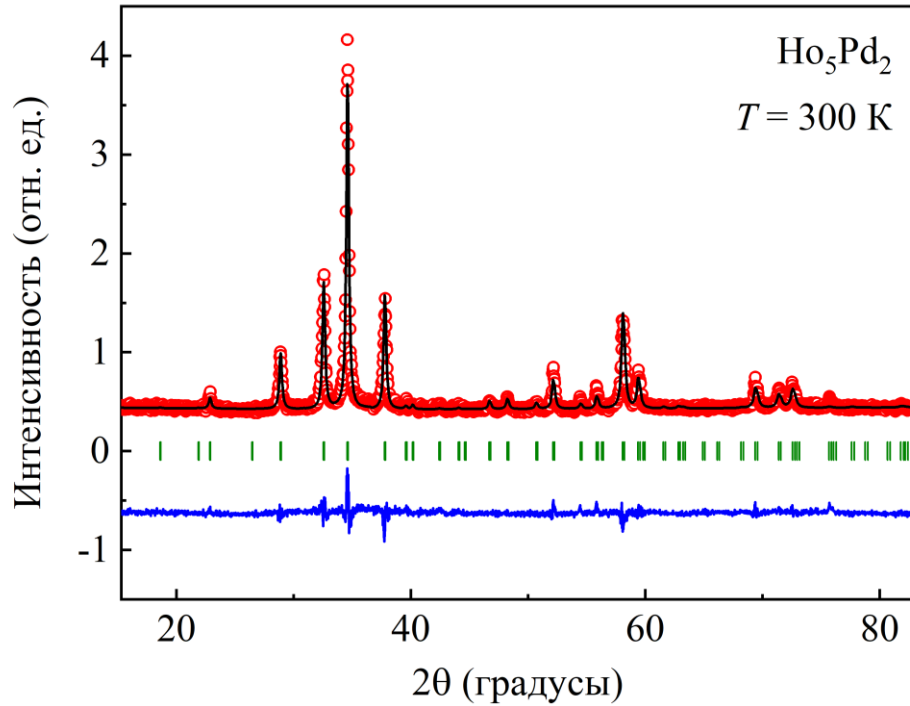


Рисунок 5.2 – Порошковая рентгенограмма поликристаллического образца Ho<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub> полученная при комнатной температуре. Красные символы представляют собой экспериментальный спектр, сплошная черная линия - расчётный спектр, вертикальные штрихи – угловые положения брэгговских рефлексов, сплошная синяя линия – разностная кривая экспериментального и расчетного профиля

## 5.2 Магнитные и электрические свойства $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$

На рисунке 5.3 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  на поликристаллическом образце  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  измеренная по протоколу ZFC в магнитном поле  $H = 100$  Э. Из рисунка видно, что температурная зависимость восприимчивости, имеет резкий максимум при температуре  $T_f = 27$  К. Данная аномалия характерна для всех соединений типа  $R_5\text{Pd}_2$  и связана, как уже отмечалось в параграфе 1.4.2, с возникновением магнитного состояния типа кластерного стекла [25, 26]. Температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$ , представлена на рисунке 5.3. Высокотемпературная часть обратной восприимчивости ( $T > 150$  К) аппроксимирована с использованием закона Кюри-Вейсса. Как и в случае соединения  $\text{Ho}_3\text{Co}$ , в соединении  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  ответственными за формирование магнитного состояния являются редкоземельные магнитные ионы  $\text{Ho}^{3+}$  с большим значением магнитного момента. Таким образом, независимые от температуры диамагнитный вклад и вклад от ван-Флековского парамагнетизма являются пренебрежимо малыми и не учитывались при анализе. Величина эффективного магнитного момента  $\mu_{eff}^{\text{Ho}} = 11.3 \mu_B$ , рассчитанная из аппроксимации температурной зависимости обратной восприимчивости несколько превышает теоретическое значение для свободного иона  $\text{Ho}^{3+}$   $\mu_{eff} = 10.6 \mu_B$  и согласуются с ранними исследованиями [25]. Отклонение температурной зависимости обратной восприимчивости от линейного закона Кюри-Вейсса и дополнительный вклад в величину эффективного магнитного момента  $\Delta\mu_{eff} = 0.7 \mu_B$  на ион  $\text{Ho}^{3+}$  могут быть связаны, как с влиянием спиновых флуктуаций, индуцированных  $f-d$  обменным взаимодействием в  $d$ -электронной подсистеме [138], так и с влиянием ближнего АФМ порядка, сохраняющегося в  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  в широком диапазоне температур вплоть до 5-6  $T_f$  [25]. Аппроксимация обратной восприимчивости законом Кюри-Вейсса дает значение парамагнитной температуры Кюри  $\theta_P = 34$  К и предполагает преобладание ферромагнитных обменных взаимодействий типа РККИ.

Для дальнейшего обсуждения влияния внешнего магнитного поля на электрические свойства и пространственно-неоднородное магнитное состояние типа кластерного стекла приведем здесь измеренную А.Ф. Губкиным и опубликованную в работе [25] полевою зависимость намагниченности  $M(H)$  в магнитных полях до  $H = 90$  кЭ при температуре  $T = 2$  К (смотри рисунок 5.4). Из рисунка видно, что внешнее магнитное поле индуцирует переход в ферромагнитное состояние, но полевая зависимость  $M(H)$  не выходит на насыщение даже при максимальных полях 90 кЭ. Максимум на зависимости

дифференциальной восприимчивости  $dM(H)/dH$  при  $H_{кр} \sim 7.5$  кЭ соответствует метамгнитному переходу в индуцированное ферромагнитное состояние.

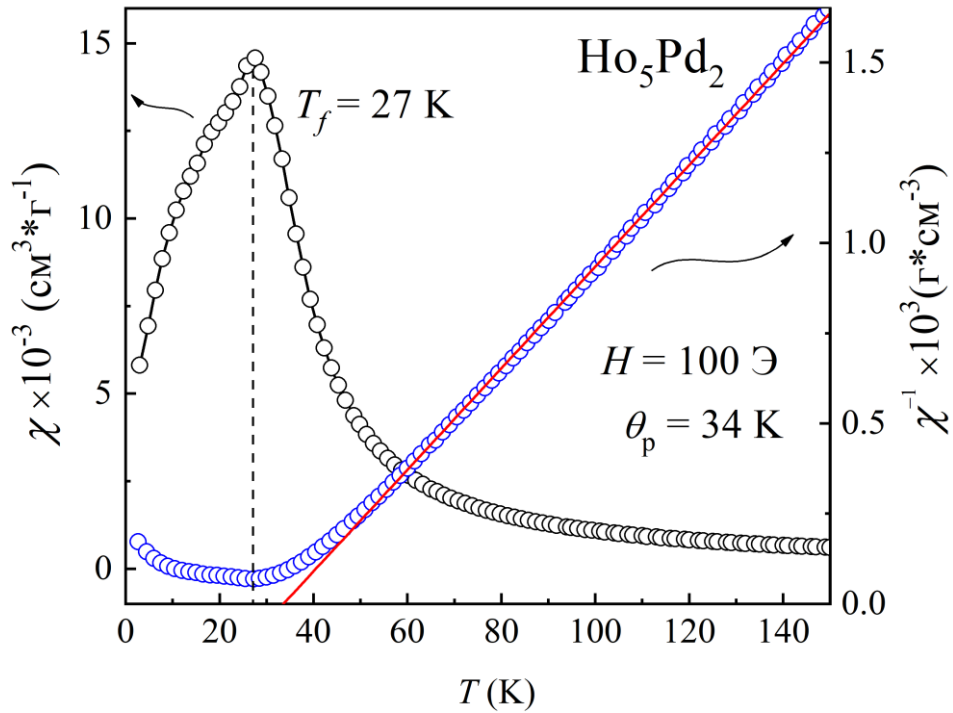


Рисунок 5.3 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости (чёрные кружки) и температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  (синие кружки) поликристаллического образца соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . Красная линия представляет собой аппроксимацию по закону Кюри-Вейса



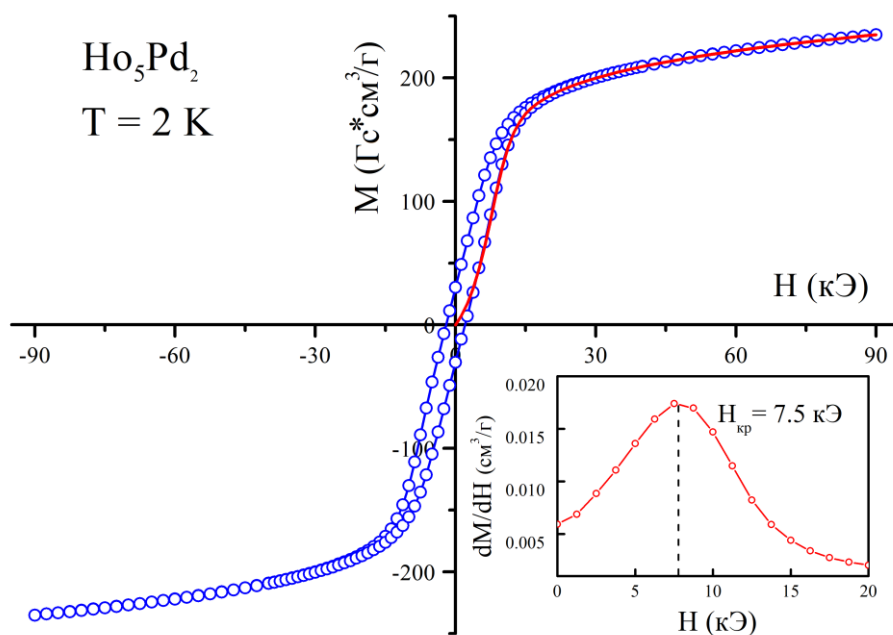


Рисунок 5.4 – Полевая зависимость намагниченности  $M(H)$  поликристаллического образца соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . Красная линия – кривая намагничивания; синяя – петля гистерезиса; вставка – дифференциальная восприимчивость соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  [25]

На рисунке 5.5 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления поликристалла  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . Из рисунка видно, что в отсутствие внешнего магнитного поля электросопротивление демонстрирует нехарактерное для металлических систем немонотонное поведение в области низких температур. В интервале температур от 2 К до 10 К наблюдается довольно резкий рост электросопротивления при повышении температуры. При дальнейшем нагревании в интервале 10 – 50 К имеет место падение электросопротивления с образованием минимума при 50 К. Дальнейшее увеличение температуры выше 50 К приводит к росту электросопротивления и восстановлению металлического характера зависимости  $\rho(T)$ . Подобное поведение температурных зависимостей удельного электросопротивления в нулевом магнитном поле с ярко выраженным минимумом ранее наблюдались для изоструктурного соединения  $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$  в работах [102, 120] и связывалось с квантово-механическим эффектом слабой локализации. Как видно из рисунка 5.5, приложение внешнего магнитного поля до 70 кЭ приводит к кардинальному изменению поведения электросопротивления с температурой и восстановлению металлического характера зависимости проводимости от температуры во всем интервале температур от 2 К до 300 К.

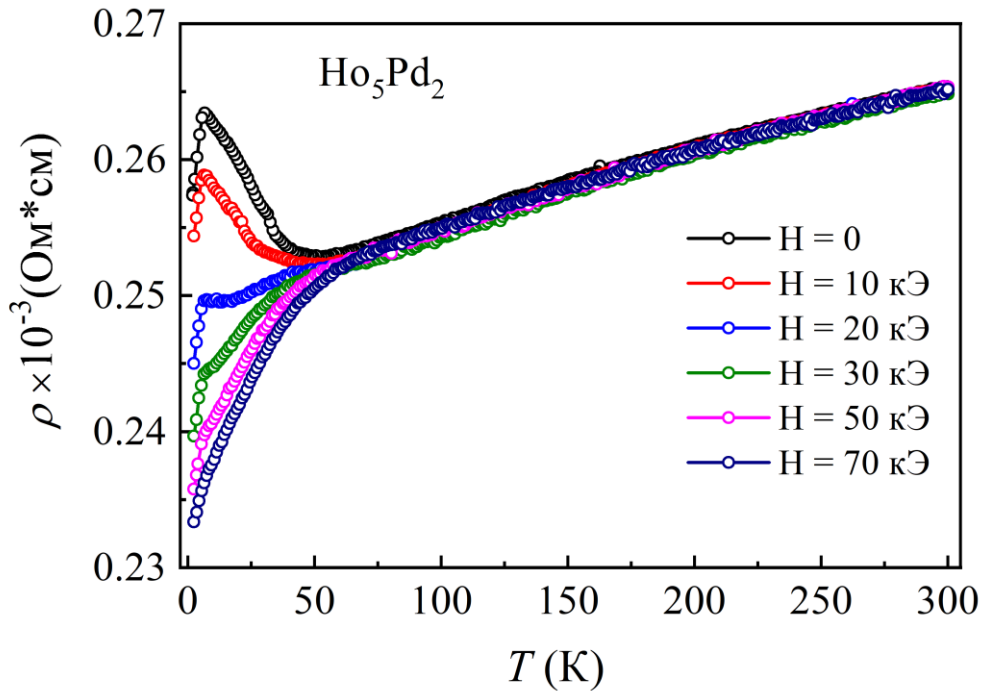


Рисунок 5.5 – Зависимость удельного электросопротивления  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  от температуры в нулевом и внешнем магнитном поле

На рисунке 5.6 представлены температурные зависимости магнитосопротивления при температурах 2 К, 7.5 К и 120 К. Из рисунка видно, что при высоких температурах в парамагнитном состоянии в  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  магниторезистивный эффект отсутствует. Тем не менее, при охлаждении до температур ниже температуры замерзания  $T_f$  приложение внешнего магнитного поля вызывает падение магнитосопротивления  $\sim 10\%$  в полях до 70 кЭ. Зависимость магниторезистивного эффекта от поля и температуры позволяет предположить, что anomalous поведение зависимости магнитосопротивления от температуры в  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  связано не с эффектом слабой локализации, а с пространственно-неоднородным магнитным состоянием образца.

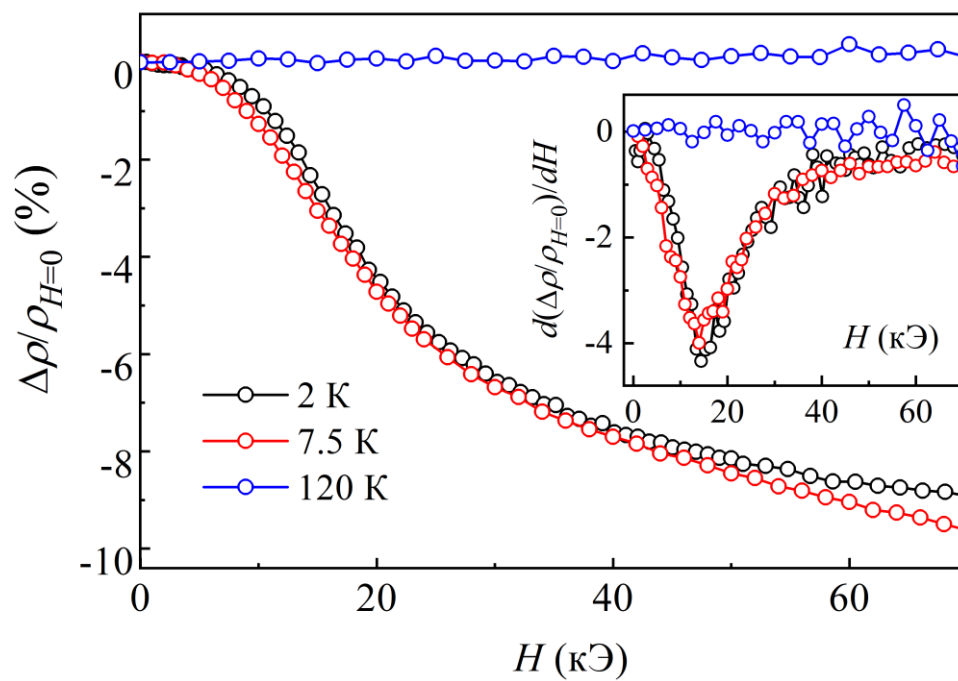


Рисунок 5.6 – Температурные зависимости магнетосопротивления  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  при температурах 2 К, 7.5 К и 120 К

### 5.3 Нейтронографическое исследование магнитного состояния $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$

Нейтронографическое исследование на монокристаллическом образце  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  проводилось на дифрактометре E2 с использованием опции «плоского конуса», позволяющей сканировать трехмерную область обратного пространства (смотри параграф 2.8). На рисунке 5.7 приведена карта обратного пространства монокристалла  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  в парамагнитном состоянии при температуре  $T = 100$  К. На рисунке видны Брэгговские пики в узлах обратного пространства с индексами  $(4\ 4\ 0)$  и  $(6\ 2\ 0)$ , характерные для кубической структуры  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  с пространственной группой  $Fd\text{-}3m$ . Кроме того, на карте обратного пространства наблюдаются два рефлекса с нецелыми  $hkl$  индексами близкими к  $(1\ 5\ 0)$ . Согласно законам погасания для пространственной группы  $Fd\text{-}3m$  брэгговские пики с  $h = 2n + 1$  и  $k = 2n + 1$  являются запрещенными для данной группы симметрии. При этом, как было отмечено в параграфе 1.5., понижение симметрии кристаллической структуры при высоких температурах для данных систем ранее не было обнаружено. Принимая во внимание рассмотренные факты, наличие рефлексов с индексами близкими к  $(1\ 5\ 0)$ , может быть связано с тем, что монокристалл  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  состоит из нескольких монокристаллических зерен: два зерна имеют небольшое пространственное отклонение друг от друга, на что указывают двойные рефлексы типа  $(4\ 4\ 0)$  и третье зерно ориентировано случайным образом относительно других. В дальнейшем мы будем игнорировать эти рефлексы.

На рисунке 5.8(а,б) приведены карты обратного пространства монокристалла  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  измеренные при  $T = 1.5$  К в нулевом магнитном поле в области больших и малых переданных импульсов. Как видно из рисунка 5.8(а), вокруг узлов обратного пространства с индексами  $(4\ 0\ 0)$  и  $(2\ 2\ 0)$  наблюдаются широкие диффузные максимумы в виде полумесяцев. Интерпретации и объяснения механизма появления подобных диффузных максимумов на текущий момент нет. Карта обратного пространства в области малых значений переданного импульса демонстрирует, что наблюдаются широкие и высокоинтенсивные пики, которые могут быть проиндексированы следующими волновыми векторами:  $\mathbf{k}_1 = (0.23\ 0.45\ 0)$ ,  $\mathbf{k}_2 = (-0.21\ -0.43\ 0)$ ,  $\mathbf{k}_3 = (0\ 0.4\ 0.33)$ ,  $\mathbf{k}_4 = (0.4\ 0\ 0.35)$ ,  $\mathbf{k}_5 = (-0.35\ 0\ 0.4)$ ,  $\mathbf{k}_6 = (0\ -0.4\ 0.35)$  (смотри рисунок 5.8(б)). Указанные волновые вектора являются лучами одной звезды и могут быть получены действием элементов симметрии пространственной группы  $Fd\text{-}3m$  на волновой вектор вида  $\mathbf{k} = (\mu\ \delta\ 0)$ , где  $\mu \sim 0.30 \pm 0.06$ ,  $\delta \sim 0.42 \pm 0.03$ . Таким образом, данные нейтронного эксперимента при температуре  $T = 1.5$  К указывают на существование мульти- $\mathbf{k}$  структуры или набора  $\mathbf{k}$ -доменов в кластерах ближнего антиферромагнитного порядка соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ .

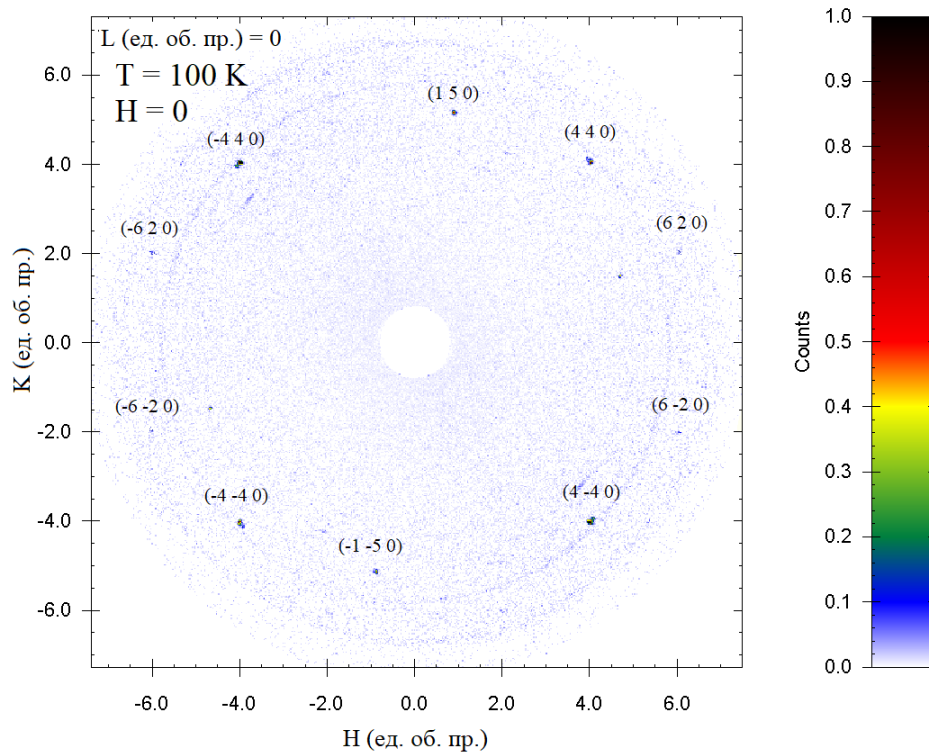


Рисунок 5.7 – Карта обратного пространства  $hkl$  монокристалла  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  измеренная при температуре  $T = 100$  К. Правее рисунка представлена цветовая шкала, отображающая распределение интенсивности пиков на карте обратного пространства

Необходимо отметить, что реальные положения магнитных спутников немного смещены от своих идеальных позиций, соответствующих звезде волнового вектора типа  $\mathbf{k} = (\mu \delta 0)$ . Существенная погрешность компонент волновых векторов может быть связана с рядом причин:

- большая ширина и высокая анизотропия магнитных пиков, обусловленная малыми размерами и асимметрией областей магнитного когерентного рассеяния;
- возможные ромбоэдрические искажения кубической структуры кристалла в области низких температур;
- ошибка в определении ориентационной матрицы, связывающей систему координат монокристалла и систему координат гониометра.

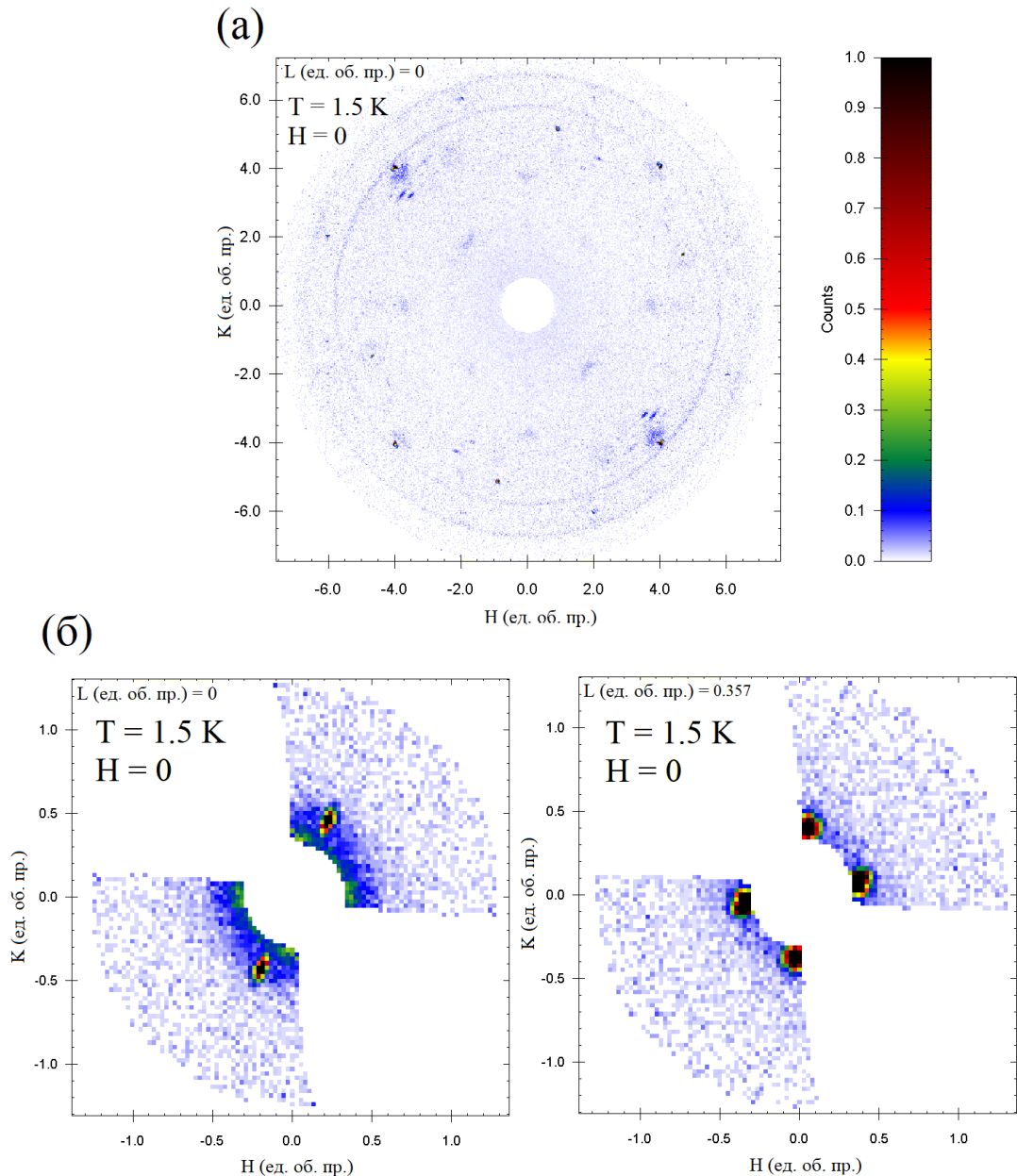


Рисунок 5.8 – Карта обратного пространства монокристалла  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  измеренная при температуре  $T = 1.5 \text{ K}$  в области (а) больших и (б) малых векторов рассеяния. Правее рисунка представлена цветовая шкала, отображающая распределение интенсивности пиков на карте обратного пространства

На рисунке 5.9 представлены карты обратного пространства монокристалла  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  измеренные в малоугловой области при температурах: 1.5 К, 7 К, 40 К. Установлено, что магнитные сателлиты сохраняются вплоть до температуры 40 К, превышающей температуру замерзания. Температурные зависимости интегральной интенсивности магнитного сателлита, индексированного волновым вектором  $\mathbf{k}_1 = (0.23 \ 0.45 \ 0)$  представлены на рисунке 5.10. Из рисунка видно, что

интенсивность магнитного пика падает с ростом температуры, но все еще сохраняет ненулевое значение при температуре 40 К.

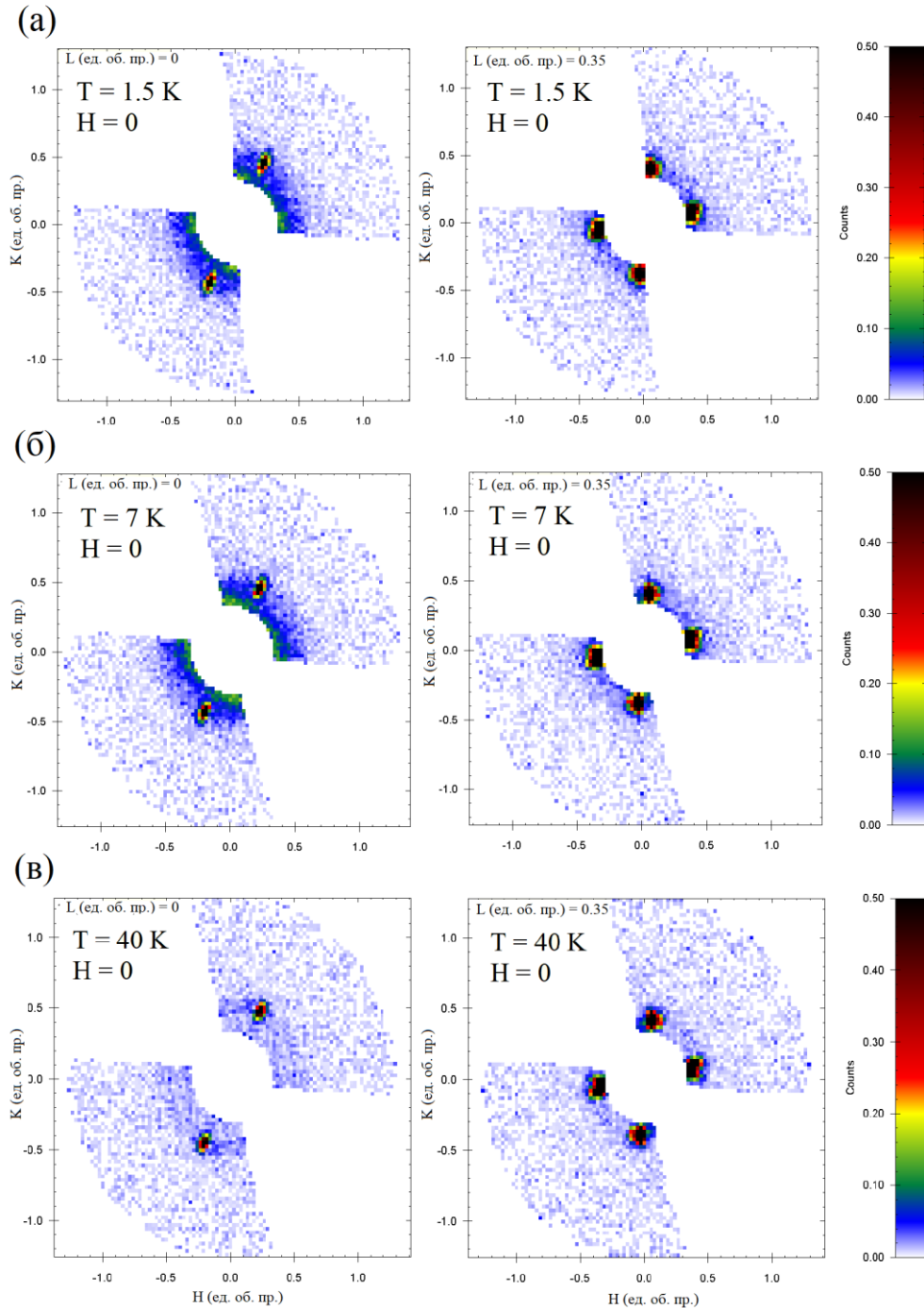


Рисунок 5.9 – Карты обратного пространства монокристалла  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  снятые в малоугловой области при температурах:(а) 1.5 К, (б) 7 К, (в) 40 К

Таким образом, ближний АФМ порядок сохраняется в образце при температурах выше температуры замерзания  $T_f = 27$  К, что согласуется с результатами исследования магнитной восприимчивости в параграфе 5.2.

Для исследования влияния температуры на структурные и магнитные рефлексы монокристалла  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  был выбран структурный пик с индексами  $(-4\ 4\ 0)$  и нулевые сателлиты с индексами  $(0.23\ 0.45\ 0)$ . Интегральные интенсивности структурного пика  $(-4\ 4\ 0)$ , полученные интегрированием в обратном пространстве кристалла для измерений в широком интервале температур 1.5 – 100 К представлены на рисунке 5.10. Как видно из рисунка, максимум пика немного смещен от положения  $(-4\ 4\ 0)$ , но, тем не менее, положение и интенсивность данного пика почти не изменяется во всем интервале температур. С другой стороны, для антиферромагнитного сателлита ростом температуры сопровождается уменьшением интенсивности и постепенным подавлением сателлита.

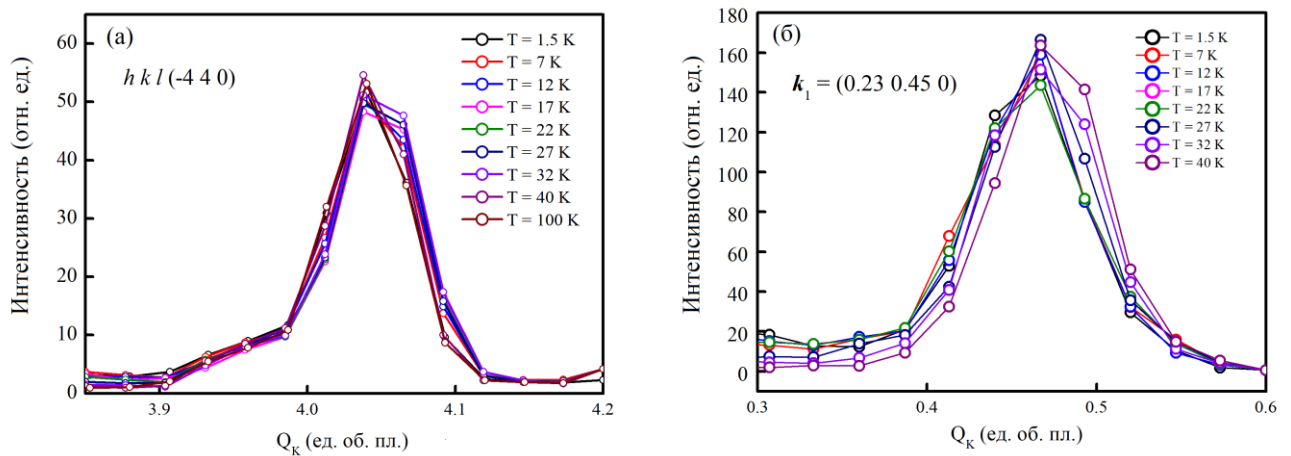


Рисунок 5.10 – Интегральные интенсивности структурного пика  $(-4\ 4\ 0)$  в интервале температур 1.5 – 100 К

На рисунке 5.11 представлены порошковые нейтронограммы соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  при  $T = 2$  К измеренные в нулевом и внешнем магнитных полях до 50 кЭ. Отметим, что перед экспериментом в магнитных полях в порошковый образец в ванадиевом контейнере был добавлен этиловый спирт на основе дейтерия. При охлаждении образца этиловый спирт замерзает и фиксирует порошинки, позволяя избежать вращения индивидуальных порошинок при приложении внешнего магнитного поля. Из рисунка видно, что в нулевом магнитном поле в области малых углов рассеяния наблюдается резкий рост фона в связи с существованием в области малых углов высокоинтенсивного нулевого сателлита  $(0\ 0\ 0)^+$ . Как уже было упомянуто выше в параграфе 1.4.2, данный сателлит является проявлением ближнего антиферромагнитного порядка, сохраняющего черты несоизмеримой магнитной структуры. Вместе с тем на нейтронограмме присутствует и серия диффузные магнитных максимумов, связанных с ближним магнитным порядком в магнитной подсистеме  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . При приложении внешнего магнитного поля 10 кЭ нулевой сателлит и диффузные максимумы частично подавляются, а приложение



магнитного поля 50 кЭ приводит к их полному подавлению. Данные нейтронной дифракции хорошо согласуются с полевой зависимостью намагниченности (смотри рисунок 5.4) и демонстрируют подавление кластеров с ближним антиферромагнитным порядком при приложении внешнего магнитного поля.

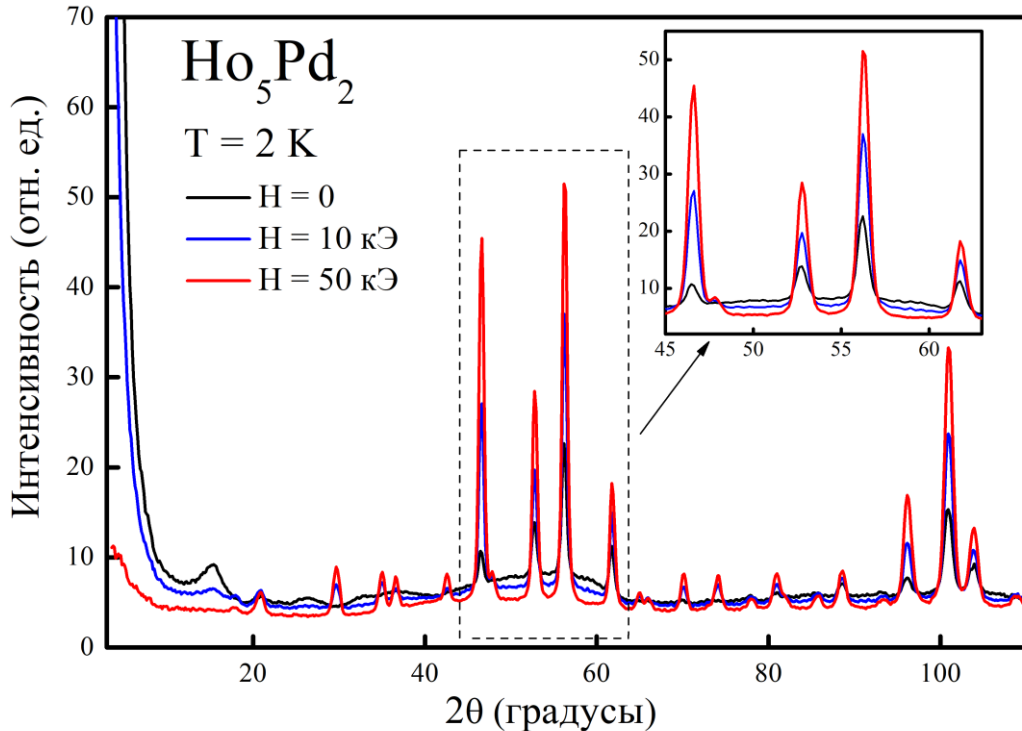


Рисунок 5.11 – Нейтронограммы поликристаллического образца  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  снятые при температуре 2 К без поля (черная кривая), во внешнем магнитном поле  $H = 10$  кЭ (синяя кривая) и в поле  $H = 50$  кЭ (красная кривая)

На рисунке 5.12(a) представлены нейтронограммы порошкового образца  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  в магнитном поле 50 кЭ, обработанные по методу Ритвельда в рамках модели кубической пространственной группы  $Fd-3m$  и сопутствующей ферромагнитной фазы. Обработка нейтронограмм проводилась при помощи программного пакета *FullProf*. Анализ показал, что модельный профиль плохо описывает экспериментальный профиль. В частности, брэгговский пик (0 1 2) запрещен законами погасания ( $k + l = 2n + 1$ ) для пространственной группы  $Fd-3m$ . Тем не менее, на вставке к рисунку 5.12(a) видно, что в углах рассеяния, соответствующих брэгговскому пику (0 1 2) на экспериментальном профиле имеется пик с ненулевой интенсивностью. В связи с данным фактом, было сделано предположение, что кристаллическая структура соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  во внешнем магнитном поле может иметь более низкую симметрию чем кубическая. Для пространственной группы  $Fd-3m$  подгруппа индекса 2 с ромбоэдрической симметрией  $R-3m$ . Магнитная фаза была задана моделью простого ферромагнетика с магнитными моментами, направленными вдоль оси  $c$  ромбоэдрической ячейки,

записанной в гексагональной установке ( $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). Уточнение данной модели по методу Ритвельда, как видно из рисунка, показало, что экспериментальный профиль может быть удовлетворительно описан новым модельным профилем. Результаты уточнения кристаллической и магнитной структуры приведены в таблице 5.1.

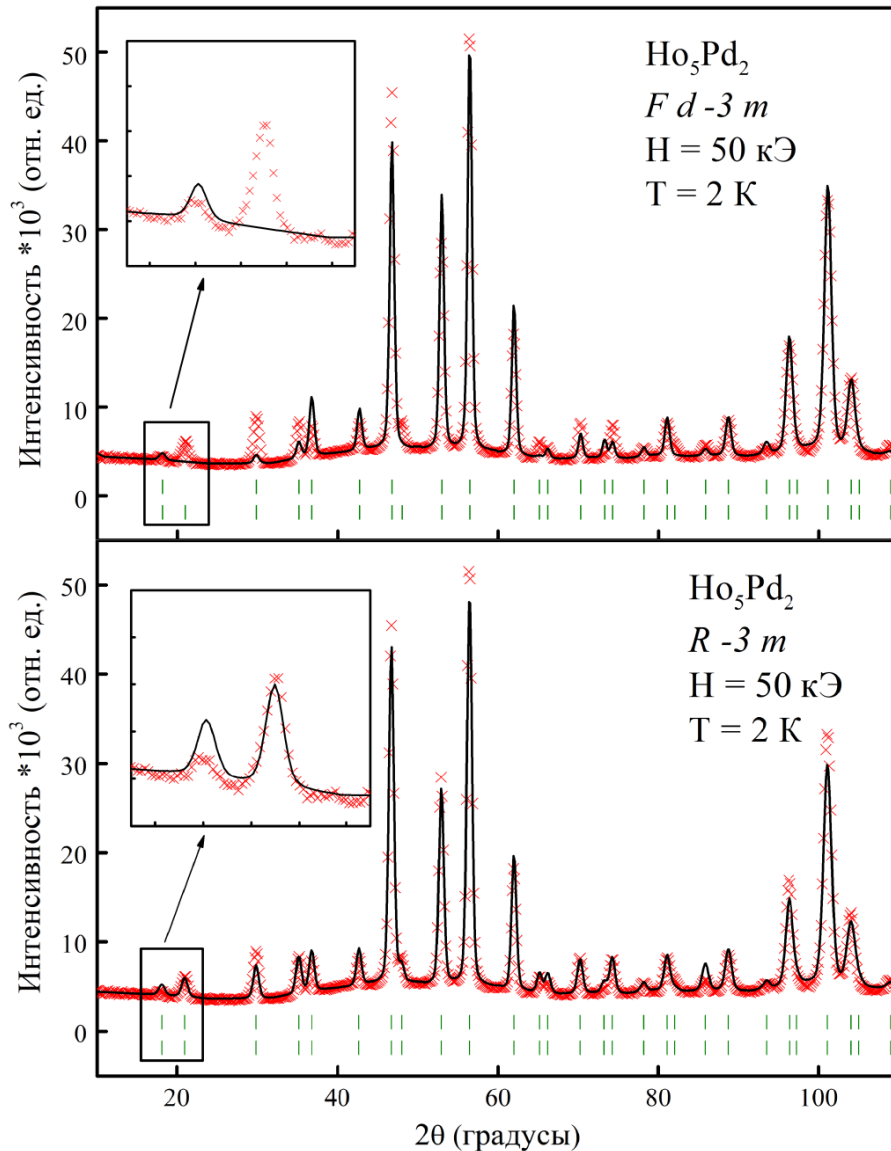


Рисунок 5.12 – Результаты уточнения Ритвельда порошковых нейтронограмм, измеренных при  $T = 2 \text{ K}$  и внешнем магнитном поле  $H = 50 \text{ кЭ}$  с использованием модели кубической кристаллической структуры  $Fd-3m$  и ферромагнитной фазы (вверху); с использованием модели ромбоэдрической кристаллической структуры  $R-3m$  и ферромагнитной фазы (внизу)

Таблица 5.1 – Результаты уточнения параметров кристаллической и магнитной структуры  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  во внешнем магнитном поле 50 кЭ с использованием кубической кристаллической структуры  $Fd-3m$  и ромбоэдрической с пространственной группой  $R-3m$

	Кристаллическая структура	Магнитный момент
<i>Fd-3m</i>	Ho(48f) $x = 0.8124(4) y = z = 0.12500$	$\mu = 9.51(8) \mu_B$
	Ho(32e) $x = y = z = 0.0262(5)$	$\mu = 9.51(8) \mu_B$
	Ho(32e) $x = y = z = 0.1761(2)$	$\mu = 9.51(8) \mu_B$
	Pd(32e) $x = y = z = 0.2262(5)$	
	$a = b = c = 13.447(8) \text{Å}$	
<i>R-3m</i>	Ho(18h) $x = 0.8755(7) y = 0.1244(3) z = 0.3128(3)$	$\mu = 5.87(4) \mu_B$
	Ho(18h) $x = 0.4577(2) y = 0.5423(2) z = 0.1039(4)$	$\mu = 5.87(4) \mu_B$
	Ho(18h) $x = 0.7965(3) y = 0.2035(3) z = 0.1759(5)$	$\mu = 5.87(4) \mu_B$
	Ho(18h) $x = 0.6066(3) y = 0.38847 z = 0.12500$	$\mu = 5.87(4) \mu_B$
	Ho(6c) $x = y = 0 z = 0,9724(4)$	$\mu = 5.87(4) \mu_B$
	Pd(18h) $x = 0.5347(7) y = 0.4652(3) z = 0.2413(3)$	
	Pd(6c) $x = y = 0 z = 0.7761(4)$	
$a = b = 9.509(8) \text{Å}, c = 23.291(5) \text{Å}$		

Поскольку наличие широких диффузных максимумов магнитного рассеяния на порошковых нейтронограммах в области низких температур не позволяет провести уточнение низкотемпературной кристаллической структуры в нулевом магнитном поле, нами проведено рентген-дифракционное исследование в широком интервале температур 12 – 295 К. На рисунке 5.13 приведены рентгеновские дифрактограммы порошкового образца  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  измеренные при температурах 12, 100 и 295 К. Анализ дифракционных данных по методу Ритвельда показал, что кристаллическая структура соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  при низких температурах хорошо описывается стандартной моделью гранецентрированной кубической решетки с пространственной группой  $Fd-3m$ . Таким образом, структурных переходов в исследуемом интервале температур обнаружено не было. Результаты уточнения кристаллической структуры приведены в таблице 5.2.

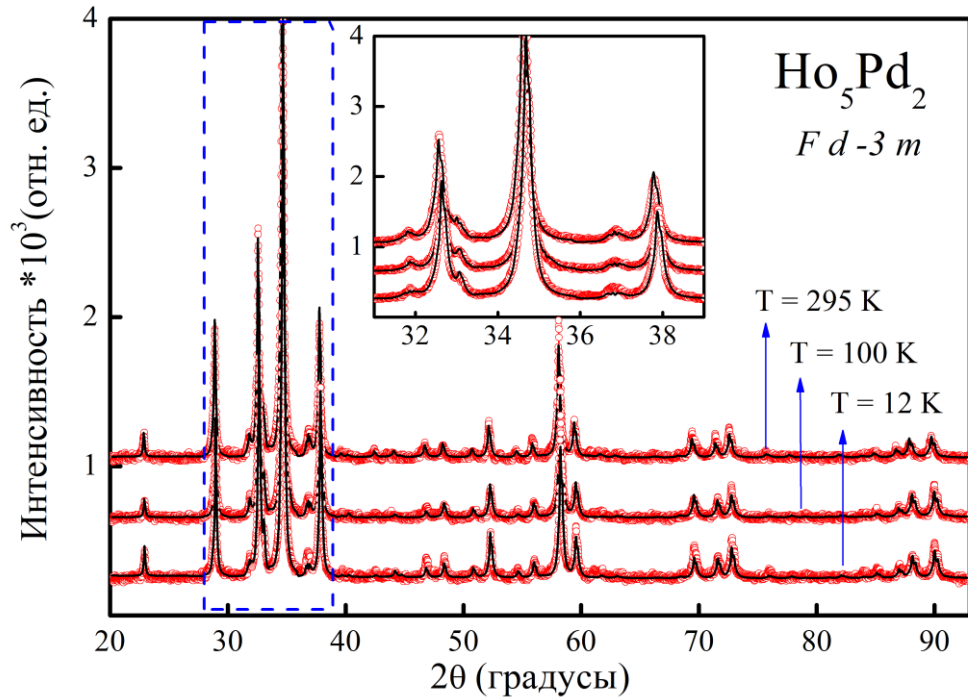


Рисунок 5.13 – Рентгенограммы порошкового образца  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  обработанные по методу Ритвельда при температурах 12, 100 и 295 К

Таблица 5.2 – Результаты уточнения кристаллической структуры  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  при температурах 12, 100 и 295 К

	$T = 12 \text{ K}$	$T = 100 \text{ K}$	$T = 295 \text{ K}$
$a = b = c$	13.429(2) Å	13.433(6) Å	13.462(2) Å
Ho(48f)	$x = 0.8136(4)$ $y = z = 0.12500$	$x = 0.8134(4)$ $y = z = 0.12500$	$x = 0.8107(5)$ $y = z = 0.12500$
Ho(32e)	$x = y = z$ $= 0.0278(3)$	$x = y = z$ $= 0.0274(8)$	$x = y = z$ $= 0.0262(2)$
Ho(32e)	$x = y = z$ $= 0.1682(8)$	$x = y = z$ $= 0.1720(6)$	$x = y = z$ $= 0.1654(8)$
Pd(32e)	$x = y = z$ $= 0.2244(4)$	$x = y = z$ $= 0.2208(4)$	$x = y = z$ $= 0.2247(2)$

## 5.4 Выводы по главе 5

При помощи нейтрон-дифракционного эксперимента на монокристаллическом образце  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  подтверждено отсутствие дальнего магнитного порядка вплоть до температуры  $T = 1.5$  К. Вместе с тем обнаружены магнитные сателлиты, в области малых углов, которые могут свидетельствовать о существовании кластеров с ближним магнитным порядком, демонстрирующим признаки несоизмеримой антиферромагнитной структуры. В частности, найденные волновые вектора магнитной структуры  $\mathbf{k}_1 = (0.23 \ 0.45 \ 0)$ ,  $\mathbf{k}_2 = (-0.21 - 0.43 \ 0)$ ,  $\mathbf{k}_3 = (0 \ 0.4 \ 0.33)$ ,  $\mathbf{k}_4 = (0.4 \ 0 \ 0.35)$ ,  $\mathbf{k}_5 = (-0.35 \ 0 \ 0.4)$ ,  $\mathbf{k}_6 = (0 - 0.4 \ 0.35)$  являются разными лучами звезды волновых векторов вида  $\mathbf{k} = (\mu \ \delta \ 0)$ , где  $\mu \sim 0.30 \pm 0.06$ ,  $\delta \sim 0.41 \pm 0.02$ . Полученные в эксперименте 2D карты обратного пространства в плоскости рассеяния  $(h \ k \ 0)$  демонстрируют диффузное рассеяние в виде полумесяцев вокруг узлов обратного пространства с индексами  $(4 \ 0 \ 0)$  и  $(2 \ 2 \ 0)$ . На текущий момент у нас нет объяснения странной формы наблюдаемых диффузных максимумов. Можно предположить альтернативное объяснение наблюдаемым в эксперименте магнитным сателлитам вокруг узла  $(0 \ 0 \ 0)$ , которое заключается в том, что в образце возникает магнитная субструктура периодичная в плоскости  $(h \ k \ 0)$ . Более того, слабая корреляция позиций магнитных сателлитов с решеткой и симметрия 4-го порядка на дифракционной картине могут свидетельствовать о существовании квази-упорядоченной решетки, состоящей из областей с ближним магнитным порядком. Так, например, в литературе описано похожее поведение в системе  $\text{MnSi}$ , где в области низких температур в приложенных магнитных полях формируется скирмионная решетка [158]. Тем не менее, решение загадки экзотичного магнитного состояния в  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  требует проведения эксперимента на хорошем монокристаллическом образце при помощи методов малоуглового рассеяния нейтронов в приложенных магнитных полях, лоренцевской просвечивающей электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии и т.д.

При помощи порошковой дифракции нейтронов в полях до 50 кЭ показано, что внешнее магнитное поле индуцирует магнитоструктурный фазовый переход:

- подавляется пространственно-неоднородное магнитное состояние с ближним антиферромагнитным порядком и индуцируется ферромагнитное состояние с дальним магнитным порядком;
- реализуется фазовый переход из кубической структуры с пространственной группой  $Fd-3m$  в ромбоэдрическую кристаллическую структуру с пространственной группой  $R-3m$ .

При помощи измерения электросопротивления во внешних магнитных полях до 70 кЭ показано, что магнитное состояние  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  является ключевой причиной аномального поведения электросопротивления в области низких температур. Вместе с тем магнитоструктурный фазовый переход, наблюдаемый в  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  сопровождается восстановлением металлического характера температурной зависимости электросопротивления в области низких температур. Механизм слабой локализации, предложенный в работе [120] для объяснения аномального поведения электросопротивления в изоструктурном  $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$ , не способен объяснить восстановление металлического хода зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  от температуры при приложении внешнего магнитного поля.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [A14, A15].

## 6 МАГНИТНЫЕ, ТЕПЛОВЫЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ и $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$

### 6.1 Рентгеноструктурная аттестация $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ и $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$

Для исследования магнитных, электрических и тепловых свойств интерметаллического соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  была проведена работа по синтезу поликристаллических образцов  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и немагнитного изоструктурного аналога  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Поскольку редкоземельный интерметаллид основе Gd, обладающего нулевым орбитальным моментом  $L = 0$ , может существенно упростить выявление ключевых факторов, ответственных за аномальное поведение макроскопических тепловых свойств была изучена возможность синтеза соединения  $\text{Gd}_5\text{Pd}_2$ . В частности, как было отмечено в параграфе 1.5.1, соединения  $R_5\text{Pd}_2$  образуются только с тяжелыми редкоземельными ионами  $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$  (смотри рисунок 1.16). Поэтому была изучена растворимость Gd в матрице  $\text{Lu}_5\text{Pd}_2$  путем синтеза серии квазибинарных интерметаллидов  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_5\text{Pd}_2$ .

На рисунке 6.1 представлены рентгенограммы полученных соединений  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_5\text{Pd}_2$ , где  $x = 0.8, 0.6, 0.57, 0.4$ . Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что образец с  $x = 0.8$  ( $\text{Lu}_{0.86}\text{Gd}_4\text{Pd}_2$ ) представляет из себя смесь нескольких фаз, включающих примеси от  $R_3\text{Pd}_2$ ,  $R_7\text{Pd}_3$  и чистой редкой земли Gd. Брэгговских рефлексов от фазы  $R_5\text{Pd}_2$  на рентгенограмме не обнаружено. Уменьшение концентрации Gd приводит к появлению в образцах  $\text{Lu}_{1.86}\text{Gd}_3\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_2\text{Gd}_{2.85}\text{Pd}_2$  ( $x = 0.6$  и  $x = 0.57$ ) фазы типа  $R_5\text{Pd}_2$ , которая сосуществует с примесью  $R_3\text{Pd}_2$ . Образец  $\text{Lu}_{2.86}\text{Gd}_2\text{Pd}_2$  ( $x = 0.4$ ) по данным РФА является однофазным, а полученный образец  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  помимо основной фазы  $R_5\text{Pd}_2$  содержит незначительное количество ( $\sim 3\%$  вес.%) примесной фазы  $\text{Lu}_3\text{Pd}_2$ . Таким образом, предел растворимости Gd в матрице в матрице  $\text{Lu}_5\text{Pd}_2$  находится в области концентраций  $x = 0.4$ , что соответствует соединению  $\text{Lu}_{2.86}\text{Gd}_2\text{Pd}_2$ .

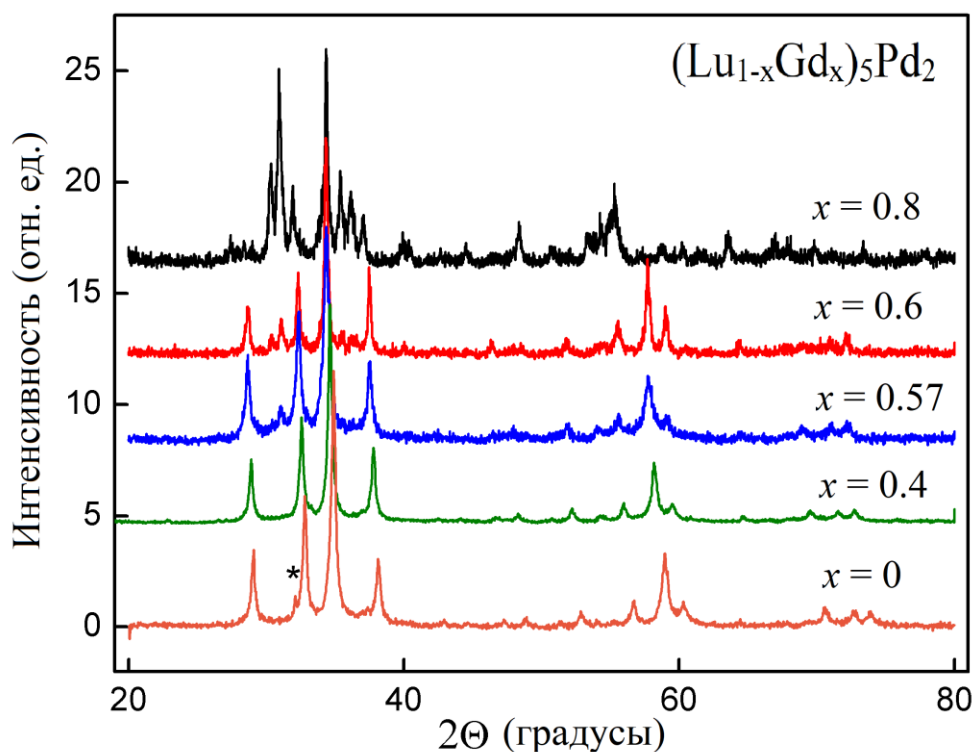


Рисунок 6.1 – Рентгенограммы порошковых образцов соединений  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_5\text{Pd}_2$  (где  $x = 0.8, 0.6, 0.57, 0.4$ )

Для однофазного образца  $\text{Lu}_{2.86}\text{Gd}_2\text{Pd}_2$  было проведено уточнение кристаллической структуры по методу Ритвельда. В качестве стартовой модели кристаллической структуры использовалась представленная в работе [96] кубическая кристаллическая структура с пространственной группой  $Fd-3m$ . В рамках данной модели было проведено уточнение координат базисных атомов, заселенности позиций и параметров элементарной ячейки. Уточненные структурные параметры приведены в таблице 6.1. Рентгенограмма поликристаллического образца  $\text{Lu}_{2.86}\text{Gd}_2\text{Pd}_2$ , обработанная по методу Ритвельда, приведена на рисунке 6.2. Установленные структурные параметры хорошо согласуются с данными соединений, представленных в этой работе выше и для других соединений семейства  $R_5\text{Pd}_2$  [96, 98].



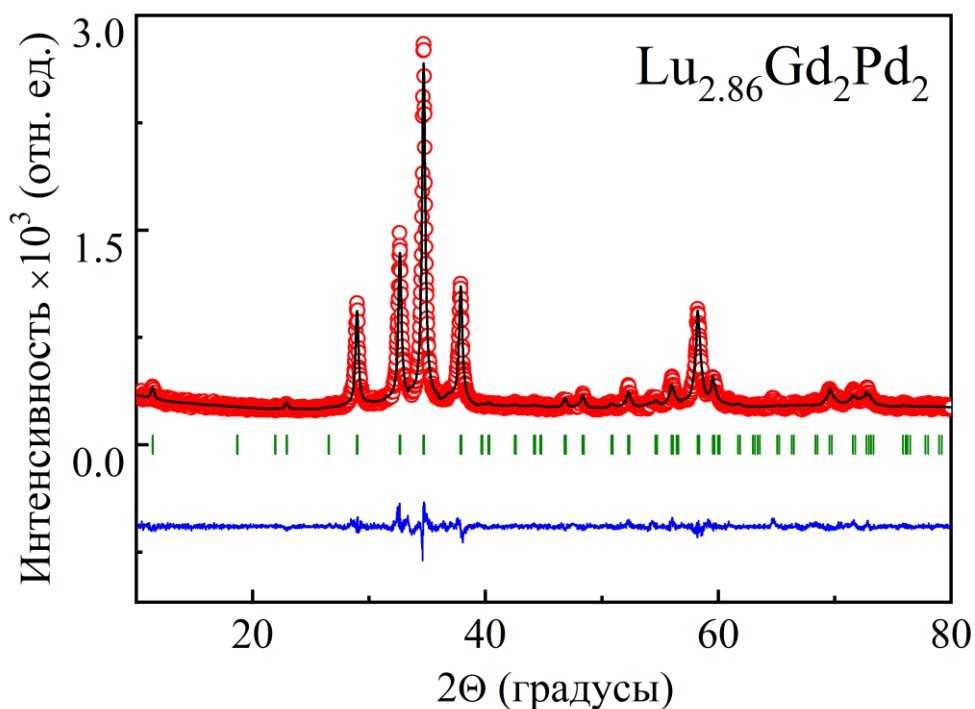


Рисунок 6.2 – Результаты уточнения кристаллической структуры по данным рентгеновской порошковой дифракции  $\text{Lu}_{2.86}\text{Gd}_2\text{Pd}_2$

Таблица 6.1 – Структурные параметры соединения  $\text{Lu}_{2.86}\text{Gd}_2\text{Pd}_2$

	$x(\Delta x)$	$y(\Delta y)$	$z(\Delta z)$
Lu(48f) Gd(48f)	0.8124(3)	0.125	0.125
Lu(32e) Gd(32e)	0.0247(5)	0.0247(5)	0.0247(5)
Gd(32e)	0.2323(6)	0.2323(6)	0.2323(6)
Pd(32e)	0.1965(2)	0.1965(2)	0.1965(2)
$a = b = c = 13.4346 (1) \text{ \AA}$			
$R_B = 5.10, \chi^2 = 1.75$			

На рисунке 6.3 представлены рентгенограммы полученных образцов  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  снятые при комнатной температуре. Рентгенографическая аттестация показала, что соединение  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  является однофазным, однако для образца  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  обнаружено присутствие примеси  $\text{LuPd}$  в количестве, не превышающем

~ 3 %. Установлено хорошее соответствие экспериментальных профилей обоих соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  с модельными профилями кубической кристаллической структуры с пространственной группой  $Fd-3m$ , опубликованной в литературе [96]. В рамках данной модели было проведено уточнение координат базисных атомов, заселенности позиций и параметров элементарной ячейки. На основании полученной информации установлена стехиометрия интерметаллических твердых растворов:  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Результаты уточнения кристаллической структуры обоих соединений представлены в таблице 6.2.

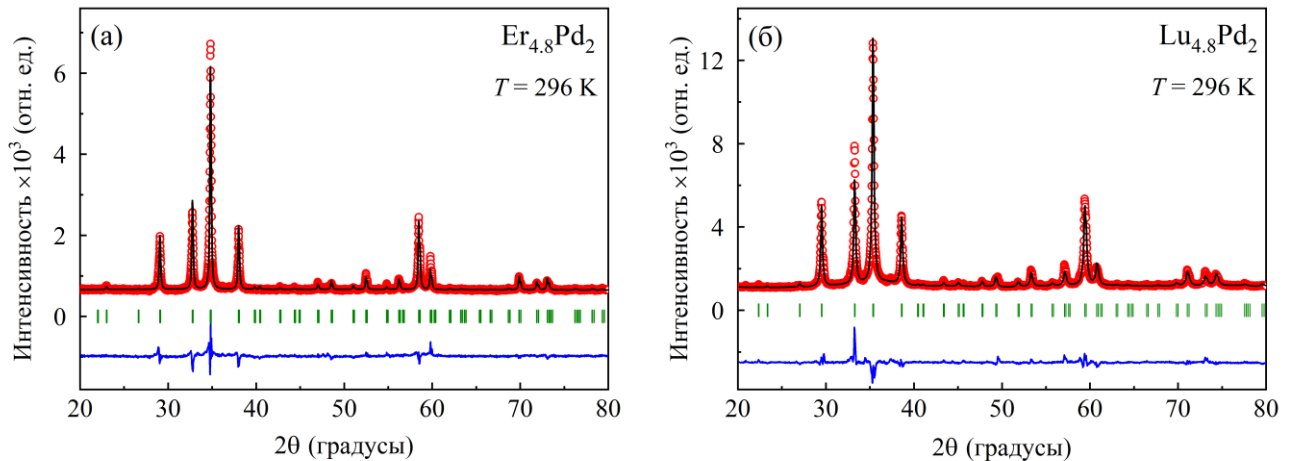


Рисунок 6.3 – Рентгенограммы порошковых образцов (а)  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и (б)  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ , снятые при комнатной температуре  $T = 296 \text{ K}$ . Красные символы - экспериментальный спектр, сплошная черная линия - расчётный спектр, синяя линия – разностная кривая, вертикальные штрихи – позиции брэгговских рефлексов

Таблица 6.2 – Уточненные структурные параметры порошковых соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  полученные по данным рентгеновской дифракции

$\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$				$\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$			
	$x(\Delta x)$	$y(\Delta y)$	$z(\Delta z)$		$x(\Delta x)$	$y(\Delta y)$	$z(\Delta z)$
Er1(48f)	0.8109(1)	1/8	1/8	Lu1(48f)	0.8101	1/8	1/8
Er2(32e)	0.0241(3)	0.0241(3)	0.0241(3)	Lu2(32e)	0.0271	0.0271	0.0271
Er3(32e)	0.1745(2)	0.1745(2)	0.1745(2)	Lu3(32e)	0.1664	0.1664	0.1664
Pd(32e)	0.2211(3)	0.2211(3)	0.2211(3)	Pd(32e)	0.2205	0.2205	0.2205
$a = b = c = 13.3845(8) \text{ \AA}$ $R_B = 11.60, \chi^2 = 14.40$				$a = b = c = 13.1908(8) \text{ \AA}$ $R_B = 8.77, \chi^2 = 6.38$			

## 6.2 Магнитометрическая аттестация $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ и $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$

На рисунке 6.4(а,б) представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  измеренные по протоколу нагрева в магнитном поле после охлаждения в нулевом поле  $\chi^{\text{ZFC}}(T)$  и при охлаждении в магнитном поле  $\chi^{\text{FC}}(T)$  в стационарных магнитных полях  $H = 100$  Э и  $H = 200$  Э, соответственно. Как видно из рисунка 6.4(а), температурная зависимость  $\chi^{\text{ZFC}}(T)$  для  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  демонстрирует пик при  $T_f = 13.4$  К. На температурных зависимостях ZFC и FC ниже этой температуры, наблюдается характерный для стекольных систем термомагнитный гистерезис, о котором сообщалось ранее для ряда соединений  $R_5\text{Pd}_2$  [25, 26, 100]. Соединение  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  является парамагнетиком Паули с небольшим содержанием примесных магнитных атомов и демонстрирует парамагнитный «хвост» в области низких температур. Значение магнитной восприимчивости  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  на четыре порядка меньше, чем восприимчивость  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  (рисунок 6.4(б)).

Температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  при  $H = 1$  кЭ, представлена на рисунке 6.4(а). Высокотемпературная часть температурной зависимости обратной восприимчивости ( $T > 150$  К) аппроксимирована с использованием закона Кюри-Вейсса. Поскольку магнитная система  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  состоит из магнитных ионов  $\text{Er}^{3+}$  с большим значением эффективного магнитного момента, то, как и в рассмотренных выше случаях с  $\text{Ho}_3\text{Co}$  и  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ , можно не учитывать не зависящий от температуры диамагнитный вклад и вклад от ван-флековского парамагнетизма. Величина эффективного магнитного момента, рассчитанная из температурной зависимости обратной восприимчивости в температурном интервале  $150 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ , составляет  $\mu_{eff}^{\text{Er}} = 9.70 \mu_B$ . Это значение почти совпадает с теоретическим значение  $\mu_{eff} = 9.58 \mu_B$  для свободного иона  $\text{Er}^{3+}$  и хорошо согласуется с тем, которое сообщается в работе [101]. Установленная из аппроксимации обратной восприимчивости парамагнитная температура Кюри  $\theta_p = 12.9$  К согласуется с ранее опубликованными данными [26] и указывает на конкуренцию и преобладание ферромагнитных обменных взаимодействий типа РККИ.

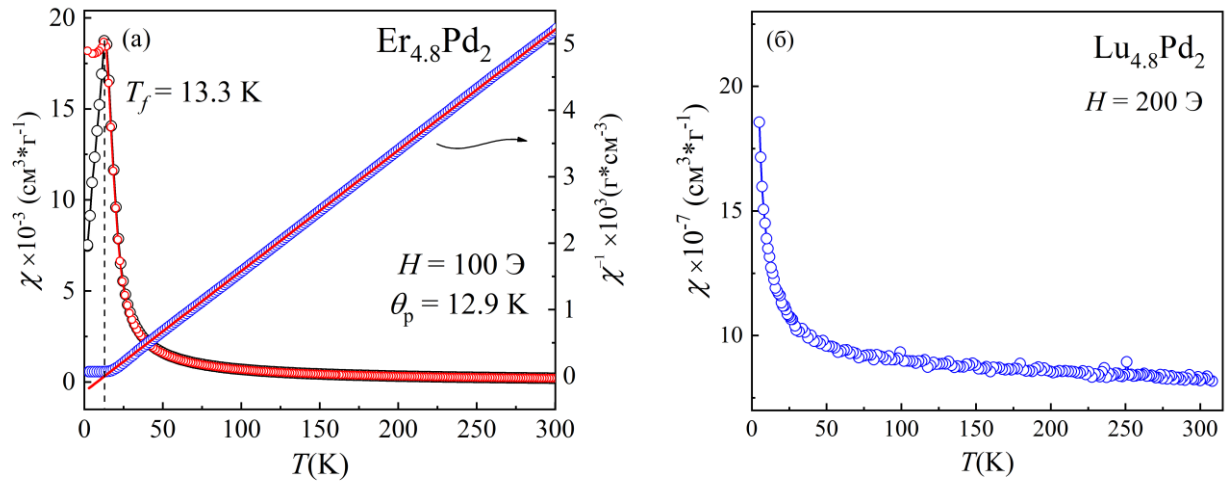


Рисунок 6.4 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные на поликристаллических образцах (а)  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и (б)  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Чёрная линия с символами – ZFC кривая, красная линия с символами – FC кривая магнитной восприимчивости, красная сплошная линия – линейная аппроксимация законом Кюри-Вейса

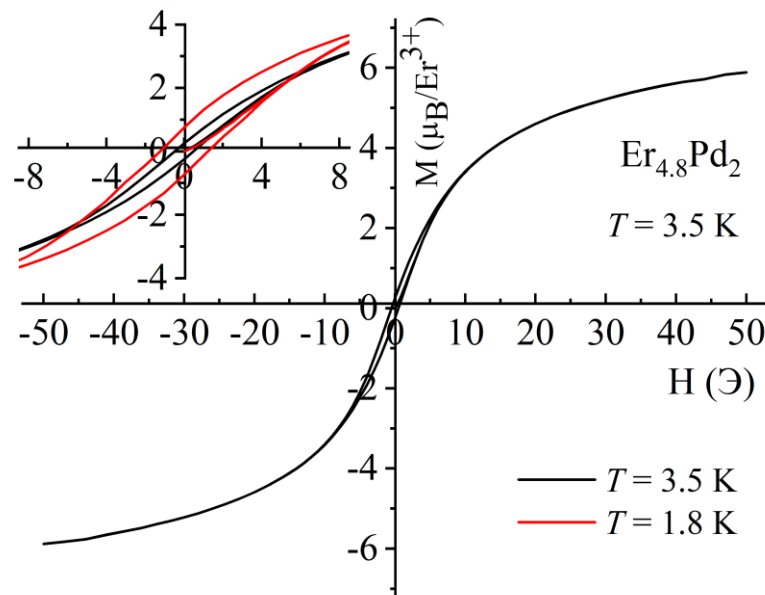


Рисунок 6.5 – Полевые зависимости перемагничивания  $M(H)$  поликристаллического образца  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  снятые при  $T = 1.8 \text{ K}$  и  $T = 3.5 \text{ K}$

На рисунке 6.5 представлены полевые зависимости кривых намагничивания  $M(H)$  соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  измеренные в магнитных полях до  $H = 50 \text{ кЭ}$  при температурах  $T = 1.8 \text{ K}$  и  $T = 3.5 \text{ K}$ . Кривая изотермической намагниченности демонстрирует резкий подъём и небольшой гистерезис в малых полях. Кривая намагничивания не выходит на насыщение даже при максимальном поле  $50 \text{ кЭ}$ . Оценка значений магнитного момента в единицах  $\mu_B/\text{Er}^{3+}$  в максимальном поле

$H_{max} = 50$  кЭ при температуре  $T = 1.8$  К составляет  $\mu = 6.31 \mu_B/\text{Er}^{3+}$ . Полученное значение меньше теоретического значения магнитного момента  $gJ = 9 \mu_B/\text{Er}^{3+}$ . Такое поведение кривых намагничивания характерно для фрустрированной магнитной системы с состоянием типа кластерного стекла и согласуется с ранее полученными результатами [26]. Отсутствие насыщения в больших полях связано с процессом намагничивания в системе типа кластерного стекла с достаточно сильной случайной магнитной анизотропией и наблюдается во всех соединениях серии  $R_5\text{Pd}_2$  [25, 26, 102].

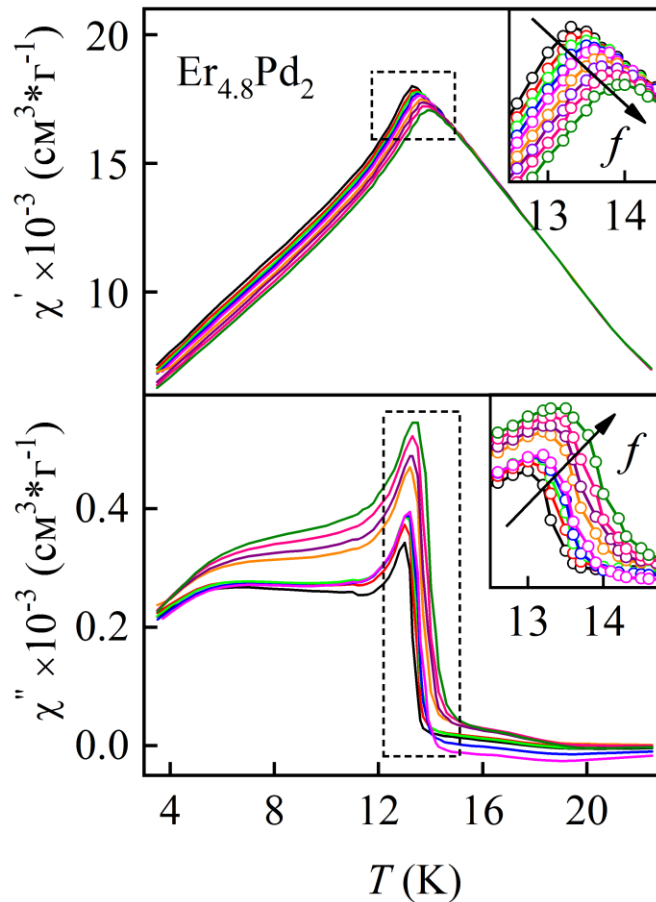


Рисунок 6.6 – Температурные зависимости реальной (верхний)  $\chi'(T)$  и мнимой (нижний)  $\chi''(T)$  компонент магнитной АС-восприимчивости, измеренных в осциллирующем магнитном поле  $H_a = 2$  Э и  $1 \text{ Гц} \leq f \leq 907$  Гц. Стрелки указывают направление смещения пиков при изменении частоты от низкой к высокой

На рисунке 6.6 представлены температурные зависимости реальной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  компонент магнитной АС-восприимчивости соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  измеренные в осциллирующем магнитном поле с амплитудой  $H_a = 2$  Э в интервале частот  $1-907$  Гц. При температуре  $T_f = 13.3$  К наблюдается пик с ярко выраженной частотной зависимостью температурных зависимостей реальной и мнимой компонент магнитной восприимчивости, что свидетельствует о

необратимости отклика магнитной системы при воздействии осциллирующего сигнала. Как показано на вставках к рисунку 6.6, положение максимума смещается в сторону более высоких температур при увеличении частоты осциллирующего поля. С ростом частоты осциллирующего поля амплитуда максимума на  $\chi'(T)$  уменьшается, а аномалия на зависимости мнимой компоненты  $\chi''(T)$  существенно увеличивается. Такое поведение температурных зависимостей АС-восприимчивости типично для спин-стекольных систем [136]. Полученные зависимости хорошо коррелируют с ранее опубликованными данными для  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$  в работе [26].

### 6.3 Тепловые свойства соединения $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$

Для изучения влияния стекольного магнитного состояния и эффектов кристаллического поля на тепловые свойства соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  были проведены исследования теплового расширения и удельной теплоёмкости бинарных интерметаллических соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и немагнитном изоструктурном аналоге  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ .

Объемный коэффициент теплового расширения (ОКТР) редкоземельных интерметаллических соединений может быть выражен следующим образом [159,160]:

$$\beta = \beta_{\text{эл}} + \beta_{\text{фон}} + \Delta\beta, \quad (6.1)$$

$$\beta_{\text{эл}}(T) = aT, \quad (6.2)$$

$$\beta_{\text{фон}}(T) = b \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{T/\theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (6.3)$$

где  $\beta_{\text{эл}}$  представляют собой электронный вклад, а  $a$  включает информацию о плотности состояний электронов проводимости,  $\beta_{\text{фон}}$  — фононный вклад в тепловое расширение,  $\Delta\beta$  — избыточный вклад в тепловое расширение, который в свою очередь, можно разделить на вклады от эффекта магнитного упорядочения  $\Delta\beta_{\text{м}}$  и электрического поля кристалла  $\Delta\beta_{\text{кп}}$ :

$$\Delta\beta = \Delta\beta_{\text{м}} + \Delta\beta_{\text{кп}}. \quad (6.4)$$

В магнитных материалах  $\Delta\beta_{\text{м}}$  возникает при формировании магнитного порядка, связанного с обменными взаимодействиями и реакцией кристаллической решетки ниже температуры магнитного фазового перехода.  $\Delta\beta_{\text{кп}}$  наблюдается в широком интервале температур и связана с аномалией типа Шоттки, когда кристаллическое поле кристалла снимает вырождение основного состояния мультиплета ионов  $R^{3+}$  (смотри параграф 1.2). В соответствии с теорией теплового расширения невзаимодействующего ансамбля редкоземельных ионов в электростатическом поле кристалла [159, 161] вклад Шоттки можно выразить следующим образом:

$$\beta_{\text{кп}}(T) = -k \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{kN}{k_B T^2} [\langle E^2 \gamma \rangle - \langle E \gamma \rangle \langle E \rangle], \quad (6.5)$$

где угловые скобки обозначают тепловое среднее по энергетическим уровням иона  $R^{3+}$ ,  $N$  — число редкоземельных ионов в единице объема,  $k$  — сжимаемость. Уравнение (6.5) можно представить, как было показано в параграфе 1.2, в виде уравнения (1.16), подходящем для аппроксимации экспериментальных данных. Связь объёмного и линейного коэффициента теплового расширения для

поликристаллических образцов с кубической кристаллической симметрией можно представить как  $\beta(T) \cong 3 \cdot \alpha(T)$ .

Обозначив основные вклады в тепловое расширение редкоземельных интерметаллических соединений, перейдём к рассмотрению полученных данных по тепловому расширению для образцов  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . На рисунке 6.7 представлены температурные зависимости линейного теплового расширения  $\Delta l/l_0(T)$  и линейного коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  для обоих образцов поликристаллических соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . На температурных зависимостях  $\Delta l/l_0(T)$  и  $\alpha(T)$  для парамагнитного образца  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  отсутствуют признаки аномального поведения. Таким образом, тепловое расширение  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  обусловлено только вкладами от колебаний кристаллической решетки и электронного газа. Из аппроксимации экспериментальной зависимости  $\alpha(T)$  уравнениями (6.1), (6.2.) и (6.3), были установлены температура Дебая  $\theta_D = 164$  К и электронный коэффициент  $a = 0.019 \text{ K}^{-2}$  для парамагнитного соединения  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Полученное значение  $\theta_D$  близко к температурам Дебая других бинарных интерметаллических соединений типа  $R_nT_m$  с высоким содержанием редкоземельного металла [68, 162].

Как показано на рисунке 6.7, температурные зависимости  $\Delta l/l_0(T)$  и  $\alpha(T)$  магнитного  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  демонстрируют более сложное поведение. Зависимость теплового расширения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  слабо зависит от температуры в области низких температур 2-20 К, а линейный коэффициент теплового расширения демонстрирует небольшой минимум с отрицательным коэффициентом тепловым расширением (ОКТР)  $\alpha = -0.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в области низких температур ниже  $T_{\text{инв}} = 18$  К.



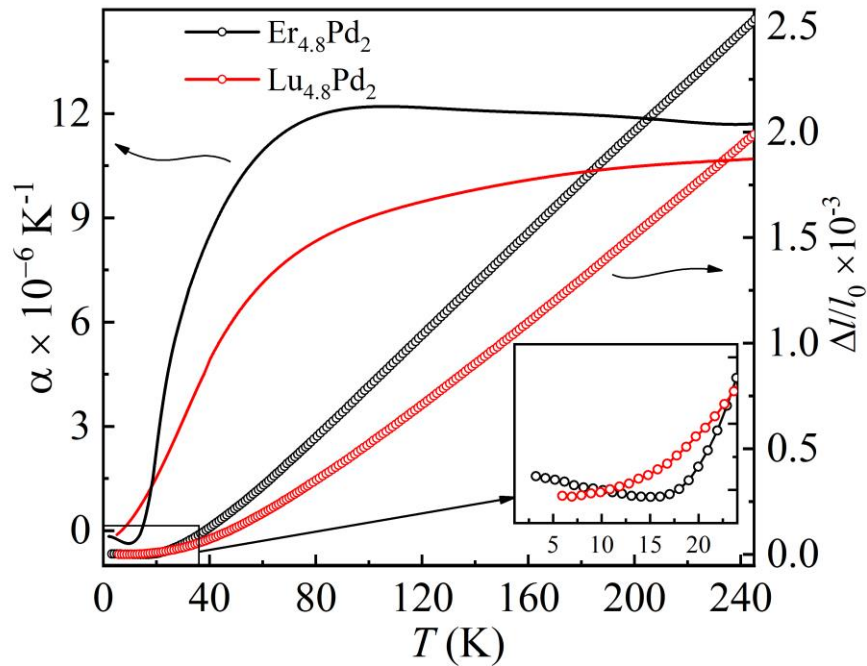


Рисунок 6.7 – Температурные зависимости теплового расширения  $\Delta l(T)/l_0$  (кружки) и линейного коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  (сплошная линия) соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$

Такое поведение может быть связано с корреляциями ближнего магнитного порядка в магнитной подсистеме  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  сохраняющимися выше температуры замерзания  $T_f = 13.3$  К и с действием магнитоупругих сил на кристаллическую решетку. Последующее нагревание образца  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  выше 18 К приводит к быстрому росту линейного коэффициента теплового расширения, достигающего максимального значения  $\alpha = 12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при температуре  $T \approx 80$  К. Дальнейший нагрев выше 80 К сопровождается плавным уменьшением значений  $\alpha(T)$ . Немонотонная форма температурной зависимости  $\alpha(T)$  соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  связана с комбинацией и конкуренцией нескольких вкладов: фононного, электронного, вклада от магнитной подсистемы и действия кристаллического поля. С учётом близких молярных масс и близких электронных вкладов в тепловое расширение изоструктурных соединений  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  зависимость избыточного вклада в тепловое расширение от температуры  $\Delta\beta(T)$  соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  (смотри уравнение 6.1) была получена путем вычитания двух кривых  $\beta(T)$  для магнитного и немагнитного изоструктурных соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  (смотри рисунок 6.8(а,б)).

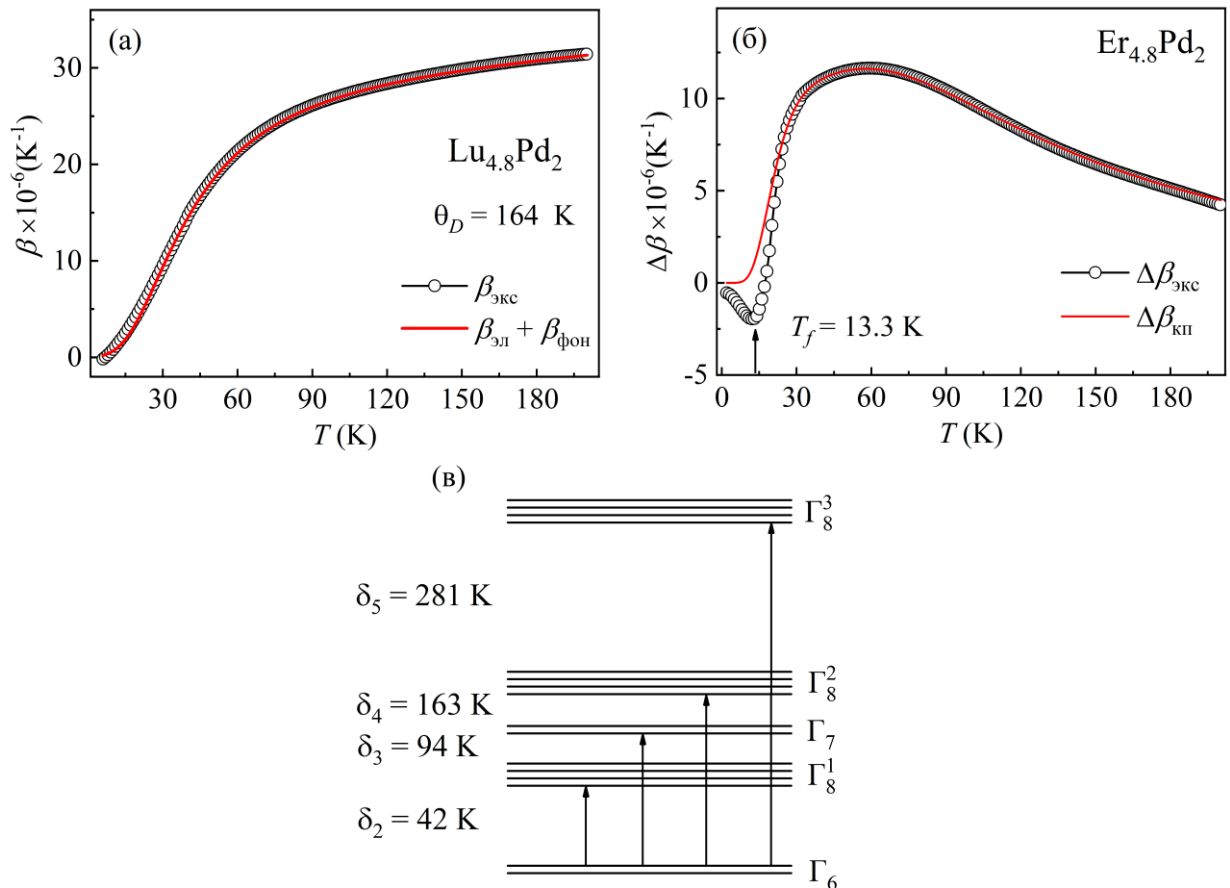


Рисунок 6.8 – (а) Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения соединения  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . (б) Температурная зависимость избыточного вклада в КТР для соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  как результат вычитания электронного и фононного вкладов. Красная линия – электронный и решеточные вклады в тепловое расширение, рассчитанные по уравнению (1.16) для  $\text{Lu}_8\text{Pd}_2$ . (в) Схема расщепления мультиплета иона  $\text{Er}^{3+} \quad ^4I_{15/2}$  электрическим полем кубического кристалла в  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$

Мультиплет основного состояния  $^4I_{15/2}$  крэмперсового иона  $\text{Er}^{3+}$  в электростатическом поле кубической симметрии расщепляется на пять уровней  $i = 1 \dots 5$ , которые представляют собой два двухкратно вырожденных  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  и три четырехкратно вырожденных состояния  $\Gamma_8^1$ ,  $\Gamma_8^2$ ,  $\Gamma_8^3$  состояния [163]. Таким образом, из аппроксимации температурной зависимости  $\Delta\beta(T)$  при температурах выше 25 К с помощью уравнения (1.16), была получена следующая схема расщепления мультиплета  $^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ :  $\delta_1(\Gamma_6) = 0$ ,  $\delta_2(\Gamma_8^1) = 42 \text{ K}$ ,  $\delta_3(\Gamma_7) = 94 \text{ K}$ ,  $\delta_4(\Gamma_8^2) = 163 \text{ K}$ ,  $\delta_5(\Gamma_8^3) = 281 \text{ K}$  (смотрите рисунок 6.8(в)). Следует отметить, что параметры Грюнайзена кристаллического поля представлены в виде  $\gamma_i \times \kappa$ , поскольку в литературе отсутствуют данные об изотермической сжимаемости для соединений  $R_5\text{Pd}_2$ . Полученные эффективные параметры Грюнайзена имеют значения  $\gamma_1 =$

$3.06 \times 10^{-11}$ ,  $\gamma_2 = 3.06 \times 10^{-11}$ ,  $\gamma_3 = 0.12 \times 10^{-11}$ ,  $\gamma_4 = 1.70 \times 10^{-11}$ ,  $\gamma_5 = 2.63 \times 10^{-11}$ .

Удельная теплоёмкость редкоземельного интерметаллического соединения может быть описана комбинацией трех вкладов:

$$C_p(T) = C_{\text{эл}}(T) + C_{\text{фон}}(T) + \Delta C(T), \quad (6.6)$$

$$C_{\text{эл}}(T) = \gamma T, \quad (6.7)$$

где  $C_{\text{эл}}(T)$  представляют собой электронный вклад в теплоёмкость, связанный с подсистемой коллективизированных электронов,  $\gamma$  – коэффициент Зоммерфельда содержит информацию о плотности электронных состояний на уровне Ферми и выражается как:

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 \kappa_B n N(\varepsilon_F), \quad (6.8)$$

где  $n$  – число атомов на формульную единицу.

Фононный вклад в теплоёмкость связан с колебаниями атомов кристаллической решетки и может быть выражен следующим образом:

$$C_{\text{фон}}(T) = 9nR \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (6.9)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{\kappa_B}$  – температура Дебая;  $x = \frac{\hbar\nu}{\kappa_B T}$ .

В уравнении (6.6)  $\Delta C$  представляет избыточный вклад в удельную теплоёмкость, который в свою очередь можно разделить на вклад от магнитного упорядочения и вклад от действия кристаллического поля:

$$\Delta C = \Delta C_M + \Delta C_{\text{кп}}. \quad (6.10)$$

Вклад от магнитной подсистемы  $\Delta C_M$  демонстрирует аномалию вблизи температуры магнитного фазового перехода и возникает при формировании магнитного порядка, обусловленного обменными взаимодействиями типа РККИ.

В соединениях, содержащих ионы с незаполненными  $f$ -оболочками, даже при отсутствии магнитного упорядочения может присутствовать дополнительный вклад в теплоёмкость, обусловленный наличием расщепления энергетического спектра редкоземельных ионов кристаллическим полем (вклад Шоттки). Таким образом,  $\Delta C_{\text{кп}}$  можно отнести к аномалии типа Шоттки, наблюдаемой в широком интервале температур, когда электрическое поле кристалла снимает вырождение мультиплета основного состояния иона  $R^{3+}$ :

$$\Delta C_{\text{кп}}(T) = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{N}{\kappa_B T^2} [\langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2], \quad (6.11)$$

где  $N$  обозначает число редкоземельных ионов на формульную единицу. В свою очередь, уравнение (6.11) можно выразить в виде уравнения (1.15).

На рисунке 6.9(а) представлена температурная зависимость теплоемкости  $C_p(T)$  измеренная для соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и парамагнитного изоструктурного соединения  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Для  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  на температурной зависимости  $C_p(T)$  наблюдается широкая аномалия в районе  $T_M \sim 15$  К, которую можно ожидать для пространственно-неоднородного магнитного состояния типа кластерного стекла, где нет классического магнитного фазового перехода при температуре упорядочения. [25, 26].

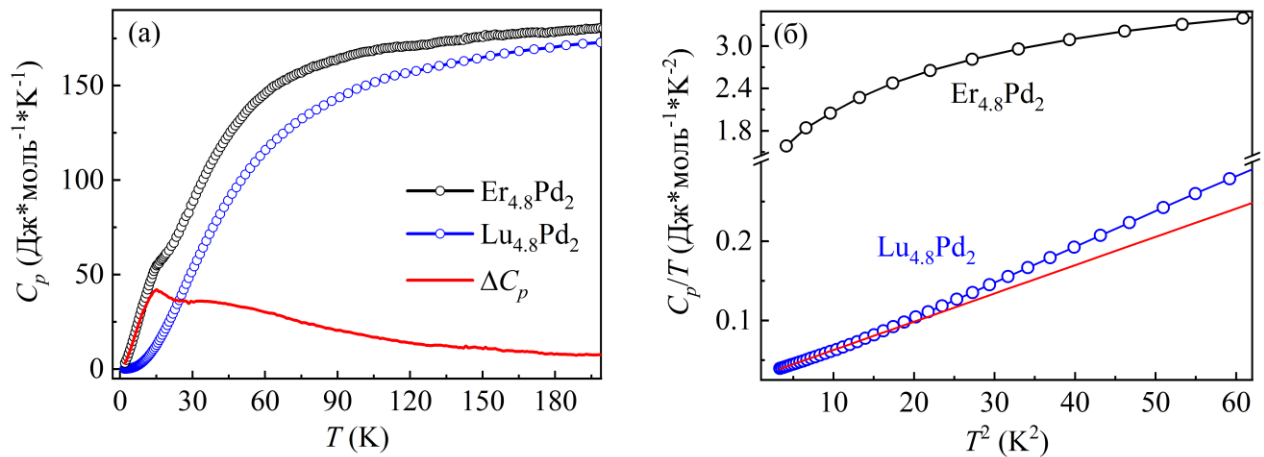


Рисунок 6.9 – (а) Температурные зависимости удельной теплоемкости соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  и их разностная кривая  $\Delta C_p(T)$ . (б) Низкотемпературная часть температурных зависимостей  $C_p(T^2)/T$  для  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и

Низкотемпературная часть температурных зависимостей  $C_p(T^2)/T$  для обоих соединений представлена на рисунке 6.9(б). Из рисунка видно, что для  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  проявляется сильная нелинейность, связанная с формированием магнитного вклада в области низких температур. Однако, обнаружено, что для парамагнитного  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  также наблюдается небольшое отклонение  $C_p(T^2)/T$  от линейной аппроксимации при низких температурах  $T < 4$  К. На рисунке 6.10 представлены температурные зависимости теплоемкости  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  построенные в координатах  $C_p(T)/T^3$ . Из рисунка видно, что аппроксимация экспериментальной зависимости теплоемкости от температуры соединения  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  моделью, включающей решеточный вклад  $C_{\text{Деб}}$  с температурой Дебая  $\theta_D = 151$  К и электронный вклад, демонстрирует плохое качество фита в интервале температур 5 – 15 К. Следует отметить, что в литературе известны материалы с кристаллической структурой в виде кластеров, в которых атомы одного сорта, заключенные в оболочку из атомов другого сорта, могут быть источником возбуждения дополнительных локализованных низкоэнергетических колебательных мод [164, 165]. Поскольку

соединения типа  $R_3Pd_2$  имеют сложную кристаллическую структуру, в которой выделяются полиикосаэдрические кластеры  $\{Pd_4Er_{22}\}$  типа  $\gamma$ -латуни [98], то можно предположить, что вклад в теплоёмкость  $Lu_{4.8}Pd_2$ , от кристаллической решетки, может включать эйнштейновские моды колебаний оптических фононов  $C_{Энш}$  и дебаевские моды  $C_{Деб}$ . Тогда комбинация этих вкладов описывается уравнением:

$$C_{фон} = wC_{Деб} + (1 - w)C_{Энш}, \quad (6.12)$$

где

$$C_{Энш}(T) = 3nR \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{(\theta_E/T)}}{(e^{(\theta_E/T)} - 1)^2}, \quad (6.13)$$

где  $w$  – введенный нами коэффициент смешивания двух решеточных вкладов,  $\theta_E$  – температура Эйнштейна.

Таким образом, аппроксимация экспериментальной температурной зависимости удельной теплоёмкости образца  $Lu_{4.8}Pd_2$  моделью, включающей электронный вклад и вклады от дебаевских и эйнштейновских мод, позволила хорошо описать низкотемпературную часть кривой и установить следующие параметры:  $w = 0.983$ ,  $\theta_D = 163$  К,  $\theta_E = 37$  К,  $\gamma = 30$  мДж моль $^{-1}$ К $^{-2}$ . Следует отметить, что предполагаемый эйнштейновский вклад составляет всего 1.7 %, а вклад всей решетки в теплоемкость по-прежнему определяется функцией Дебая. Температура Дебая  $\theta_D = 163$  К, определенная из данных теплоемкости, практически полностью совпадает с температурой Дебая, определенной по данным теплового расширения  $\theta_D = 164$  К.

По аналогии с анализом теплового расширения температурная зависимость избыточного вклада в теплоемкость  $\Delta C(T)$  соединения  $Er_{4.8}Pd_2$  была получена путем простого вычитания  $C_p(T)$  для изоструктурных соединений  $Er_{4.8}Pd_2$  и  $Lu_{4.8}Pd_2$ . Как видно из рисунка 6.11(а,б), разностная кривая  $\Delta C(T)$  имеет демонстрирует пик при температуре  $T_m = 15$  К, перекрывающуюся с широкой аномалией в большой области температур до 200 К. Пик при 15 К, по всех видимости, связан с ближним магнитным порядком в  $Er_{4.8}Pd_2$ , а широкая аномалия, доминирующая при температурах выше 25 К, отражает вклад типа Шоттки, обусловленный эффектом действия кристаллического поля. Аппроксимация дополнительный вклада в теплоёмкость связанная с действием кристаллического поля  $\Delta C_{КП}(T)$  при температурах выше 25 К уравнением (1.15) показана на рисунке 6.11(а). Для расчета была принята такая же схема расщепления мультиплета основного состояния  $^4I_{15/2}$  кристаллическим полем кубического симметрии, как при анализе теплового расширения. При аппроксимации получено хорошее описание экспериментальной кривой выше 25 К со следующими параметрами:  $\delta_1(\Gamma_6) = 0$ ,  $\delta_2(\Gamma_8^1) = 51$  К,  $\delta_3(\Gamma_7) = 112$  К,  $\delta_4(\Gamma_8^2) = 160$  К и  $\delta_5(\Gamma_8^3) = 249$  К. Полученные

параметры близки к параметрам расщепления, полученным из анализа данных теплового расширения (смотри таблицу 6.3). Тогда можно оценить вклад в энтропию, связанный с тепловым заселением основного дублетного состояния и первого возбужденного квартетного состояния при нагревании до  $\sim 50$  К:  $\Delta S_{\text{кп}} = 4.8R \ln 6$ .

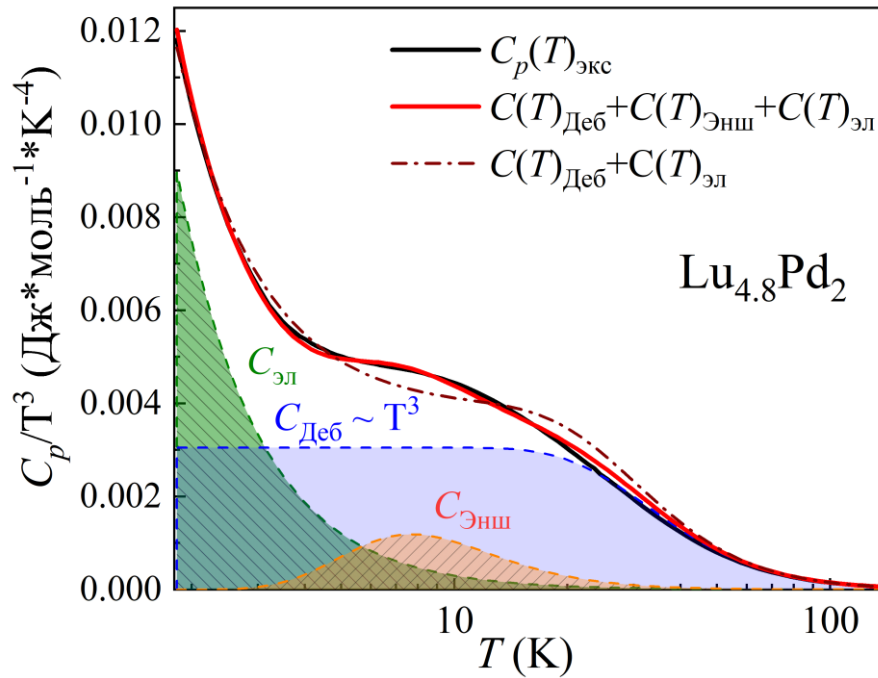


Рисунок 6.10 – Экспериментальные и расчётные температурные зависимости удельной теплоемкости  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ , построенные в координатах  $C_p(T)/T^3$ . Красная сплошная линия соответствует расчётной кривой с использованием уравнений (6.7), (6.8) и (6.9). Коричневая штрихпунктирная линия соответствует расчётной кривой с использованием уравнений (6.12), (6.13)

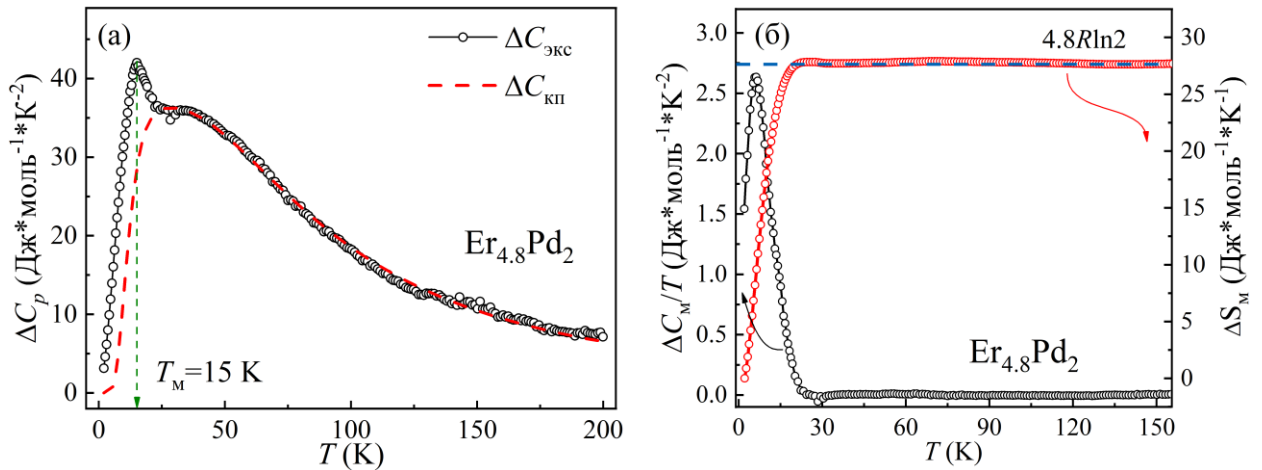


Рисунок 6.11 – (а) Температурная зависимость избыточного вклада  $\Delta C(T)$  в удельную теплоёмкость соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Красная штриховая линия - аппроксимация экспериментальных данных (черные символы) вкладом типа Шоттки. (б) Температурные зависимости магнитного вклада в теплоёмкость (черные символы) и магнитной энтропии (красные символы) соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Синяя штриховая линия отмечает значение магнитной энтропии, соответствующее дублетному основному состоянию  $\Delta S_M(T) = 4.8R \ln 2$

Таблица 6.3 – Уточненные энергии уровней расщепления мультиплета основного состояния  ${}^4I_{15/2}$  крамерсового иона  $\text{Er}^{3+}$  в электрическом поле кубического кристалла  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$

	$\theta_D, \text{K}$	$\delta_1(\Gamma_6), \text{K}$	$\delta_2(\Gamma_8^1), \text{K}$	$\delta_3(\Gamma_7), \text{K}$	$\delta_4(\Gamma_8^2), \text{K}$	$\delta_5(\Gamma_8^3), \text{K}$
$\beta_{\text{кп}}$	164	0	42	94	163	281
$C_{\text{кп}}$	163	0	51	112	160	249

Разделение вкладов в теплоемкость позволило оценить магнитную часть энтропии  $\Delta S_M(T)$  для  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ , используя уравнение:

$$\Delta S_M(T) = \int_0^T \frac{\Delta C_M(T)}{T} dT, \quad (6.14)$$

где  $\Delta C_M(T)$  — вклад от магнитной подсистемы  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  в избыточную теплоемкость  $\Delta C(T)$  (смотри уравнение (6.10)).

Как показано на рисунке 6.11(б), магнитный вклад в энтропию соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  достигает значения насыщения  $\Delta S_M(T) = 4.8R \ln 2 = 27.7 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при температурах выше  $T = 23 \text{ К}$ . Это значение соответствует дублету основного состояния мультиплета  ${}^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ , который отвечает за формирование ближнего магнитного порядка в соединении  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Таким образом, полная

энтропия, связанная с эффектом кристаллического поля и ближним магнитным порядком в системе  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  в области низких температур до 50 К имеет рекордное значение  $\Delta S_{\text{M+КП}}(T) = 4.8R \ln 6 + 4.8R \ln 2 = 4.8R \ln 12 = 99.1 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Для сравнения в интерметаллиде  $\text{Er}_3\text{Ni}$ , который обладает большой теплоемкостью в области низких температур и применяется для изготовления регенераторов криокулеров максимальная доступная энтропия в области низких температур составляет  $\Delta S_{\text{M+КП}}(T) = 3R \ln 16 = 69.1 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  [166, 167, 168, 119]. Поэтому любопытным видится сравнение объемной теплоемкости  $\text{Er}_3\text{Ni}$  и  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  в области низких температур ниже 50 К.

На рисунке 6.12 представлены температурные зависимости объемной теплоемкости  $\text{Er}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и парамагнитного  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Из рисунка видно, что  $\text{Er}_3\text{Ni}$  имеет одну хорошо выраженную  $\lambda$ -аномалию при  $T = 6.1 \text{ К}$ , обусловленную магнитным фазовым переходом второго рода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное [165]. Напротив, для  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  наблюдается широкая аномалия, связанная с развитием ближнего магнитного порядка при низких температурах. Таким образом, комбинация вкладов от ближнего магнитного порядка и вклада Шоттки приводит к рекордным значениям теплоемкости в широком диапазоне температур выше 8 К. Высокое значение объемной теплоемкости в области низких температур делает соединение  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  перспективным материалом для изготовления регенераторов. Более того, композит  $\text{Er}_3\text{Ni} + \text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  может быть наиболее перспективным вариантом материала-регенератора.

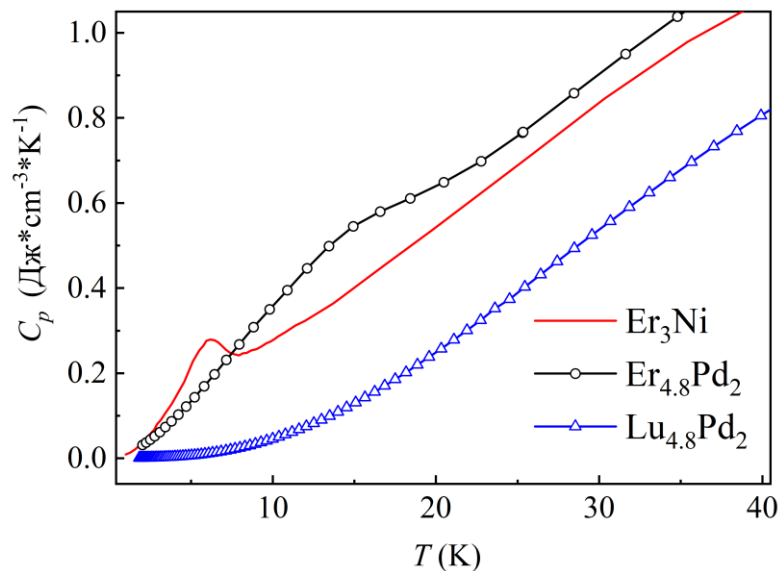


Рисунок 6.12 – Низкотемпературные части температурных зависимостей объемной теплоемкости для бинарных соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ ,  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  и одного из лучших низкотемпературных материалов, используемых в качестве регенератора в холодильных установках  $\text{Er}_3\text{Ni}$ . данные взяты из работы [165]



На рисунке 6.13(а) представлены температурные зависимости теплоемкости  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  во внешних магнитных полях до 140 кЭ. Как видно из рисунка, при низких температурах ниже 20 К полная величина теплоёмкости резко уменьшается с увеличением внешнего магнитного поля. Однако, приложение магнитного поля так же приводит к существенному росту удельной теплоёмкости в области температур выше 20 К. На рисунке 6.13(б) представлены температурные зависимости избыточного вклада удельной теплоёмкости без магнитного поля  $\Delta C(T)|_{0 \text{ кЭ}}$  и  $\Delta C(T)|_{140 \text{ кЭ}}$  в максимальном магнитном поле 140 кЭ. На вставке к рисунку 6.13(б) показана разностная кривая  $\Delta C(T)|_{140 \text{ кЭ}} - \Delta C(T)|_{0 \text{ кЭ}}$ . Анализ разностной кривой избыточной теплоёмкости соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  показал, что при температурах ниже 20 К  $\Delta C(T)|_{140 \text{ кЭ}} - \Delta C(T)|_{0 \text{ кЭ}}$  принимает отрицательные значения, что свидетельствует о подавлении ближнего АФМ порядка и переориентации магнитных моментов ионов  $\text{Er}^{3+}$  вдоль направления поля. Выше 20 К разностная кривая принимает положительные значения, что может свидетельствовать об изменении вклада типа Шоттки за счёт сближение дублета основного состояния с ближайшими возбужденными состояниями за счёт эффекта Зеемана. Чем больше состояний оказывается доступным для теплового заселения  $4f$ -электронами, тем больше магнитная энтропия, что приводит к положительному вкладу в разностную кривую. На основании температурных зависимостей удельной теплоёмкости в магнитном поле, можно ожидать обратный магнитокалорический эффект в  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  в области низких температур. Проведенные расчёты величины магнитокалорического эффекта по измерениям температурных зависимостей теплоемкости в постоянных магнитных полях представлены на рисунке 6.13(в).

Максимальное значение изотермической магнитной энтропии в поле  $H = 60 \text{ кЭ}$  составляет  $-\Delta S_{\text{м}}(T)_{60 \text{ кЭ}} = 18.8 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  и хорошо согласуется с ранними опубликованными данными [26]. Тем не менее, обратный магнитокалорический эффект при температурах ниже 10 К, опубликованный в работе М.К. Шарма и др. нами не подтвержден и, по-видимому, является методическим артефактом. Причины появления артефактов похожих на обратный магнитокалорический эффект в магнитных системах с существенным термомагнитным гистерезисом в области низких температур изложены в работе [100].

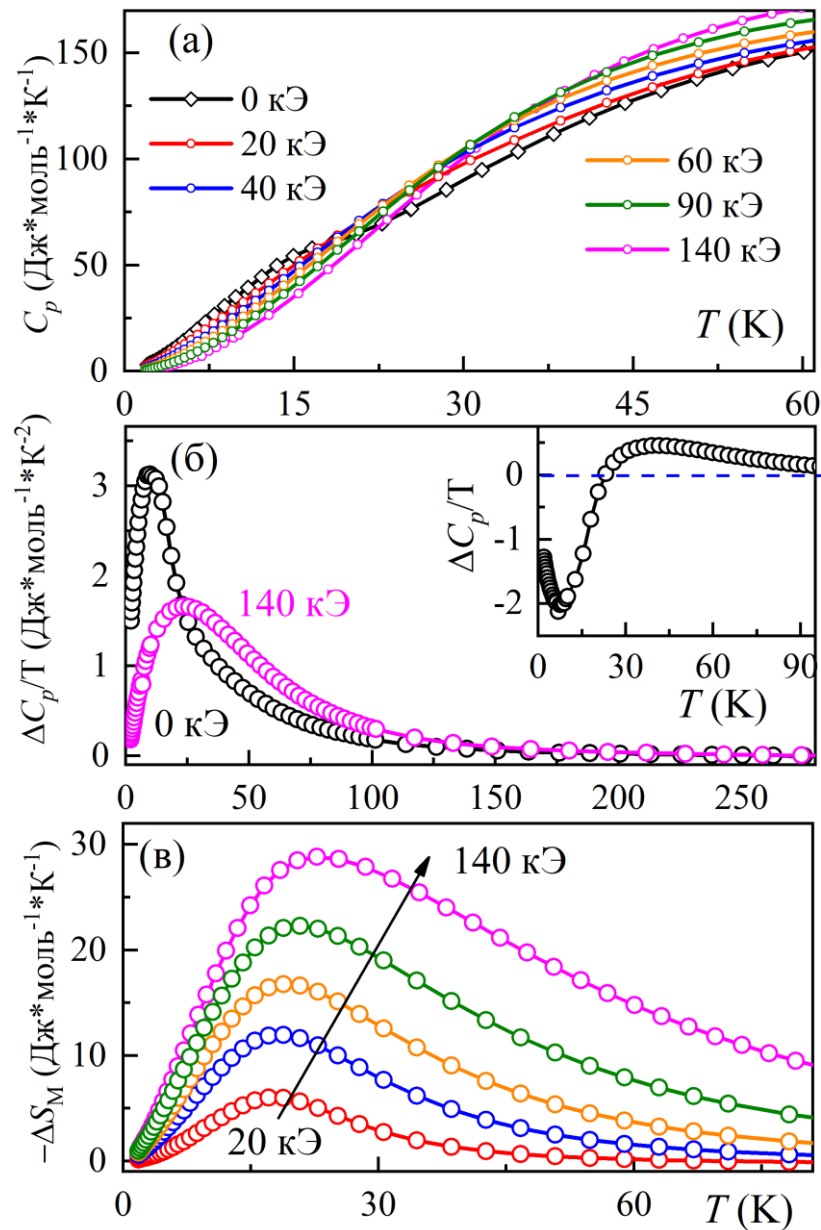


Рисунок 6.13 – (а) Температурные зависимости удельной теплоёмкости соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ , измеренные в магнитных полях до 140 кЭ. (б) Температурные зависимости избыточных магнитных вкладов  $\Delta C(T)/T$  в нулевом и внешнем магнитном поле 140 кЭ. На вставке представлена разностная кривая. (в) Температурные зависимости магнитной энтропии  $-\Delta S_M(T)$  рассчитанных в магнитных полях от 20 кЭ до 140 кЭ

6.4 Электрические свойства соединений  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ 

На рисунке 6.14 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ , измеренные в магнитных полях до 70 кЭ. Из рисунка видно, что зависимость удельного электросопротивления от температуры в нулевом поле постепенно уменьшается при охлаждении до  $T^* \approx 40$  К и дальнейшее охлаждение приводит к резкому скачку электросопротивления. Подобное поведение температурной зависимости удельного электросопротивления в нулевом магнитном поле с ярко выраженным минимумом ранее наблюдались для изоструктурного соединения  $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$  и объяснялось эффектом слабой локализации электронов [120].

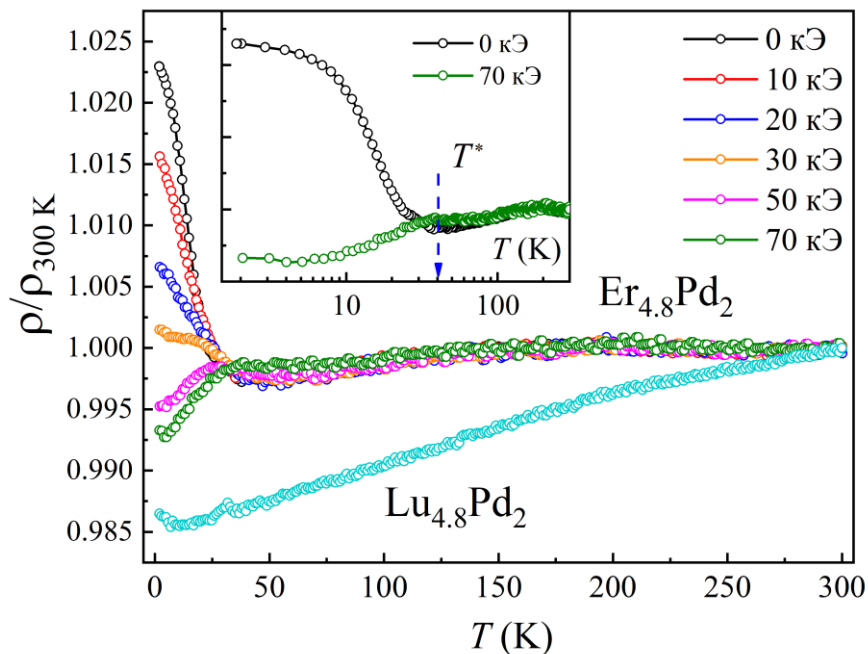


Рисунок 6.14 – Температурные зависимости удельного электросопротивления магнитного  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  в нулевом и внешних магнитных полях и парамагнитного соединения  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  в нулевом магнитном поле. На вставке представлена логарифмическая температурная зависимость удельного электросопротивления  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$

Наши измерения удельного электросопротивления во внешних магнитных полях до 70 кЭ показали, что приложение внешнего магнитного поля восстанавливает металлический характер  $\rho(T)$ . Как показано на рисунке 6.15(a), температурные зависимости изотермического магнитосопротивления  $\Delta\rho(H)/\rho(0)$  при температурах  $T = 2$  К и 7.5 К демонстрируют отрицательный эффект магнитосопротивления до  $-2.8\%$ , в то время как на кривой, соответствующей парамагнитному состоянию при 120 К, никакого эффекта не наблюдается. Кроме

того, как показано на рисунке 6.14, для парамагнетика  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$  не наблюдается признаков аномального поведения удельного электросопротивления  $\rho(T)$ . Помимо этого, при температурах ниже  $T^*$  не обнаружено логарифмического поведения зависимости  $\rho(T)$  от  $\lg(T)$ . Полученные результаты наблюдения позволяют предположить, что рост удельного сопротивления в  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  имеет чисто магнитное происхождение и не согласуется со сценарием слабой локализации, предложенным для изоструктурного магнитного соединения  $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$  [120].

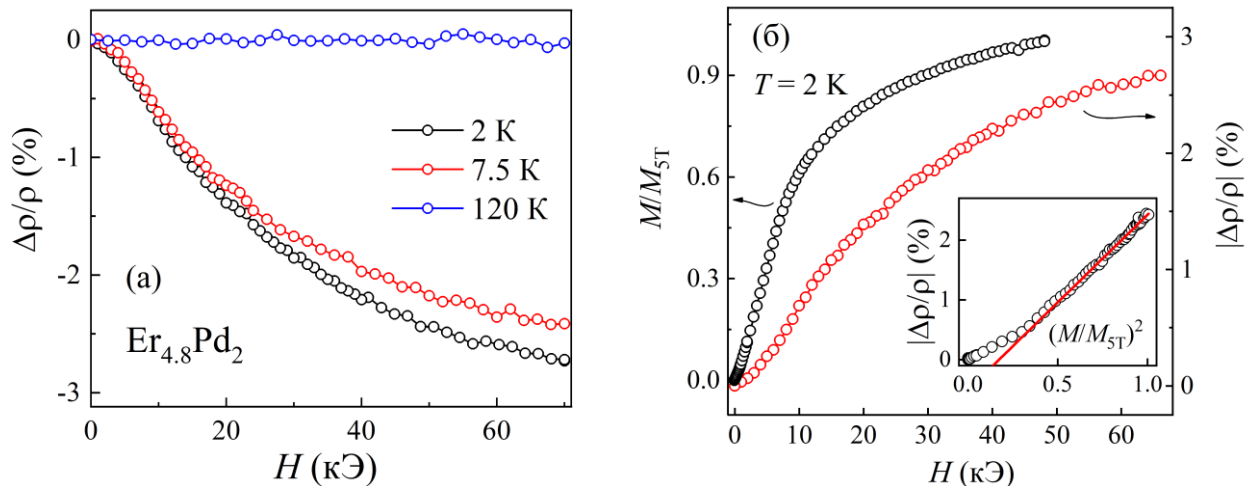


Рисунок 6.15 – (а) Температурные зависимости магнитосопротивления, измеренные при температурах 2, 7.5 и 120 К. (б) Полевая зависимость намагниченности и абсолютная величина магнитосопротивления как функции внешнего магнитного поля. На вставке изображена функция  $|\Delta\rho(H)/\rho(0)|$  vs  $M/M_{5T}^2$  (смотри текст)

На рисунке 6.15(б) представлены зависимости изотермической намагниченности  $M/M_{5T}$  и магнитосопротивление  $|\Delta\rho(H)/\rho(0)|$  как функция магнитного поля. На обеих зависимостях в области слабых полей ниже  $H < 10$  кЭ можно наблюдать резкий рост, связанный с подавлением ближнего антиферромагнитного порядка и возникновением дальнего ферромагнитного порядка. Из литературы известно, что в магнитных системах типа кластерного стекла спин-флип рассеяние носителей заряда может существенным образом влиять на электросопротивление и быть причиной отрицательного магниторезистивного эффекта [169, 170]. В этом случае магнитосопротивление является функцией квадрата намагниченности  $|\Delta\rho(H)/\rho(0)| \propto M/M_{5T}^2$ . На вставке к рисунку 6.15(б) построена зависимость магнитосопротивления от квадрата намагниченности при температуре  $T = 2$  К. Из рисунка видно, что в области сильных магнитных полей выше 10 кЭ действительно наблюдается квадратичное поведение, что свидетельствует о подавлении спин-флип-рассеяния носителей заряда внешним магнитным полем. Таким образом, вклад от

спин-флип-рассеяния в общем случае удельное электросопротивление может быть ответственным за рост  $\rho(T)$  при охлаждении ниже температуры  $T^* \approx 40$  К в соединении  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ .

Так же в работах [121, 171-173] сообщалось, что в металлических антиферромагнетиках эффект магнитной суперзоны может существенно влиять на электросопротивление и приводить к значительному отрицательному магниторезистивному эффекту ниже температуры Нееля. Поэтому эффект магнитной суперзоны едва ли может объяснить рост удельного электросопротивления, возникающий в  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  в парамагнитном состоянии при температуре  $T^* \approx 40$  К. Тем не менее, данный эффект все еще может вносить вклад в электросопротивление в области низких температур с ростом размера кластеров с ближним антиферромагнитным порядком в следствии конечности длины свободного пробега электронов [174]. Таким образом, можно сделать предположение, о том, что электронное состояние  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  ниже 40 К является неоднородным из-за сосуществования двух фаз:

- металлическая фаза, как в парамагнитном состоянии;
- магнитные кластеры с ближним антиферромагнитным порядком и с щелью в спектре электронных состояний.

По всей видимости в образце реализуется пространственно-неоднородное магнитное и, следовательно, электронное состояние. Движение носителей заряда из одной магнитной фазы в другую связано с преодолением потенциального барьера и, следовательно, может приводить к росту электросопротивления [175]. Таким образом, рост электросопротивления в области низких температур ниже  $T^*$ , наблюдаемый при охлаждении в нулевом магнитном поле, связан с пространственно-неоднородным электронным состоянием соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ .

## 6.5 Выводы по главе 6

В данной главе были изучены магнитные, тепловые и электрические свойства редкоземельного интерметаллического соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  и его парамагнитного изоструктурного аналога  $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Из данных теплового расширения и удельной теплоёмкости была установлена схема расщепления мультиплета  $^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  кристаллическим полем кубической симметрии. В частности, было показано, что дублет  $\Gamma_6$  является основным состоянием крамерсова иона  $\text{Er}^{3+}$ , а квартет  $\Gamma_8^1$  – ближайшим возбужденным состоянием с энергией  $\delta_2 = 50$  К. Тогда вклад в энтропию, связанный с тепловым заселением основного дублетного состояния и первого возбужденного квартетного состояния при нагревании до  $\sim 50$  К составляет  $\Delta S_{\text{кп}} = 4.8R \ln 6$ . Количественное описание всех вкладов в теплоемкость соединения  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  показало, что реализация пространственно-неоднородного стекольного магнитного состояния обусловлена основным дублетным состоянием иона  $\text{Er}^{3+}$  и дает вклад в энтропию  $\Delta S_{\text{М}} = 4.8R \ln 2$ . Тогда суммарный вклад в энтропию от эффекта кристаллического поля и ближнего антиферромагнитного порядка при температурах ниже 50 К составляет  $\Delta S_{\text{М+кп}}(T) = 4.8R \ln 12 = 99.1$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$ . Это значение является одним из самых высоких среди опубликованных в литературе для материалов, использующихся для создания регенераторов в рефрижераторах замкнутого цикла, работающих в области криогенных температур. Таким образом комбинация эффектов ближнего антиферромагнитного порядка и эффекта Шоттки приводят к рекордным значениям объемной теплоемкости в области температур ниже 50 К.

Показано, что приложение внешнего магнитного поля подавляет высокую теплоемкость в области температур ниже 20 К вследствие подавления ближнего антиферромагнитного порядка. Выше 20 К наблюдается рост теплоемкости при приложении поля, что может свидетельствовать об изменении вклада типа Шоттки за счёт сближения дублета основного состояния с ближайшими возбужденными состояниями за счёт эффекта Зеемана. Показано, что приложение внешнего магнитного поля сопровождается гигантским магнитокалорическим эффектом с изотермическим изменением энтропии  $-\Delta S_{\text{М}}(T)_{60 \text{ кЭ}} = 18.8$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$ .

Установлено, что приложение внешнего магнитного поля до 70 кЭ подавляет низкотемпературную аномалию на температурной зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  и восстанавливает металлический характер проводимости в  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Величина магниторезистивного эффекта в области низких температур достигает значения  $\frac{\Delta\rho(H)}{\rho(0)} = -2.8\%$ . Показано, что причины аномального поведения электросопротивления связаны с возникновением пространственно-неоднородного магнитного и, соответственно, электронного состояния в  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  при охлаждении ниже 40 К.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [A2, A5, A6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N \approx 22$  К в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  реализуется амплитудно-модулированная несоизмеримая магнитная структура типа волна спиновой плотности, описываемая комбинацией двух волновых векторов  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = (0.155 \ 0 \ 0)$  и  $\mathbf{k}_{\text{C}} = 0$  и магнитной суперпространственной группой  $Pm'cn(00g)000$ .
2. Показано, что при охлаждении ниже  $T_t \approx 11$  К в  $\text{Ho}_3\text{Co}$  эволюция гармонической волны спиновой плотности по направлению к магнитной структуре с равными моментами типа «антифазных доменов» порождает фазу «спинового проскальзывания». Показано, что слабый ферромагнетизм фазы «спинового проскальзывания» возникает вследствие конкуренции ферромагнитного и антиферромагнитного обменов и раскомпенсации антиферромагнитной подрешетки.
3. На примере соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  впервые показано, что несоизмеримая магнитный фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние в семействе бинарных редкоземельных интерметаллидов вида  $R_7\text{Rh}_3$  может идти по одному неприводимому  $m\Delta_6$ . Несозмеримая магнитная структура типа волны спиновой плотности, связанная с неприводимым представлением  $m\Delta_6$ , описывается волновым вектором  $\mathbf{k}_{\text{IC}} = (0 \ 0 \ 0.388)$  и магнитной суперпространственной группой  $Cmc2_1.1'(00g)0sss$ . Показано, что появление спонтанной намагниченности в области низких температур в интерметаллиде  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  связано с магнитным фазовым переходом в одну из подгрупп индекса 2:  $Cmc'2'_1(00g)000$  или  $Cm'c2'_1(00g)s0s$ . Карточка магнитной структуры соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  внесена в международную базу данных магнитных структур MAGNDATA.
4. На примере соединения  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  впервые для семейства бинарных редкоземельных интерметаллидов типа  $R_7\text{Rh}_3$  получены прямые доказательства существования ближнего антиферромагнитного порядка, сохраняющегося вплоть до температур, двукратно превышающих температуру Нееля  $T_N = 32$  К. Отмечено, что ближний антиферромагнитный порядок является причиной аномального поведения электросопротивления и теплового расширения, наблюдаемых в  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  и иных представителях семейства  $R_7\text{Rh}_3$  в широком интервале температур выше температуры Нееля.
5. Получены экспериментальные данные, подтверждающие существование пространственно-неоднородного низкотемпературного магнитного состояния в  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ . Показано, что приложение внешнего магнитного поля приводит к магнитоструктурному переходу в состояние с дальним ферромагнитным порядком и ромбоэдрической кристаллической структурой, описываемой пространственной



группой  $R-3m$ . Этот переход сопровождается восстановлением металлического характера электропроводности в  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$ .

6. Впервые показано, что соединение  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  обладает рекордными значениями объемной теплоемкости в области температур ниже 50 К. Получены количественные оценки основных вкладов в теплоемкость  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Установлено, что причина высоких значений низкотемпературной теплоемкости в данном соединении связана с комбинацией вкладов от эффекта кристаллического поля и пространственно-неоднородного магнитного состояния типа «кластерного стекла».

7. Установлено, что приложение внешнего магнитного поля до 70 кЭ подавляет низкотемпературную аномалию на температурной зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  и восстанавливает металлический характер проводимости в  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ . Величина магниторезистивного эффекта в области низких температур достигает значения  $\frac{\Delta\rho(H)}{\rho(0)} = -2.8\%$ . Показано, что причины аномального поведения электросопротивления в  $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$  связаны с возникновением пространственно-неоднородного магнитного и, соответственно, электронного состояния при охлаждении ниже 40 К.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

РККИ – обменное взаимодействие Рудермана – Киттеля – Касуя – Иосиды;

АФМ – антиферромагнетизм;

ФМ – ферромагнетизм;

СФМ – слабый ферромагнетизм;

РЗМ,  $R$  – редкоземельный элемент;

$T$  –  $3d/4d$ -переходный металл;

КП – кристаллическое поле;

КТР – коэффициент теплового расширения;

МСГ – магнитная суперпространственная группа;

НП – неприводимое представление;

ФНП – физически неприводимое представление;

ВПП – вектор параметра порядка;

КС – коэффициент связи;

РС – хладоемкость;

СМА – случайная магнитная анизотропия;

ZFC, FC – режимы измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и охлаждении в поле (FC).

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

**Список публикаций по теме диссертационной работы в рецензируемых российских научных журналах из перечня ВАК и зарубежных изданиях, включенных в систему цитирования Web of Science:**

A1. Magnetic incommensurability, short-range correlations, and properties of  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  / A.F. Gubkin, **A.A. Vaulin**, T. Tsutaoka, A.F. Prekul, K. P. Skokov, N. V. Baranov // *Physical Review B*. – 2022. – Т. 106. – №. 13. – С. 134419.

A2. Magnetic glassiness and crystal field effects on thermal and electrical properties of  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$ -type compounds / **A.A. Vaulin**, A.M. Chirkova, E.A. Sherstobitova, D.A. Shishkin, E.M. Sherokalova, K.P. Skokov, N.V. Baranov, A.F. Gubkin // *Intermetallics*. – 2022. – Т. 144. – С. 107519.

A3. Low-temperature magnetic state of  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  studied by neutron diffraction and AC magnetic susceptibility/ **A.A. Vaulin**, A.F. Prekul, T. Tsutaoka, N.V. Baranov, A.F. Gubkin // *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. – 2021. – Т. 77. – С. C445-C445.

A4. Анализ несоизмеримых магнитных структур редкоземельных интерметаллидов  $\text{Tb}_3\text{Ni}$  и  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  с использованием формализма групп магнитной суперсимметрии / А.Ф. Губкин, **А.А. Ваулин**, Т. Тсутаока, Н.В. Баранов // *Физика металлов и металловедение*. – 2019. – V. 120. – P. 1250 – 1256.

A5. Квазибинарные интерметаллиды  $(\text{Lu},\text{Gd})_5\text{Pd}_2$ : структурная аттестация и магнитные характеристики / **А.А. Ваулин**, Д.А. Шишкин, П.Б. Терентьев, Е.А. Шерстобитова, А.Ф. Губкин // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2016. – Т. 13. – №. 1. – С. 43-48.

**Материалы конференций и тезисы докладов:**

A6. Magnetic glassiness and crystal field effects on thermal and electrical properties of  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$ -type compounds / **A. A. Vaulin**, E. A. Sherstobitova, D. A. Shishkin, E. M. Sherokalova, N. V. Baranov // *Abstracts. VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2022)*. – Kazan. – 2022. – Vol. 1. – P. 506-507.

A7. **A. A. Vaulin**. Study of a complex incommensurable magnetic structure  $\text{Ho}_3\text{Co}$  / **A. A. Vaulin**, A. F. Gubkin // *Abstracts. VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2022)*. – Kazan. – 2022. – Vol. 2. – P. 47-48.

A8. Дифракционное исследование магнитного состояния бинарного интерметаллида  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  / **А. А. Ваулин**, Н. В. Баранов, А. Ф. Прекул, Т. Тсутаока, А. Ф. Губкин // *Сборник тезисов. Конференция по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред (РНИКС-2021)*. – Екатеринбург. – 2021. – С. 66.

A9. А. Ф. Губкин. Анализ несоизмеримых магнитных структур в редкоземельных интерметаллидах с использованием формализма групп магнитной суперсимметрии» / А. Ф. Губкин, Л. Келлер, **А. А. Ваулин** // Сборник тезисов. Конференция по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред (РНИКС-2021). – Екатеринбург. – 2021. – С. 54.

A10. Исследование низкотемпературного магнитного состояния бинарного интерметаллида  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  методами нейтронной дифракции и АС магнитной восприимчивости / **А. А. Ваулин**, Н. В. Баранов, А. Ф. Прекул, Т. Тсутаока, А. Ф. Губкин // Сборник тезисов. XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21). – Екатеринбург. – С. 56.

A11. Использование формализма групп магнитной суперсимметрии для исследования магнитной структуры  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  / **А. А. Ваулин**, Н. В. Баранов, Т. Тсутаока, А. Ф. Губкин // Сборник тезисов. 54-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния (Школа ФКС-2020). – Санкт-Петербург. – С. 13.

A12. Исследование несоизмеримой магнитной структуры  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  с использованием формализма групп магнитной суперсимметрии / **А. А. Ваулин**, Н. В. Баранов, Т. Тсутаока, А. Ф. Губкин // Сборник тезисов. XX Юбилейная Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20). – Екатеринбург. – 2019. – С. 48.

A13. Incommensurate magnetic structure of  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  / **А. А. Vaulin**, N. V. Baranov, T. Tsutaoka, A. F. Gubkin // Abstracts. European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2019). – St. Petersburg. – 2019. – P. 556.

A14. Магнитотранспортные свойства и неоднородное магнитное состояние в соединении  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  / **А. А. Ваулин**, Е. А. Шерстобитова, Н. В. Баранов, А. Хосер, А. Ф. Губкин // Сборник тезисов. Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах (РНИКС-2018). – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 46.

A15. Нейтрон-дифракционное исследование магнитного состояния соединения  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  / **А. А. Ваулин**, Е. А. Шерстобитова, Н. В. Баранов, А. Хосер, А. Ф. Губкин // Сборник тезисов. XIX Всероссийская. школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19). – Екатеринбург. – 2018. – С. 52.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность:

своему научному руководителю, канд. физ.-мат. наук, Губкину Андрею Фёдоровичу за многолетнее руководство, те навыки и знания, которые были мной приобретены в процессе работы, терпеливость, за помощь при подготовке диссертации и всестороннюю поддержку;

сотрудникам лаборатории нейтронных исследований вещества Института физики металлов УрО РАН. Автор выражает отдельную благодарность вед. науч. сотр. лаборатории нейтронных исследований вещества Института физики металлов УрО РАН Бобровскому Владимиру Ивановичу за поддержку и неоднократные консультации при написании работы, вед. науч. сотр. лаборатории низких температур Александру Федосеевичу Прекулу за огромную помощь при синтезе образцов для проведения исследовательской работы, а также вед. науч. сотр. лаборатории ферромагнитных сплавов Александра Васильевича Королева за увлекательные научные беседы.

Огромная благодарность моим родителям и любимой А.В. Мосуновой за веру и постоянную всестороннюю поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Role of  $4f$  electrons in crystallographic and magnetic complexity / A. K. Pathak, D. Paudyal, Y. Mudryk, V. K. Pecharsky // *Physical Review B*. – 2017. – V. 96. – №. 6. – C. 064412.
2. Lanthanide contraction and magnetism in the heavy rare earth elements / I. D. Hughes, M. Dane, A. Ernst, W. Hergert, M. Lüders, J. Poulter, J. B. Staunton, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman // *Nature*. – 2007. – V. 446. – №. 7136. – C. 650-653.
3. Electronic structure and nesting-driven enhancement of the RKKY interaction at the magnetic ordering propagation vector in  $Gd_2PdSi_3$  and  $Tb_2PdSi_3$  / D. S. Inosov, D. V. Evtushinsky, A. Koitzsch, V. B. Zabolotnyy, S. V. Borisenko, A. A. Kordyuk, M. Frontzek, M. Loewenhaupt, W. Löser, I. Mazilu, H. Bitterlich, G. Behr, J.-U. Hoffmann, R. Follath, B. Büchner // *Physical Review Letters*. – 2009. – V. 102. – №. 4. – C. 046401.
4. Nesting-driven multipolar order in  $CeB_6$  from photoemission tomography / A. Koitzsch, N. Heming, M. Knupfer, B. Büchner, P. Y. Portnichenko, A. V. Dukhnenko, N. Y. Shitsevalova, V. B. Filipov, L. L. Lev, V. N. Strocov, J. Ollivier, D. S. Inosov // *Nature communications*. – 2016. – V. 7. – №. 1. – C. 10876.
5. Is  $La_3Ni$  a new unconventional superconductor? / N. Sato, I. Kimihiro, S. Takuo, T. Komatsubara, I. Umehara, K. Sato // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1994. – V. 63. – №. 6. – C. 2061-2065.
6. Superconductivity in binary alloy systems of the rare earths and of thorium with Pt-group metals / T. H. Geballe, B. T. Matthias, V. B. Compton et al. // *Physical Review*. – 1965. – V. 137. – №. 1A. – C. A119.
7. Temperature-driven phase transformation in  $Y_3Co$ : Neutron scattering and first-principles studies / A. Podlesnyak, G. Ehlers, H. Cao, E. Corenzwit, G. W. Hull, L. D. Longinotti // *Physical Review B*. – 2013. – V. 88. – №. 2. – C. 024117.
8. Magnetic phase transitions, short-range correlations and spin fluctuations in  $(Gd_{1-x}Y_x)_3Co$  / N. V. Baranov, A. A. Yermakov, P. E. Markin, U. M. Possokhov, H. Michor, B. Weingartner, G. Hilscher, B. Kotur // *Journal of alloys and compounds*. – 2001. – V. 329. – №. 1-2. – C. 22-30.
9. Field-induced phase transitions and giant magnetoresistance in  $Dy_3Co$  single crystals / N. V. Baranov, E. Bauer, R. Hauser, A. Galatanu, Y. Aoki, H. Sato // *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*. – 2000. – V. 16. – C. 67-72.
10. Magnetic structures and magnetic phase transitions in  $Ho_3Co$  / A. Podlesnyak, A. Daoud-Aladine, O. Zaharko, P. Markin, N. Baranov // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2004. – V. 272. – C. 565-567.
11. High-field magnetization and magnetic structure of  $Tb_3Co$  / N. V. Baranov, A. F. Gubkin, A. P. Vokhmyanin, A. N. Pirogov, A. Podlesnyak, L. Keller, N. V.

- Mushnikov, M. I. Bartashevich // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – V. 19. – №. 32. – P. 326213.
12. Field-induced magnetic phase transitions and metastable states in  $Tb_3Ni$  / A. F. Gubkin, L. S. Wu, S. E. Nikitin, A. V. Suslov, A. Podlesnyak, O. Prokhnenko, K. Prokeš, F. Yokaichiya, L. Keller, N. V. Baranov // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – №. 13. – P. 134425.
  13. Gignoux, D. Magnetic properties of a  $Tb_3Ni$  single crystal / D. Gignoux, J. C. Gomez-Sal, D. Paccard // *Solid state communications*. – 1982. – V. 44. – №. 5. – C. 695-700.
  14. Gubkin, A. F. Single-crystal neutron diffraction study of the magnetic structure of  $Er_3Co$  / A. F. Gubkin, A. Podlesnyak, N. V. Baranov // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. – №. 1. – P. 012403.
  15. Primavesi, G. J. Magnetic transitions in the rare earth intermetallic compounds  $R_3Ni$  and  $R_3Co$  / G. J. Primavesi, K. N. R. Taylor // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1972. – V. 2. – №. 4. – P. 761.
  16. Large reversible magnetocaloric effect in  $Tb_3Co$  compound / B. Li, J. Du, W. J. Ren, W. J. Hu, Q. Zhang, D. Li, Z. D. Zhang // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – №. 24. – P. 242504.
  17. Tripathy, S. K. A comparative study of the magnetocaloric effect in  $Gd_3Co$  and  $Gd_3Ni$  / S. K. Tripathy, K. G. Suresh, A. K. Nigam // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2006. – V. 306. – №. 1. – P. 24-29.
  18. Large reversible magnetocaloric effect in  $Er_3Co$  compound / P. Kumar, N. K. Singh, A. K. Nayak, A. Haldar, K. G. Suresh, A. K. Nigam // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 107. – №. 9. – P. 09A932.
  19. Magnetocaloric effect in antiferromagnetic  $Dy_3Co$  compound / J. Shen, J.-L. Zhao, F.-X. Hu, G.-H. Rao, G.-Y. Liu, J.-F. Wu, Y.-X. Li, J.-R. Sun, B.-G. Shen // *Applied Physics A*. – 2010. – V. 99. – P. 853-858.
  20. Enhanced survival of short-range magnetic correlations and frustrated interactions in  $R_3T$  intermetallics / N. V. Baranov, A. V. Proshkin, A. Gubkin, A. Cervellino, H. Michor, G. Hilscher, E. G. Gerasimov, G. Ehlers, M. Frontzek, A. Podlesnyak // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2012. – V. 324. – №. 11. – P. 1907-1912.
  21. Irreversible field-induced magnetic phase transitions and properties of  $Ho_3Co$  / N. V. Baranov, T. Goto, G. Hilscher, P. E. Markin, H. Michor, N. V. Mushnikov, J.-G. Park, A. A. Yermakov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17. – №. 21. – P. 3445.
  22. Magnetic and Electrical Properties of  $R_7Rh_3$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$  and  $Y$ ) / T. Tsutaoka, Y. Nakamori, T. Tokunaga, Y. Itoh // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2001. – V. 70. – №. 1. – P. 199-202.

23. Magnetic order, phase transitions and electrical resistivity of  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  single crystals / T. Tsutaoka, K. Obata, A. A. Sherstobitov, E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, N. V. Baranov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 654. – P. 126-132.
24. Magnetic and transport properties of  $\text{Ho}_7\text{Rh}_3$  / T. Tsutaoka, Y. Nishiume, T. Tokunaga, Y. Nakamori, Y. Andoh, S. Kawano, G. Nakamoto, M. Kurisu // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – V. 327. – №. 2-4. – P. 352-356.
25. A cluster-glass magnetic state in  $R_5\text{Pd}_2$  ( $R = \text{Ho}, \text{Tb}$ ) compounds evidenced by AC-susceptibility and neutron scattering measurements / A. F. Gubkin, E. A. Sherstobitova, P. B. Terentyev, A. Hoser, N. V. Baranov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – №. 23. – P. 236003.
26. Sharma, M. K. Complex magnetic behaviour and evidence of a superspin glass state in the binary intermetallic compound  $\text{Er}_5\text{Pd}_2$  / M. K. Sharma, K. Yadav, K. Mukherjee // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2018. – V. 30. – №. 21. – P. 215803.
27. Вонсовский С.В. // *Магнетизм*. М.: Наука. – 1971. – P. 1031.
28. Bloch, D. Metallic alloys and exchange-enhanced paramagnetism. Application to rare-earth—Cobalt alloys / D. Bloch, R. Lemaire // *Physical Review B*. – 1970. – V. 2. – №. 7. – P. 2648.
29. Wallace, W. E. Rare earth-transition metal permanent magnet materials / W. E. Wallace // *Progress in solid state chemistry*. – 1985. – T. 16. – №. 3. – P. 127-162;
30. Yosida, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys / K. Yosida // *Physical Review*. – 1957. – V. 106. – №. 5. – P. 893.
31. Ruderman, M. A. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons / M. A. Ruderman, C. Kittel // *Physical Review*. – 1954. – V. 96. – №. 1. – P. 99.
32. Campbell, I. A. Indirect exchange for rare earths in metals / I. A. Campbell // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1972. – V. 2. – №. 3. – P. L47.
33. The relativistic RKKY interaction, uniaxial and unidirectional magnetic anisotropies and spin glasses / J. B. Staunton, B. L. Gyorffy, J. Poulter, P. Strange // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1989. – V. 1. – №. 31. – P. 5157.
34. Brooks, M. S. S. 3d-5d band magnetism in rare earth transition metal intermetallics:  $\text{LuFe}_2$  / M. S. S. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1989. – V. 1. – №. 34. – P. 5861.
35. Harmon, B. N. Spin-polarized energy-band structure, conduction-electron polarization, spin densities, and the neutron magnetic form factor of ferromagnetic gadolinium / B. N. Harmon, A. J. Freeman // *Physical Review B*. – 1974. – V. 10. – №. 5. – P. 1979.
36. 4f-Band Magnetism in  $\text{CeFe}_2$  / O. Eriksson, L. Nordstrom, M. S. S. Brooks, B. Johansson // *Physical review letters*. – 1988. – V. 60. – №. 24. – P. 2523.
37. Brooks, M. S. S. 3d-5d band magnetism in rare earth-transition metal intermetallics: total and partial magnetic moments of the  $\text{RFe}_2$  ( $R = \text{Gd-Yb}$ ) Laves phase compounds



- / M. S. S. Brooks, L. Nordstrom, B. Johansson // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V. 3. – №. 14. – P. 2357.
38. Miyake, T. Quantum theory of rare-earth magnets/ T. Miyake, H. Akai // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2018. – T. 87. – №. 4. – C. 041009.
39. Li, H. S. R-T and R-R exchange interactions in the rare-earth (R)-transition-metal (T) intermetallics: an evaluation from relativistic atomic calculations / H. S. Li, Y. P. Li, J. M. D. Coey // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V. 3. – №. 38. – P. 7277.
40. Radwański, R. J. The intersublattice molecular field in the rich Fe – 4f intermetallics / R. J. Radwański // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1986. – V. 65. – P. 65-69.
41. Gignoux, D. Rare earth intermetallics / D. Gignoux, D. Schmitt // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 1991. – V. 100. – №. 1-3. – P. 99-125.
42. Magnetic properties of heavy rare earths diluted by yttrium and lutetium / H. R. Child, W. C. Koehler, E. O. Wollan, J. W. Cable // *Physical Review*. – 1965. – V. 138. – №. 6A. – P. A1655.
43. Coqblin, B. Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys – the Magnetic Heavy Rare-Earths / B. Coqblin // Academic Press Inc., New York and London. – 1977. – P. 656.
44. Jensen, J. Rare earth magnetism / J. Jensen, A. R. Mackintosh // Oxford: Clarendon Press, 1991. – P. 312.
45. Freeman, A. J. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions / A. J. Freeman, R. E. Watson // *Physical Review*. – 1962. – V. 127. – №. 6. – P. 2058.
46. Звездин, А. К. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин // М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, – 1985. – С. 296.
47. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // *Journal of applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – №. 2. – P. 65-71.
48. Изюмов, Ю. А. Нейтронография магнетиков / Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров // Атомиздат, М. – 1981. – Т. 311.
49. Белов, Н. В. 1651 шубниковская группа / Н. В. Белов, Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова // Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. – 1955. – Т. 11. – С. 33-67.
50. Magnetic superspace groups and symmetry constraints in incommensurate magnetic phases / J. M. Perez-Mato, J. L. Ribeiro, V. Petricek, M. I. Aroyo // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24. – №. 16. – P. 163201.
51. Janner, A. Symmetry of incommensurate crystal phases. I. Commensurate basic structures / A. Janner, T. Janssen // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. – 1980. – V. 36. – №. 3. – P. 399-408.

52. De Wolff, P. M. The pseudo-symmetry of modulated crystal structures / P. M. De Wolff // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. – 1974. – V. 30. – №. 6. – P. 777-785.
53. Petříček, V. Magnetic space and superspace groups, representation analysis: competing or friendly concepts? / V. Petříček, J. Fuksa, M. Dušek // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 2010. – V. 66. – №. 6. – P. 649-655.
54. Perez-Mato, J. M. Superspace symmetry and thermodynamics / J. M. Perez-Mato, L. Elcoro // *Europhysics Letters*. – 1995. – V. 32. – №. 8. – P. 645.
55. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау // Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1992. – Т. 8.
56. Bertaut, E. F. Representation analysis of magnetic structures / E. F. Bertaut // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*. – 1968. – V. 24. – №. 1. – P. 217-231.
57. Ковалев, О. В. Неприводимые представления пространственных групп / О. В. Ковалев // АН УССР. Физико-технический ин-т. – Киев: Изд-во АН УССР. – 1961. – С. 154.
58. Stokes, H. T. ISOSUBGROUP: an internet tool for generating isotropy subgroups of crystallographic space groups / H. T. Stokes, S. Orden, B. J. Campbell // *Journal of Applied Crystallography*. – 2016. – V. 49. – №. 5. – P. 1849-1853.
59. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2014. – V. 229. – №. 5. – P. 345-352.
60. Okamoto, H. Binary alloy phase diagrams / H. Okamoto // ASM International, Materials Park, OH, USA. – 1990. – V. 12.
61. Cromer, D. T. The crystal structure of  $\text{La}_3\text{Co}$  / D. T. Cromer, A. C. Larson // *Acta Crystallographica*. – 1961. – V. 14. – №. 12. – P. 1226-1228.
62. Buschow, K. H. J. Phase Relations, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Erbium – Iron Compounds / K. H. J. Buschow, A. S. Van der Goot // *Physica status solidi (b)*. – 1969. – V. 35. – №. 1. – С. 515-522.
63. Parthé, E. Crystal chemical considerations on rare earth-transition metal compounds  $R_xT$  with  $x \geq 1$  ( $T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ni}, \text{Pd}$ ) / E. Parthé, J. M. Moreau // *Journal of the Less Common Metals*. – 1977. – V. 53. – №. 1. – P. 1-24.
64. Cyrot, M. Itinerant metamagnetism in rare earth-transition metal compounds / M. Cyrot, M. Lavagna // *Journal of Applied Physics*. – 1979. – V. 50. – №. B3. – P. 2333-2335.
65. Duc, N. H. Formation of 3d-moments and spin fluctuations in some rare-earth-cobalt compounds / N. H. Duc, P. E. Brommer // *Handbook of Magnetic Materials*. – 1999. – V. 12. – P. 259-394.

66. Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths / H. Kirchmayr, C.A. Poldy, K.A. Geschneidner Jr., L. Eyring // Amsterdam: North-Holland. – 1979. – V. 2. – P. 55-230.
67. Taylor, K. N. R. Intermetallic rare-earth compounds / K. N. R. Taylor // Advances in Physics. – 1971. – V. 20. – №. 87. – P. 551-660.
68. Spin fluctuations in  $Gd_3Rh$  induced by f–d exchange: the influence on the T-linear specific heat / N. V. Baranov, K. Inoue, H. Michor, G. Hilscher, A. A. Yermakov // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – V. 15. – №. 3. – P. 531.
69. Effect of rapid quenching on the magnetic state, electrical resistivity and thermomagnetic properties of  $Gd_3Co$  / D. A. Shishkin, A. V. Proshkin, N. V. Selezneva, E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, A. M. Chirkova, K. Nenkov, L. Schultz, N. V. Baranov // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 647. – P. 481-485.
70. Magnetic properties of  $Tb_3Rh$  single crystals / E. Talik, W. Witas, J. Kusz, A. Winiarski, T. Mydlarz, M. Neumann, H. Böhm // Physica B: Condensed Matter. – 2000. – V. 293. – №. 1-2. – P. 75-83.
71. X-ray examination, electrical and magnetic properties of  $R_3Co$  single crystals ( $R = Y, Gd, Dy$  and  $Ho$ ) / E. Talik, J. Szade, J. Heimann, A. Winiarski, A. Chełkowski // Journal of the Less Common Metals. – 1988. – V. 138. – №. 1. – P. 129-136.
72. Talik, E. Magnetic and transport properties of the  $R_3Ni$  system ( $R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ ) / E. Talik // Physica B: Condensed Matter. – 1994. – V. 193. – №. 3-4. – P. 213-220.
73. Magnetization and specific heat of the  $Ho_3Co$  compound / T. Palewski, N. V. Tristan, K. Nenkov, K. Skokov, S. A. Nikitin // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2003. – V. 258. – P. 561-563.
74. Elliott, R. J. Theory of the resistance of the rare earth metals / R. J. Elliott, F. A. Wedgwood // Proceedings of the Physical Society. – 1963. – V. 81. – №. 5. – P. 846.
75. Magnetic phase transitions in  $Gd_3Co$  / N. V. Baranov, A. V. Andreev, A. I. Kozlov, G. M. Kvashnin, H. Nakotte, H. Aruga Katori, T. Goto // Journal of alloys and compounds. – 1993. – V. 202. – №. 1-2. – P. 215-224.
76. Field-induced phase transitions and giant magnetoresistance in  $Dy_3Co$  single crystals / N. V. Baranov, E. Bauer, R. Hauser, A. Galatanu, Y. Aoki, H. Sato // The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems. – 2000. – V. 16. – №. 1. – P. 67-72.
77. Baranov, N. V. Magnetic state of  $Dy_3Co$  / N. V. Baranov, A. N. Pirogov, A. E. Teplykh // Journal of alloys and compounds. – 1995. – V. 226. – №. 1-2. – P. 70-74.
78. Shen, J. Magnetocaloric effect and magnetic phase transition in  $Ho_3Co$  / J. Shen, J. F. Wu // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 109. – №. 7. – P. 07A931.
79. Olcese, G. L. Crystal structure and magnetic properties of some 7:3 binary phases between lanthanides and metals of the 8th group / G. L. Olcese // Journal of the Less Common Metals. – 1973. – V. 33. – №. 1. – P. 71-81.

80. Sengupta, K. Field-induced first-order magnetic phase transition in an intermetallic compound  $\text{Nd}_7\text{Rh}_3$ : Evidence for kinetic hindrance, phase coexistence, and percolative electrical conduction / K. Sengupta, E. V. Sampathkumaran // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – №. 2. – P. 020406.
81. Sengupta, K. Large magnetoresistance anomalies in  $\text{Dy}_7\text{Rh}_3$  / K. Sengupta, S. Rayaprol, E. V. Sampathkumaran // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16. – №. 45. – P. L495.
82. Giant magnetoresistance and field-induced magnetic phase transitions in  $\text{Gd}_7\text{Rh}_3$  studied on single crystals / T. Tsutaoka, T. Matsushita, A. V. Proshki, E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, N. V. Baranov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 628. – P. 230-235.
83. Successive magnetic transitions and magnetocaloric effects in intermetallic compounds  $\text{RE}_7\text{Rh}_3$  ( $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Ho}$ ) / Y. J. Wang, Y. S. Du, Y. Q. Zhang, L. Li, J. Q. Deng, L. Ma, J. Wang, G. H. Rao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 847. – P. 156379.
84. Magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of  $\text{Nd}_7\text{Pd}_3$  / N. K. Singh, P. Kumar, Z. Mao, D. Paudyal, V. Neu, K. G. Suresh, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – №. 45. – P. 456004.
85. Magnetoresistance behavior and thermoelectric transport properties of  $\text{Gd}_7\text{T}_3$  ( $T = \text{Pd}, \text{Rh}$ ) single crystals / M. Klimczak, E. Talik, R. Troć, K. Gofryk, D. Badurski // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – V. 442. – №. 1-2. – P. 172-175.
86. Canepa, F. Magnetocaloric effect in the intermetallic compound  $\text{Gd}_7\text{Pd}_3$  / F. Canepa, M. Napolitano, S. Cirafici // *Intermetallics*. – 2002. – V. 10. – №. 7. – P. 731-734.
87. Field-induced magnetic transition in the heavy-fermion antiferromagnet  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  / K. Umeo, Y. Echizen, M. H. Jung, T. Takabatake, T. Sakakibara, T. Terashima, C. Terakura, C. Pfleiderer, M. Uhlarz, H. v. Löhneysen // *Physical Review B*. – 2003. – V. 67. – №. 14. – P. 144408.
88. Magnetic and electrical properties of the intermetallic compounds  $R_7\text{Rh}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ) / T. Tsutaoka, Y. Nakamori, T. Tokunaga, H. Kadomatsu, Y. Itoh // *Journal of alloys and compounds*. – 1998. – V. 270. – №. 1-2. – P. 53-57.
89. Sengupta, K. Large magnetoresistance in the magnetically ordered state as well as in the paramagnetic state near 300 K in an intermetallic compound,  $\text{Gd}_7\text{Rh}_3$  / K. Sengupta, S. Rayaprol, E. V. Sampathkumaran // *Europhysics Letters*. – 2004. – V. 69. – №. 3. – P. 454.
90. Magnetic and transport properties of pyrochlore molybdates / S. Iikubo, Y. Nakamori, T. Tokunaga, H. Kadomatsu, Y. Itoh // *journal of the physical society of japan*. – 2001. – V. 70. – №. 1. – P. 212-218.

91. Neutron diffraction studies of rare earth compound,  $\text{Nd}_7\text{Ni}_3$  / X. Xu, S Kawano, T Tsutaoka, H. Fukuda, T. Tokunaga, Y. Andoh, M. Kurisu, G. Nakamoto / *Physica B: Condensed Matter*. – 1997. – V. 241. – P. 742-744.
92. Magnetic structure of  $\text{Nd}_7\text{Ni}_3$  / T. Tsutaoka, Y. Andoh, S. Kawano, G. Nakamoto, D. Thi Kim Anh, M. Kurisu, T. Tokunaga // *Journal of alloys and compounds*. – 2006. – V. 408. – P. 181-183.
93. Incommensurate Magnetic Structure of the Heavy Fermion Antiferromagnet  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  / H. Kadowaki, K. Motoya, T. Kawasaki, T. Osakabe, H. Okumura, K. Kakurai, K. Umeo, T. Takabatake // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2000. – V. 69. – №. 7. – P. 2269-2279.
94. Microscopic evidence for magnetic-phase coexistence in the intermetallic compound  $\text{Nd}_7\text{Rh}_3$  / S. Rayaprol, V. Siruguri, A. Hoser, C. Ritter, E. V. Sampathkumaran // *Physical Review B*. – 2014. – V. 90. – №. 13. – P. 134417.
95. Magnetostructural behavior in the non-centrosymmetric compound  $\text{Nd}_7\text{Pd}_3$  / Y. Mudryk, C. Ritter, D. Paudya, A. Provino, S. K. Dhar, P. Manfrinetti, F. Fauth, V. K. Pecharsky // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2019. – V. 31. – №. 26. – P. 265801.
96. Fornasini, M. L. Crystal structure of the so-called  $\text{RE}_5\text{Pd}_2$  compounds / M. L. Fornasini, A. Palenzona // *Journal of the Less Common Metals*. – 1974. – V. 38. – №. 1. – P. 77-82.
97. Sample dependence of giant magnetocaloric effect in a cluster-glass system  $\text{Ho}_5\text{Pd}_2$  / S. Toyozumi, H. Kitazawa; Y. Kawamura, H. Mamiya, N. Terada, R. Tamura, A. Dönni, K. Morita, A. Tamaki // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – №. 17. – P. 17D101.
98. Binary Intermetallics in the 70 atom % *R* Region of Two *R*-Pd Systems (*R* = Tb and Er): Hidden, Obscured, or Nonexistent? / T. Bell, V. Smetana, V. Smetana, A.-V. Mudring, G. H. Meyer // *Inorganic chemistry*. – 2020. – V. 59. – №. 15. – P. 10802-10812.
99. Sharma, M. K. Nature of glassy magnetic state in magnetocaloric materials  $\text{Dy}_5\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0$  and  $1$ ) and universal scaling analysis of  $R_5\text{Pd}_2$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$  and  $\text{Er}$ ) / M. K. Sharma, G. Kaur, K. Mukherjee // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 782. – P. 10-16.
100. Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$ : role of magnetic irreversibility / T. Paramanik, T. Samanta, R. Ranganathana, I. Dasa // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – №. 59. – P. 47860-47865.
101. Yakinthos, J. K. Magnetic properties of  $R_5\text{Pd}_2$  compounds ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Y}$ ) / J. K. Yakinthos, T. Anagnostopoulos, P. F. Ikononou // *Journal of the Less Common Metals*. – 1977. – V. 51. – №. 1. – P. 113-116.

102. Magnetic properties of  $R_5Pd_2$ -type ( $R = Tb, Dy, Ho, Er$ ) compounds / M. Klimczak, E. Talik, A. Winiarski, R. Troć // Journal of alloys and compounds. – 2006. – V. 423. – №. 1-2. – P. 62-65.
103. Samanta, T. Magnetocaloric effect in  $Ho_5Pd_2$ : Evidence of large cooling power / T. Samanta, I. Das, S. Banerjee // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – №. 8. – P. 082511.
104. Ramirez, A. P. Strongly geometrically frustrated magnets / A. P. Ramirez // Annual Review of Materials Science. – 1994. – V. 24. – №. 1. – P. 453-480.
105. Cluster-glass percolative scenario in  $CeNi_{1-x}Cu_x$  studied by very low-temperature ac susceptibility and dc magnetization / N. Marcano, J. C. Gómez Sal, J. I. Espeso, L. Fernández Barquín, C. Paulsen // Physical Review B. – 2007. – V. 76. – №. 22. – P. 224419.
106. Zheng, X. Q. The magnetic properties and magnetocaloric effects in binary  $R-T$  ( $R = Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; T = Ga, Ni, Co, Cu$ ) intermetallic compounds / X. Q. Zheng, B. G. Shen // Chinese Physics B. – 2017. – V. 26. – №. 2. – P. 027501.
107. Large magnetocaloric effect of NdGa compound due to successive magnetic transitions / X. Q. Zheng, J. W. Xu; S. H. Shao, H. Zhang, J. Y. Zhang, S. G. Wang, Z. Y. Xu, L. C. Wang, J. Chen, B. G. Shen // AIP Advances. – 2018. – V. 8. – №. 5. – P. 056425.
108. Heat flux measurements of  $Tb_3M$  series ( $M = Co, Rh$  and  $Ru$ ): Specific heat and magnetocaloric properties / J. C. B. Monteiro, G. A. Lombardi, R. D. dos Reis, H. E. Freitas, L. P. Cardoso, A. M. Mansanares, F. G. Gandra // Physica B: Condensed Matter. – 2016. – V. 503. – P. 64-6.
109. Peculiar magnetocaloric properties and critical behavior in antiferromagnetic  $Tb_3Ni$  with complex magnetic structure / A. Herrero, A. Oleaga, A. F. Gubkin, A. Salazar, N.V. Baranov // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 808. – P. 151720.
110. Goswami, S. High pressure study of magnetocaloric effect in  $Ho_3Co$  and  $Tb_3Co$  / S. Goswami, P. D. Babu, R. Rawat // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – V. 32. – №. 36. – P. 365803.
111. Sengupta, K. Large magnetoresistance and magnetocaloric effect above 70 K in  $Gd_2Co_2Al$ ,  $Gd_2Co_2Ga$ , and  $Gd_7Rh_3$  / K. Sengupta, K. K. Iyer, E. V. Sampathkumaran // Physical Review B. – 2005. – V. 72. – №. 5. – P. 054422.
112. Magnetocaloric and Hopkinson effects in slowly and rapidly cooled  $Gd_7Pd_3$  / E. Talik, A. Guzik, M. Oboz, P. Zajdel, G. Ziólkowski // International Journal of Materials Research. – 2016. – V. 107. – №. 1. – P. 03-12.
113. Magnetocaloric effect in a cluster-glass system  $Ho_5Pd_{2-x}Ni_x$  / S. Toyozumi, H. Kitazawa, K. Morita, A. Tamaki // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – V. 683. – №. 1. – P. 012036.

114. Sharma, M. K. Evidence of large magnetic cooling power and double glass transition in  $Tb_5Pd_2$  / M. K. Sharma, K. Mukherjee // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – V. 466. – p. 317-322.
115. Magnetic Properties, Magnetocaloric and Magnetoresistance Effects in  $Gd_5In_3$  and  $Tb_5In_3$  Compounds / S. Mondal, P. Dutta, S. Chatterjee, A. Banerjee, S. Giri, S. Majumdar // *Physica status solidi (b)*. – 2022. – V. 259. – №. 11. – P. 2200200.
116. Magnetocaloric and Mössbauer effects studies of the multicomponent Tb-Dy-Ho-Co-Fe-H compounds with a Laves phase structure near the Curie temperature / V. B. Chzhan, I. S. Tereshina, V. S. Rusakov, A. A. Kurganskaya, E. A. Tereshina-Chitrova, A. V. Filimonov, V. H. Tran, A. Yu. Karpenkov, H. Drulis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 868. – P. 159056.
117. Thermodynamics of the magnetocaloric effect / V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, A. M. Tishin // *Physical review B*. – 2001. – V. 64. – №. 14. – P. 144406.
118. Gschneidner, K. A. Low temperature cryocooler regenerator materials / K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, V. K. Pecharsky // *Cryocoolers 12*. – 2003. – P. 457-465.
119. Experimental investigation on regenerator materials of Stirling-type pulse-tube refrigerator working at 20 K / Q. Zhou, L. Chen, C. Pan, Y. Zhou, J. Wang // *Physics Procedia*. – 2015. – V. 67. – P. 530-535.
120. Paramanik, T. Resistivity minima in the disordered cluster glass intermetallic compound  $Dy_5Pd_2$ : influence of quantum interference effects / T. Paramanik, I. Das // *RSC advances*. – 2015. – V. 5. – №. 96. – P. 78406-78413.
121. Colvin, R. V. Electrical resistivity of the heavy rare-earth metals / R. V. Colvin, S. Legvold, F. H. Spedding // *Physical Review*. – 1960. – V. 120. – №. 3. – P. 741.
122. Giant magnetoresistance and field-induced phase transitions in  $Tb_7Rh_3$  single crystal / T. Tsutaoka, K. Shimomura, N. V. Baranov, A. V. Proshkin, E. G. Gerasimov, P. B. Terentev // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2013. – V. 63. – P. 563-566.
123. Rodríguez-Carvajal J. Introduction to the program FULLPROF: refinement of crystal and magnetic structures from powder and single crystal data / J. Rodríguez-Carvajal // *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France*. – 2001.
124. Giant nonlinear magnetic response in a molecule-based magnet / M. Mito, K. Iriguchi, H. Deguchi, J. Kishine, K. Kikuchi, H. Ohsumi, Y. Yoshida, K. Inoue // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79. – №. 1. – P. 012406.
125. Suzuki, M. Phenomenological theory of spin-glasses and some rigorous results / M. Suzuki // *Progress of theoretical physics*. – 1977. – V. 58. – №. 4. – P. 1151-1165.
126. Fujiki, S. Nonlinear susceptibility in the spin glass / S. Fujiki, S. Katsura // *Progress of Theoretical Physics*. – 1981. – V. 65. – №. 4. – P. 1130-1144.

127. Magnetic field dependence of nonlinear magnetic response and tricritical point in the monoaxial chiral helimagnet  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$  / E. M. Clements, R. Das, M.-H. Phan, L. Li, V. Keppens, D. Mandrus, M. Osofsky, H. Srikanth // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – №. 21. – P. 214438.
128. The world's smallest capacitive dilatometer, for high-resolution thermal expansion and magnetostriction in high magnetic fields / R. KÜchler, A. Wörl, P. Gegenwart, M. Berben, B. Bryant, S. Wiedmann // *Review of Scientific Instruments*. – 2017. – V. 88. – №. 8. – P. 083903.
129. Nine-crystal multianalyzer stage for high-resolution powder diffraction between 6 keV and 40 keV / J. L. Hodeau, P. Bordet, M. Anne, A. Prat, A. N. Fitch, E. Dooryhee, G. Vaughan, A. K. Freund // *Crystal and Multilayer Optics*. – SPIE, 1998. – V. 3448. – P. 353-361.
130. Hoffmann, J. U. E2: The Flat-Cone Diffractometer at BER II / J. U. Hoffmann, M. Reehuis // *Journal of large-scale research facilities JLSRF*. – 2018. – V. 4. – P. A129-A129.
131. Le Bail, A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection / A. Le Bail // *Powder diffraction*. – 2005. – V. 20. – №. 4. – P. 316-326.
132. The NeXus data format / M. Könnecke, F. A. Akeroyd, H. J. Bernstein, A. S. Brewster, S. I. Campbell, B. Clausen, S. Cottrell, J. U. Hoffmann, P. R. Jemian, D. Männicke, R. Osborn, P. F. Peterson, T. Richter, J. Suzuki, B. Watts, E. Wintersberger, J. Wuttke // *Journal of applied crystallography*. – 2015. – V. 48. – №. 1. – P. 301-305.
133. Jupyter Notebooks-a publishing format for reproducible computational workflows / T. Kluyver, B. Ragan-Kelley, F. Pérez, B. Granger, M. Bussonnier, J. Frederic, K. Kelley, J. Hamrick, J. Grout, S. Corlay, P. Ivanov, A. Paul, D. Avila, S. Abdalla, C. Willing // *Positioning and Power in Academic Publishing: Players, Agents and Agendas*. – 2016. – V. 2016. – P. 87-90.
134. Seifert, E. OriginPro 9.1: scientific data analysis and graphing software-software review / E. Seifert // *Journal of chemical information and modeling*. – 2014. – V. 54. – №. 5. – P. 1552.
135. Crystal field effects on thermal and magnetic properties of  $\text{Er}_3\text{Co}$  / A. T. Saito, A. Tutai, M. Sahashi, T. Hashimoto // *Japanese journal of applied physics*. – 1995. – V. 34. – №. 2A. – P. L171.
136. Binder, K. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions / K. Binder, A. P. Young // *Reviews of Modern physics*. – 1986. – V. 58. – №. 4. – P. 801.
137. Mydosh, J. A. Spin glasses: an experimental introduction / J. A. Mydosh // *CRC Press*. – 1993. – P. 280.



138. Spin fluctuations induced by f–d exchange in  $R_3T$  compounds / N. V. Baranov, G. Hilscher, P. E. Markin, H. Michor, A. A. Yermakov // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2004. – V. 272. – P. 637-638.
139. Dormann, J. L. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws / J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1988. – V. 21. – №. 10. – P. 2015.
140. AC susceptibility studies of ferrimagnetic  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  single crystals / V. Tsurkan, J. Hemberger, M. Klemm, S. Klimm, A. Loidl, S. Horn, R. Tidecks // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 90. – №. 9. – P. 4639-4644.
141. Gignoux, D. Commensurability versus incommensurability in rare earth intermetallic compounds / D. Gignoux, D. Schmitt // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1994. – V. 129. – №. 1. – P. 53-58.
142. Lazuta, A. V. Second-harmonic nonlinear response of a cubic ferromagnet in the critical paramagnetic neighborhood of  $T_C$  / A. V. Lazuta, I. I. Larionov, V. A. Ryzhov // Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1991. – V. 100. – P. 1964-1980.
143. Nonlinear susceptibility of Ni near the Curie temperature / T. Shirane, T. Moriya, T. Bitoh, A. Sawada, H. Aida, S. Chikazawa // Journal of the Physical Society of Japan. – 1995. – V. 64. – №. 3. – P. 951-959.
144. Narita, N. Nonlinear Magnetic-Susceptibility of Two-Dimensional Magnets  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  with  $n = 1, 2$  and  $3$  / N. Narita, I. Yamada // Journal of the Physical Society of Japan. – 1996. – V. 65. – №. 12. – P. 4054-4061.
145. Cracknell, A. P. General introduction and Tables of irreducible representations of space groups / A. P. Cracknell, B. L. Davies // IFI/Plenum. – 1979.
146. Introducing a unified magnetic space-group symbol / B. J. Campbell, H. T. Stokes, J. M. Perez-Mato, J. Rodríguez-Carvajal // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. – 2022. – V. 78. – P. 99-106.
147. Stokes, H. T. A general algorithm for generating isotropy subgroups in superspace / H. T. Stokes, B. J. Campbell // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. – 2017. – V. 73. – №. 1. – P. 4-13.
148. Fawcett, E. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium / E. Fawcett // Reviews of Modern Physics. – 1988. – V. 60. – №. 1. – P. 209.
149. Direct observation of spontaneous weak ferromagnetism in the superconductor  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  / S. M. Choi, J. W. Lynn, D. Lopez et al. // Physical review letters. – 2001. – V. 87. – №. 10. – P. 107001.
150. McMillan, W. L. Theory of discommensurations and the commensurate-incommensurate charge-density-wave phase transition / W. L. McMillan // Physical Review B. – 1976. – V. 14. – №. 4. – P. 1496.
151. Magnetic x-ray scattering studies of holmium using synchrotron radiation / D. Gibbs, D. E. Moncton, K. L. D'Amico, J. Bohr, B. H. Grier // Physical Review Letters. – 1985. – V. 55. – №. 2. – P. 234.

152. Magnetic symmetry in the Bilbao Crystallographic Server: a computer program to provide systematic absences of magnetic neutron diffraction / S. V. Gallego, E. S. Tasci, G. de la Flor, J. M. Perez-Mato, M. I. Aroyo // *Journal of Applied Crystallography*. – 2012. – V. 45. – №. 6. – P. 1236-1247.
153. Gignoux, D. Narrow domain wall propagation and metamagnetic properties of a  $Tb_{0.5}Y_{0.5}Ni$  single crystal / D. Gignoux, R. Lemaire // *Solid State Communications*. – 1974. – V. 14. – №. 9. – P. 877-882.
154. Mamiya, H. Aging in the ferromagnetic phase of terbium / H. Mamiya, S. Nimori // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24. – №. 33. – P. 336006.
155. Bałanda, M. AC susceptibility studies of phase transitions and magnetic relaxation: Conventional, molecular and low-dimensional magnets / M. Bałanda // *Acta physica polonica A*. – 2013. – V. 124. – №. 6. – P. 964-976.
156. Haase, W. Relaxation phenomena: liquid crystals, magnetic systems, polymers, high-Tc superconductors, metallic glasses / W. Haase, S. Wróbel // *Springer Science & Business Media*. – 2013.
157. Magnetic glassiness and crystal field effects on thermal and electrical properties of  $Er_5Pd_2$ -type compounds / A. A. Vaulin, A. M. Chirkova, E. A. Sherstobitova, D. A. Shishkin, E. M. Sherokalova, K. P. Skokov, N. V. Baranov, A. F. Gubkin // *Intermetallics*. – 2022. – V. 144. – P. 107519.
158. Skyrmion lattice in a chiral magnet / S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, P. Böni // *Science*. – 2009. – V. 323. – №. 5916. – P. 915-919.
159. Barron, T. H. K. Thermal expansion of solids at low temperatures / T. H. K. Barron, J. G. Collins, G. K. White // *Advances in Physics*. – 1980. – V. 29. – №. 4. – P. 609-730.
160. Luong, N. H. Magnetic properties of rare earth- $Cu_2$  compounds / N. H. Luong, J. J. M. Franse // *Handbook of Magnetic Materials*. – 1995. – V. 8. – P. 415-492.
161. Ott, H. R. Crystal field effect in the thermal expansion of cubic rare earth compounds / H. R. Ott, B. Lüthi // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1977. – V. 28. – №. 3. – P. 141-147.
162. Magnetic, thermal and electrical properties of  $Er_3Co$  studied on single crystals / N. V. Baranov, G. Hilscher, A.V. Korolev et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2002. – V. 324. – №. 1-4. – P. 179-187.
163. Lea, K. R. The raising of angular momentum degeneracy of f-electron terms by cubic crystal fields / K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1962. – V. 23. – №. 10. – P. 1381-1405.
164. Intrinsic electrical and thermal properties from single crystals of  $Na_{24}Si_{136}$  / M. Beekman, W. Schnelle, H. Borrmann, M. Baitinger, Yu. Grin, and G. S. Nolas // *Physical review letters*. – 2010. – V. 104. – №. 1. – P. 018301.

165. Winiarski, M. J. Crystal structure and low-energy Einstein mode in  $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$  intermetallic cage compound / M. J. Winiarski, T. Klimczuk // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – V. 245. – P. 10-16.
166. Takahashi, A. Specific heat of a regenerator material  $\text{Er}_3\text{Ni}$  / A. Takahashi, Y. Tokai, M. S. Hashimoto // *Japanese journal of applied physics*. – 1994. – V. 33. – №. 2R. – P. 1023.
167. New magnetic material  $R_3T$  system with extremely large heat capacities used as heat regenerators / M. Sahashi, Y. Tokai, T. Kuriyama, H. Nakagome, R. Li, M. Ogawa, T. Hashimoto // *Advances in Cryogenic Engineering*. – Springer, Boston, MA, 1990. – V. 31. – P. 1175-1182.
168. Specific heat and magnetic susceptibility of intermetallic compounds  $R_3\text{Ni}$  / N. V. Tristan, K. Nenkov, K. Skokov, T. Palewski // *Physica B: Condensed Matter*. – 2004. – V. 344. – №. 1-4. – P. 462-469.
169. Wang, J. Q. Transition-metal granular solids: Microstructure, magnetic properties, and giant magnetoresistance / J. Q. Wang, G. Xiao // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49. – №. 6. – P. 3982.
170. Béal-Monod, M. T. Negative magnetoresistivity in dilute alloys / M. T. Béal-Monod, R. A. Weiner // *Physical Review*. – 1968. – V. 170. – №. 2. – P. 552.
171. Baranov, N. V. Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified  $\text{FeRh}$  compounds / N. V. Baranov, N. V. Barabanova // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 219. – №. 1-2. – P. 139-148.
172. Magnetic order, field-induced phase transitions and magnetoresistance in the intercalated compound  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  / N. V. Baranov, E. M. Sherokalova, N. V. Selezneva, A. V. Proshkin, A. F. Gubkin, L. Keller, A. S. Volegov, E. P. Proskurina // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – №. 6. – P. 066004.
173. Giant magnetoresistance and magnetic phase diagram of  $\text{UNiGa}$  / K. Prokeš, E. Brück, F. R. de Boer, M. Mihálik, A. Menovsky, P. Burlet, J. M. Mignot, L. Havela, V. Sechovský // *Journal of applied physics*. – 1996. – V. 79. – №. 8. – P. 6396-6398.
174. Rossiter, P. L. Effects of co-existing atomic and magnetic clustering on electrical resistivity:  $\text{Cu-Ni}$  alloys / P. L. Rossiter // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1981. – V. 11. – №. 10. – P. 2105.
175. Effect of magnetic interphase boundaries on the electrical resistivity in metallic metamagnets / N. V. Baranov, P. E. Markin, A. I. Kozlov, E. V. Sinitsyn // *Journal of alloys and compounds*. – 1993. – V. 200. – №. 1-2. – P. 43-50.