新型 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 结构和磁性

何强, 刘汉源, 郭永权*

华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206

* 联系人, E-mail: yqguo@ncepu.edu.cn

2014-03-05 收稿, 2014-03-25 接受, 2014-05-23 网络版发表

国家自然科学基金(11274110)资助

摘要 应用非自耗真空电弧炉制备稀土 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 系列合金. 采用粉末 X 射线衍射(XRD)研究合金的相结构, 利用晶面指数尝试法及最小二乘法(TREOR)对衍射数据进行晶面指标化, 采用 Rietveld 全谱拟合分析方法测定了 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 的晶体结构. 结果表明, $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 主相结晶成六方型结构的合金化合物, 空间群 $P6/mmm$. Gd 原子占据 $1a(0, 0, 0)$ 晶位, Ga 原子分别占据 $2d(1/3, 2/3, 1/2)$ 和 $2e(0, 0, z)$ 晶位, Mn 原子部分替代 Ga 占据 $2e$ 晶位. 应用振动样品磁强计(VSM)测量了 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 样品的磁化曲线(M-H). 在 Gd-Ga-Mn 体系中, Mn 原子对磁性有贡献, 在低 Mn 区合金呈顺磁性; 随 Mn 含量增加, 呈现出弱铁磁性和顺磁性的混合. 在 0~1.5 T 磁场下对其 M-H 曲线进行拟合, 随着 Mn 含量的增加, 磁化率 χ_p 与饱和磁化强度 M_s 先增后减, 而与外场相关的参数 a, b, c 先减后增, 并且均在 $x=0.2$ 时达到极值, 说明 Mn 的掺杂对 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 的磁性能产生了较大影响.

关键词

$\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$
Rietveld 结构精修
磁性

稀土-半导体元素所组成的 RX_3 (R 为稀土, X=Sn, Pb, In, Ga) 金属化合物大多具有 AuCu_3 型晶体结构, 如 RPb_3 , RSn_3 , RIn_3 和 RGa_3 . 在过去的几十年中, 这些体系由于稀土元素 4f 电子的特殊性质而呈现出多种物理性能, 如超导、复杂的磁性、晶体场效应、Kondo 效应或多轴磁结构等, 引起广泛的关注^[1-3]. 虽然对 R-Ga 化合物结构及物理性能的研究已有 10 余年, 但基本上多属于 RGa_2 型合金化合物. 在 RGa_2 家族中, 除 TmGa_2 外, 其余二元化合物均由 R 和 Ga 原子交替排列形成简单六方 AlB_2 型结构($P6/mmm$)^[4], 其中稀土 R 原子占 $1a(0, 0, 0)$ 晶位, 而非磁性原子 Ga 占 $2d(1/3, 2/3, 1/2)$ 晶位. 据报道 GdGa_2 在 23.6 K 时为反铁磁结构^[5,6], 但是在奈尔温度附近比热未呈现跳变^[7]. 另外, 有报道称低于奈尔温度可观察到磁相转变, 转变温度 $T_t=5$ K^[6]. 基于中子散射研究结果, GdGa_2 在温度为 2 K 时, 磁结构具有不对称性, 中子散射向量 $Q \leq 0.39, 0.39, 0$. 对于 $\text{Gd}(\text{Ga}, \text{Al})_2$ 合金,

当 $x \leq 1.5$ 时, $\text{GdGa}_{2-x}\text{Al}_x$ 和 GdGa_2 具有相同的晶体结构^[8]. 当 $x < 0.6$ 时, 点阵常数的比值 $c/a \approx 0.97$; 当 $x > 0.75$ 时, $c/a \approx 0.84$. 与此同时, 磁结构具有反铁磁性^[9,10].

目前对 RGa_3 化合物研究还较少. 在 RGa_3 家族中, 仅发现有 ErGa_3 , TmGa_3 和 LuGa_3 , 它们都具有立方 AuCu_3 型结构, 而其他稀土与 Ga 都不能形成 AuCu_3 型结构化合物^[11]. ErGa_3 呈现出调幅式反铁磁结构 $a[-\tau, -\tau, 0]$, 传播向量 $\tau=0.020$, 奈尔温度为 2.8 K, 与二级相变温度相同. 在 2 K 温度下的磁矩为 $6.1 \pm 0.3 \mu_B$. 但由于 Er^{3+} 离子的特殊性质, 使得调幅结构在低温区有可能被第三类反铁磁结构代替, 形成复杂的磁结构. 因而与其相邻的 TmGa_3 引起了人们的兴趣. TmGa_3 具有 2 个一级相变, 相变温度很近, 分别为奈尔温度 $T_N=4.26$ K 和四极反铁磁有序温度 $T_Q=4.29$ K, 低于 T_N 温度区, 磁性呈现多轴各向异性, 2 K 温度下的磁矩为 $2.3 \mu_B$. 在稀土与半导体元素形成的 1:3 型

引用格式: 何强, 刘汉源, 郭永权. 新型 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 结构和磁性. 科学通报, 2014, 59: 1769-1775

He Q, Liu H Y, Guo Y Q. Structure and magnetic properties of novel $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ intermetallic compounds (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 1769-1775, doi: 10.1360/N972013-00033

化合物中, 稀土 R 与半导体元素的原子半径比值在 1.4 附近: ErGa_3 为 1.406, TmGa_3 为 1.431, LuGa_3 为 1.398. 这说明稀土镓基 1:3 型化合物的形成和稳定性与原子半径比、电负性差和价态密切相关^[12]. 单纯从几何因素考虑, 为了形成 RGa_3 化合物, 稳定元素的原子尺寸须满足这种半径比值, 才能形成稳定的 $\text{R}(\text{M}, \text{Ga})_3$ 化合物. 因此, 通过掺杂少量的 3d 过渡族元素, 可以形成稳定的伪二元的 $\text{R}(\text{M}, \text{Ga})_3$ 型化合物.

本文以 R-Ga-Mn 三元体系为研究对象, Ga 提供半导体性, 3d 过渡族元素 Mn 和稀土元素 Gd 的共同交换作用提供磁性. 通过磁性调制半导体元素的电子输运性能.

1 实验

(i) 合金制备. 本实验所设计的材料结构式为 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$), 所选用的原料纯度均高于 99.9%, 按化学式配比配制 5 g 的试样, 由于稀土和 Mn 元素具有挥发性, 对这些元素的质量给予了适当的补偿: 稀土为 2%~3%, Mn 为 10%~15%. 应用非自耗真空电弧炉在高纯氩气保护下反复熔炼得到成分均匀的铸锭; 然后对其进行退火处理 (800 °C, 36 h), 以消除组织的残余应力, 得到成分均匀的相结构; 最后将退火后的样品进行打磨、抛光, 并采用日本岛津 X 射线荧光光谱仪 (XRF, 1800 型) 测定其成分.

(ii) 晶体结构分析. 采用日本理学 X 射线衍射仪 (XRD, D/max 2500 立式), 扫描范围 20°~80°, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 步进扫描 0.02°/1s. 用 TREOR 程序指标化, 用 Rietveld 峰形拟合修正的方法进行结构精修.

(iii) 磁性能分析. 采用振动样品磁强计 (VSM) 测量了试样磁化曲线 (M-H), 并对其在 0~1.5 T 磁场下的 M-H 曲线进行拟合, 得到各参数数值.

2 结果与讨论

2.1 元素成分分析

应用 XRF 测定 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 样品中各元素的质量百分比. 测试结果显示样品经熔炼和热处理后, 样品中各元素质量百分比与设计的结构式 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 接近. 表 1 给出标样 $\text{GdGa}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}$ 的元素测试结果, 可知稀土元素 Gd 和过渡族元素

表 1 $\text{GdGa}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}$ 各元素质量百分比

元素	Gd(%)	Ga(%)	Mn(%)
设计成分	43.0900	55.4067	1.5067
实验成分	43.2676	55.0853	1.6567
测量成分	42.1260	56.3865	1.4876

Mn 均具有挥发性, 故配料时给了相应的补偿.

2.2 物相检索与指标化

$\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 样品的 XRD 图谱如图 1 所示. GdGa_3 具有单相结构, 随着 Mn 含量的增加, 其余 3 个样品出现少量未知杂相.

应用 TREOR 指标化方法对于 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 主相的晶面指数进行指标化, 并测定了其点阵参数. 表 2 列出其中的一个标样 $\text{GdGa}_{2.7}\text{Mn}_{0.3}$ 的指标化结果.

根据指标化结果, $\text{GdGa}_{2.7}\text{Mn}_{0.3}$ 主相具有六方结构. 点阵常数为 $a=4.243(5)$ Å, $c=4.153(7)$ Å, 晶胞体积 V 为 74.766(6) Å³. 品质因子和可信度因子分别为 $M(19)=261$, $F(19)=146$, 表明指标化结果可信.

其他 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 合金化合物的主相点阵常数测定结果, 如表 3 所示. 可以看出, 随着 Mn 含量的增加, 点阵常数 a , c 和晶胞体积 V 都呈现出单调性的下降. 其原因在于原子半径的差异. Gd 的原子半径为 1.79 Å, Ga 的半径为 1.23 Å, Mn 的原子半径为 1.12 Å. 由于 Mn 的原子半径较 Ga 的原子半径小, 以 Mn 取代 Ga 将导致 a , c 都有所减小, 同时导致晶胞体积的下降.

图 1 (网络版彩色) $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 化合物 XRD 图谱

表2 GdGa_{2.7}Mn_{0.3}主相衍射峰的指标化结果^{a)}

<i>hkl</i>	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{cal}}$	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{cal}}$
0 0 1	0.034281	0.034393	21.34	21.375
1 0 0	0.043904	0.043924	24.19	24.195
1 0 1	0.078304	0.078316	32.50	32.503
1 1 0	0.131715	0.131771	42.56	42.569
0 0 2	0.137553	0.137570	43.54	43.543
1 1 1	0.166149	0.166163	48.11	48.112
2 0 0	0.175674	0.175694	49.56	49.563
1 0 2	0.181490	0.181494	50.43	50.431
2 0 1	0.210359	0.210087	54.60	54.562
1 1 2	0.269358	0.269341	62.53	62.528
2 1 0	0.307450	0.307465	67.35	67.352
2 0 2	0.313182	0.313264	68.06	68.070
2 1 1	0.341844	0.341857	71.56	71.562
1 0 3	0.353480	0.353456	72.96	72.957
3 0 0	0.395276	0.395312	77.91	77.914

a) *hkl* 为晶面指数

表3 GdGa_{3-x}Mn_x(*x*=0, 0.1, 0.2, 0.3)合金化合物主相晶格常数

点阵参数	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
<i>x</i> =0.0	4.258(4)	4.170(4)	75.604(4)
<i>x</i> =0.1	4.255(5)	4.164(8)	75.389(3)
<i>x</i> =0.2	4.249(4)	4.159(5)	75.086(5)
<i>x</i> =0.3	4.243(5)	4.153(7)	74.766(6)

对于样品中少量的杂相,在目前 X 射线衍射数据库(ICCD)中并未查询到与之相匹配的相,其中包括它们与 C, N 和 O 形成的二元和三元化合物.应用最小二乘法对杂相的衍射峰进行指标化,并测定其点阵参数,结果见表 S1. 根据指标化结果, GdGa_{2.7}Mn_{0.3} 中未知相具有正交结构,点阵常数分别为 *a*=6.882(5) Å, *b*=13.286(5) Å, *c*=7.002(7) Å, 晶胞体积 *V*=640.360(0) Å³. 品质因子和可信度因子分别为 *M*(12)=9, *F*(12)=4. 此相的最强双峰(35.121°和35.417°)的晶面指数分别为(132)和(231).

2.3 Rietveld 结构精修

应用 Rietveld 结果精修方法测定 GdGa_{3-x}Mn_x 的晶体结构. 图 2 为其中 1 个标样 GdGa_{2.7}Mn_{0.3} 的精修 XRD 图谱.

表 4 分别给出 GdGa_{3-x}Mn_x(*x*=0, 0.1, 0.2, 0.3)体系

样品的 Rietveld 精修结构参数(原子占位、空间群以及可信度因子). 稀土原子 Gd 占据 1a 晶位; Ga 原子有 2 种不同的晶位, 分别是 Ga^I 原子占据 2d 晶位, Ga^{II} 占据 2e 晶位; Mn 原子部分替代 Ga 原子, 占据 2e 晶位. GdGa_{3-x}Mn_x 的晶体结构, 如图 3 所示. 2e 晶位出现(Mn, Ga)-(Mn, Ga)原子对, 与 1a 晶位密切相关, 原子对的中点, 即为 1a 晶位的位置. GdGa_{3-x}Mn_x 的结构精修结果显示, 1a 晶位存在空位, 而 2e 晶位的(Mn, Ga)原子含量很少, 空位较多. 其产生机理, 可以看作是(Mn, Ga)-(Mn, Ga)原子对部分替代 1a 晶位的 Gd 所导致. 结构式可以写作 Gd_{1-r}Ga₂(Ga, Mn)_{2r}. 当 *r*=0.2 时, 结构式可以约化成 Gd(Ga, Mn)₃ 1:3 型结构. 这说明 Gd(Ga,Mn)₃ 1:3 型化合物的形成是源于 2e 晶位 Ga 原子部分替代稀土原子所导致的无序结构相变.

2.4 磁性能

应用 VSM 测量了 GdGa_{3-x}Mn_x 样品在室温下的磁化曲线, 如图 4 所示. 结果显示, 当 *x*=0 时, 曲线几乎为线性, 化合物为顺磁结构; 当 0<*x*≤0.3 时, 化合物为弱铁磁性和顺磁性的混合相; 当 *x*=0.2 时, Mn 掺杂达到饱和, 此时得到的化合物磁性最强.

由于二元稀土化合物 GdGa₃ 具有顺磁性, 故应用顺磁性理论公式对其在 0~1.5 T 磁场下的 *M*-*H* 曲线进行拟合. 应用的理论模型见下式:

$$M = \chi_p H, \quad (1)$$

式中, *M* 是磁化强度, *H* 是磁场强度; χ_p 是顺磁磁化率.

由于 GdGa_{2.9}Mn_{0.1}, GdGa_{2.8}Mn_{0.2}, GdGa_{2.7}Mn_{0.3} 三

图2 GdGa_{2.7}Mn_{0.3} 合金的 Rietveld 结构精修图谱

表 4 GdGa_{3-x}Mn_x(x=0, 0.1, 0.2, 0.3)化合物 Rietveld 精修结构参数

样品	GdGa ₃	GdGa _{2.9} Mn _{0.1}	GdGa _{2.8} Mn _{0.2}	GdGa _{2.7} Mn _{0.3}
空间群	<i>P6/mmm</i>	<i>P6/mmm</i>	<i>P6/mmm</i>	<i>P6/mmm</i>
<i>a</i>	4.257(4)	4.253(5)	4.248(4)	4.242(5)
<i>c</i>	4.168(4)	4.162(8)	4.157(5)	4.151(7)
Gd-1a	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
<i>N</i>	0.800(0)	0.800(0)	0.800(0)	0.800(0)
Ga-2d	1/3	1/3	1/3	1/3
	2/3	2/3	2/3	2/3
	1/2	1/2	1/2	1/2
<i>N</i>	2.000(0)	2.000(0)	2.000(0)	2.000(0)
Ga/Mn-2e	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0.117(4)	0.082(3)	0.185(6)	0.263(5)
<i>N</i>	0.314(7)	0.460(7)	0.458(2)	0.416(9)
布拉格 <i>R</i> 因子 <i>R</i> _B	9.89	9.23	9.83	10.48
结构 <i>R</i> 因子 <i>R</i> _F	8.76	7.58	9.97	10.40

图 3 GdGa_{2.7}Mn_{0.3}的晶体结构图

图 4 (网络版彩色)GdGa_{3-x}Mn_x化合物室温磁化曲线

种稀土化合物存在混合磁性，因此对其在 0~1.5 T 磁场下的磁化曲线采用趋近饱和定律进行拟合，拟合

公式为^[13]

$$M = M_s(1 - a/H - b/H^2 - c/H^3) + \chi_p H, \tag{2}$$

式中，*M_s*代表饱和磁化强度，*a*，*b*，*c*分别是与外场及其平方项和立方项有关的参数。拟合曲线如图 5 所示，图中圆圈所示为磁化实验数据，实线为拟合曲线，从图中可见拟合结果均良好，表 S2 列出了拟合参数。

图 6 所示为拟合结果中 *a*，*b*，*c* 和换算后 χ_p 和 *M_s* 各参数随 Mn 掺杂含量的对数变化曲线。可见，随着 Mn 含量的增多，*a*，*b*，*c* 各参数均先减小后增大，在 *x*=0.2 时达到最小值；然而， χ_p 与 *M_s* 均表现出先增大后减小的趋势，在 *x*=0.2 时达到最大值，说明 Mn 的掺杂有利于合金化合物中铁磁性含量的增加，并在掺杂量 *x*=0.2 时达到最大值。由于该系列掺 Mn 化合物在室温下体现出部分铁磁性，有进一步优化成全部铁磁性的可能。

室温的磁化过程揭示，GdGa_{3-x}Mn_x 呈现出铁磁性和顺磁性共存的混合磁性特征。顺磁性可能来源于没有被 Mn 替代的 GdGa₃ 团簇，其顺磁磁化率在 6.19×10⁻³~7.87×10⁻³；铁磁性的形成则可能是由磁性元素 Mn 部分替代 Ga 所导致。化合物的磁矩与 Mn 的含量有关，在 0.0376(3)~0.3541(2)变化，这可能是由于 Mn 原子间的间距变化造成的，当 Mn 原子间距

图5 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 化合物在 0~1.5 T 外场下的磁化拟合曲线
(a) GdGa_3 ; (b) $\text{GdGa}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}$; (c) $\text{GdGa}_{2.8}\text{Mn}_{0.2}$; (d) $\text{GdGa}_{2.7}\text{Mn}_{0.3}$

图6 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 化合物磁化曲线中拟合参数随 Mn 含量的变化曲线

较大时, Mn 原子间呈平行排列, 随着 Mn 掺杂的增多, Mn 原子间距逐渐减小, 当 $x=0.2$ 时, 磁矩达到最大值, Mn 原子间出现部分反平行排列, 从而造成磁矩的降低。

根据拟合结果发现, a 参数较大, c 参数很小, 说

明铁磁性部分主要来自磁场的一次相系数 a ; 随着铁磁性 Mn 含量的增加, a 先增大再减小。由此可见, Mn 的掺杂对 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 的磁性能产生了较大影响。

3 结论

本文用电弧熔炼法制备了 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 系列合金。 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 中主相具有六方结构, 空间群为 $P6/mmm$, 点阵常数 $a=4.242(5)\sim 4.257(4)$ Å, $c=4.151(7)\sim 4.168(4)$ Å。 Gd 原子占据 $1a(0, 0, 0)$ 晶位, Ga 原子分别占据 $2d(1/3, 2/3, 1/2)$ 和 $2e(0, 0, z)$ 晶位, Mn 原子部分替代 $2e$ 晶位的 Ga 原子。 随着 Mn 含量的增加, 主相的点阵常数 a 和 c , 晶胞体积 V 都出现单调性的下降。 这是由于尺寸因素所致, 由于 Mn 的原子半径较 Ga 的原子半径小, Mn 替代 Ga 导致晶格畸变, a, c 都有所减小, 同时晶胞体积下降。 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 的磁测量结果表明, 当 $x=0$ 时, 为顺磁结构; 当 $0<x\leq 0.3$ 时, 为弱铁磁性和顺磁性的混合, 磁化过程符合趋近饱和定律。 磁化曲线拟

合参数 a , b , c 随着 Mn 含量的增加呈现先减后增的趋势, χ_p 与 M_s 则是先增后减, 并均在 $x=0.2$ 时达到极

值. 由此可见, Mn 的掺杂对 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ 的磁性能产生了较大影响.

参考文献

- 1 Kletowski Z, Fabrowski R, Slawiński P, et al. Resistance of some REMe_3 compounds ($\text{RE}=\text{La}$ and Lu , $\text{Me}=\text{Sn}$, Pb , In , and Ga). *J Magn Magn Mater*, 1997, 166: 361–364
- 2 Kletowski Z. Crystal growth and some properties of REMe_3 compounds ($\text{RE}=\text{rare earth}$, $\text{Me}=\text{Sn}$, Pb , Ga , and In). In: Rudi C, Marcel A, Marek P, et al., eds. *Supermaterials*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. 163–172
- 3 Kletowski Z, Czopnik A, Tal A, et al. High magnetic field properties of GdIn_3 . *Phys Rev B: Condens Matter*, 2000, 281: 163–164
- 4 Palenzona A, Clafici S. The Ga-Gd (Gallium-Gadolinium) system. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1990, 11: 67–72
- 5 Barandiaran J, Gignoux D, Rodriguez-Fernandez J. Magnetic properties and magnetic structure of hexagonal GdGa_2 and GdCu_5 compounds. *Phys Rev B: Condens Matter*, 1989, 154: 293–299
- 6 Ohara S, Sakamoto I, Aoki Y, et al. Magnetic properties and de Haas-van Alphen effect of GdGa_2 . *Phys Rev B: Condens Matter*, 1996, 223: 379–381
- 7 Bouvier M, Lethuillier P, Schmitt D. Specific heat in some gadolinium compounds. I. Experimental. *Phys Rev B: Condens Matter*, 1991, 43: 13137–13144
- 8 Mulder F, Thiel R, Buschow K. ^{155}Gd Mössbauer effect and magnetic properties of GdNi_2Sb_2 , GdCu_2Sb_2 and GdAl_2Ga_2 . *J Alloys Compd*, 1994, 210: 335–338
- 9 Hamasaki T, Deguchi H. Magnetic phase diagram of $\text{GdGa}_{1.75}\text{Al}_{0.25}$. *Phys Rev B: Condens Matter*, 2003, 329: 645–646
- 10 Tung L, Thuy N, Brommer P, et al. Magnetic properties of the pseudo-binary $\text{GdGa}_{2-x}\text{Al}_x$ compounds. *Phys Rev B: Condens Matter*, 1999, 266: 209–216
- 11 Morin P, Giraud M, Regnault P, et al. Crystalline electric field and magnetic structure of RGa_3 compounds within the AuCu_3 -type structure. *J Magn Magn Mater*, 1987, 66: 345–350
- 12 Luo J, Liang J K, Guo Y Q, et al. Effects of the doping element on crystal structure and magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Co}, \text{M})_7$ compounds ($\text{M}=\text{Si}$, Cu , Ti , Zr , and Hf). *Intermetallics*, 2005, 13: 710–716
- 13 钟文定. 铁磁学(中册). 北京: 科学出版社, 1992. 277

Structure and magnetic properties of novel $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ intermetallic compounds

HE Qiang, LIU HanYuan & GUO YongQuan

School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

$\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ intermetallic compounds were prepared using an Arc-melting technology under an atmosphere of Argon gas. The phase structures were systemically investigated with powder X-ray diffractometer. The planar indices and lattice parameters were determined with TREOR program and a least square method. A Rietveld structural refinement technology was employed to determine the crystal structures of $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$). It shows that the main phase in $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ crystallizes in a hexagonal structure with space group of $P6/mmm$. Gd atoms occupy the 1a crystal position with 20% vacancy. Ga atoms are at 2d and 2e site. Mn atoms partly substitute for Ga at 2e position. The field dependence of magnetization of $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ was measured using a vibrating sample magnetometer. The contributions to magnetic moments originate from the doped Mn atoms. With increasing Mn content in $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$, the magnetic phases exhibit a transition from paramagnetic to mixture characters of weak ferromagnetic and paramagnetic properties. According to the fitting results of M-H curve, with increasing Mn content, the parameters of a , b and c first decrease and then increase, but the susceptibility χ_p and saturation moment M_s first increase and then decrease, and the maximum values for all the parameters present at $x=0.2$. It implies that Mn atoms play an important role in magnetic properties of $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$ compounds.

$\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x$, Rietveld refinement, magnetic

doi: 10.1360/N972013-00033

补充材料

表 S1 $\text{GdGa}_{2.7}\text{Mn}_{0.3}$ 中未知相衍射峰的指标化结果

表 S2 $\text{GdGa}_{3-x}\text{Mn}_x(x=0,0.1,0.2,0.3)$ 化合物磁化曲线的拟合参数

本文的以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

表 S1 GdGa_{2.7}Mn_{0.3} 中未知相衍射峰的指标化结果

hkl	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{cal}}$	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{cal}}$
1 0 2	0.061093	0.060924	28.620	28.580
1 1 2	0.064068	0.064285	29.324	29.375
0 5 0	0.084188	0.084026	33.734	33.701
1 3 2	0.091031	0.091173	35.121	35.149
2 3 1	0.092522	0.092452	35.417	35.403
0 4 2	0.102354	0.102175	37.317	37.283
3 2 0	0.126050	0.126177	41.591	41.613
1 6 2	0.181787	0.181922	50.474	50.494
2 5 2	0.182433	0.182527	50.570	50.584
0 5 3	0.192988	0.192921	52.119	52.109
5 0 0	0.313208	0.313146	68.063	68.056
1 0 5	0.315023	0.315012	68.287	68.286

表 S2 GdGa_{3-x}Mn_x(x=0,0.1,0.2,0.3)化合物磁化曲线的拟合参数

		GdGa ₃	GdGa _{2.9} Mn _{0.1}	GdGa _{2.8} Mn _{0.2}	GdGa _{2.7} Mn _{0.3}
平均残差平方		1.29126×10 ⁻⁵	1.21285×10 ⁻⁵	2.9691×10 ⁻⁴	1.09406×10 ⁻⁵
修正决定系数		0.99972	0.99977	0.99766	0.99984
拟合参数	<i>a</i>	—	0.03522	0.02408	0.03016
	<i>b</i>	—	-3.86857×10 ⁻⁴	-1.7464×10 ⁻⁴	-3.36971×10 ⁻⁴
	<i>c</i>	—	1.19404×10 ⁻⁶	3.12051×10 ⁻⁷	1.159×10 ⁻⁶
	χ_p	0.49232	0.49591	0.62622	0.56822
	<i>M_s</i>	—	0.14135	0.87842	0.14062
拟合参数的误差	<i>A</i>	—	4.70444×10 ⁻⁴	2.71961×10 ⁻⁴	5.1098×10 ⁻⁴
	<i>B</i>	—	9.65766×10 ⁻⁶	3.40122×10 ⁻⁶	1.19354×10 ⁻⁵
	<i>C</i>	—	3.90176×10 ⁻⁸	7.29381×10 ⁻⁹	5.65873×10 ⁻⁸
	χ_p	2.20408×10 ⁻⁴	5.87663×10 ⁻⁴	0.00267	5.67405×10 ⁻⁴
	<i>M_s</i>	—	6.23277×10 ⁻⁴	0.00271	6.12494×10 ⁻⁴
磁化率和饱和磁矩 的计算结果	χ_p	0.00619	0.00623	0.00787	0.00714
	<i>M_s</i>	—	0.11443	0.35412	0.03763