07,05

Рентгеновские и калориметрические исследования соединений $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$

© Л.А. Сташкова[1], А.М. Барташевич[1,2], П.Б. Терентьев[1,2], В.С. Гавико[1,2], Е.Г. Герасимов[1,2], Н.В. Мушников[1,2]

[1] Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2] Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: lshreder@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 7 мая 2025 г.
В окончательной редакции 9 мая 2025 г.
Принята к публикации 9 мая 2025 г.

С использованием рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы изменения параметров решетки и температуры Нееля в соединениях $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ ($x = 0-1$) с ростом концентрации Si. Показано, что замещение Ge на Si приводит к уменьшению объема элементарной ячейки соединений при комнатной температуре на 8%. Установлено, что температура Нееля соединений увеличивается с ростом концентрации Si от 365 K при $x = 0$ до 465 K при $x = 1$. По полученным данным построена магнитная фазовая диаграмма системы $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, магнитные фазовые переходы, магнитная фазовая диаграмма, рентгеновская дифракция, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60550.96-25

1. Введение

Соединения типа RM_2X_2, где R — редкоземельный элемент, M — 3d-, 4d- или 5d-переходный металл, $X = \mathrm{Si, Ge}$, привлекают большое внимание благодаря широкому спектру наблюдающихся в них физических явлений, включая разнообразные магнитные фазовые переходы, сверхпроводимость, смешанную валентность, эффект Кондо и др. [1–5]. Соединения кристаллизуются в объемно- центрированную тетрагональную структуру типа $ThCr_2Si_2$ (пространственная группа $I4/mmm$). В этой структуре атомные слои элементов одного типа укладываются вдоль кристаллографической оси c в следующей строгой последовательности $-M-X-R-X-M-$ [6]. Считается, что слоистая структура ответственна за широкое разнообразие физических свойств, присущих этим соединениям. Из всех металлов (M) только марганец несет значительный магнитный момент в RM_2X_2. Характерной особенностью соединений RMn_2X_2 является существование различных магнитных структур и магнитных фазовых переходов, что обусловлено конкуренцией внутрислойных и межслойных $R-R$, $R-$Mn и Mn$-$Mn обменных взаимодействий, а также анизотропии редкоземельных ионов и Mn. Наиболее сильными являются внутрислойные Mn$-$Mn обменные взаимодействия, и именно эти взаимодействия определяют максимальную температуру магнитного упорядочения соединений. Межслойные Mn$-$Mn обменные взаимодействия оказываются чувствительными к расстоянию Mn$-$Mn $d_{\mathrm{Mn–Mn}}$ внутри слоя. При расстоянии Mn$-$Mn больше критического значения 2.85 Å межслойное упорядочение магнитных моментов марганца ферромагнитно, а при расстоянии $d_{\mathrm{Mn–Mn}}$ меньше критического наблюдается антиферромагнитное упорядочение.

В квазитройных соединениях типа $(R, R')Mn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ с изменением концентрации атомов представляется возможность изменять межатомные расстояния и тем самым установить взаимосвязь между изменениями параметров кристаллической решетки и магнитной структурой соединений. Так при изучении магнитных свойств монокристаллов системы $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ нами был обнаружен очень необычный эффект — с увеличением концентрации Si направление легкого намагничивания переориентируется от кристаллографической c-оси к базисной плоскости [7,8]. При этом основной упор был сделан на изучение магнитных свойств при низких температурах, когда подрешетки Gd и Mn упорядочены. Однако для построения полной фазовой диаграммы системы $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ необходимо определить температуру Нееля, при которой происходит фазовый переход антиферромагнетик$-$парамагнетик в подрешетке Mn. Этот переход практически не дает аномалий на температурной зависимости магнитной восприимчивости. Ранее нами было показано, что для точного определения критических температур различных магнитных фазовых переходов в данных соединениях может быть успешно использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [9]. В настоящей работе проведены

исследования параметров кристаллической решетки и ДСК анализ интерметаллидов $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ ($x = 0-1$). Обсуждается зависимость антиферромагнитных обменных взаимодействий от межатомных расстояний Mn–Mn. На основе проведенных исследований с использованием литературных данных построена магнитная фазовая диаграмма системы.

2. Образцы и методика эксперимента

Сплавы $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ ($x = 0$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 и 1) были выплавлены из чистых исходных компонент методом индукционной плавки в алундовых тиглях в атмосфере аргона. Для получения гомогенного состояния образцы отжигали в течение 1 недели при температуре 1000 °C в инертной среде с последующей закалкой в воду.

Рентгеновская порошковая дифракция и калориметрические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП „Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов“ ИФМ УРО РАН.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения PANalytical Empyrean, в Cu K_α излучении с шагом сканирования 0.013°. Температурные рентгеноструктурные исследования проведены в вакуумированной высокотемпературной камере Anton Paar NTK1200N и низкотемпературной камере Oxford Instruments TTK 450. Рентгеновский фазовый анализ выполнен в программе HighScore Plus.

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии были получены с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в атмосфере аргона при нагреве в интервале температур 300–500 K со скоростью 5 °C/min. Измерения проводились на порошковых образцах, масса навески составляла 40–60 mg. Калибровка прибора по температуре и чувствительности проводилась по точкам плавления индия (429.6 K), олова (504.9 K), висмута (544.4 K) и цинка (692.5 K). Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного пакета NETZSCH Proteus Analysis®.

3. Результаты и обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы соединений $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ при комнатной температуре приведены на рис. 1. Положения рефлексов фазы $GdMn_2Ge_2$ приведены в верхней части рисунка. Согласно рентгенофазовому анализу методом Ритвельда основной фазой во всех соединениях является фаза со структурой типа $ThCr_2Si_2$, пространственная группа $I4/mmm$. Кроме основной фазы, в соединениях с $x = 0$, 0.4 и 0.6 присутствует до 5% дополнительной фазы $GdMn_{0.33}Ge_2$ (пр. группа $Cmcm$). Замещение Ge на Si приводит к монотонному уменьшению параметров a, c и объема элементарной ячейки по мере увеличения содержания Si

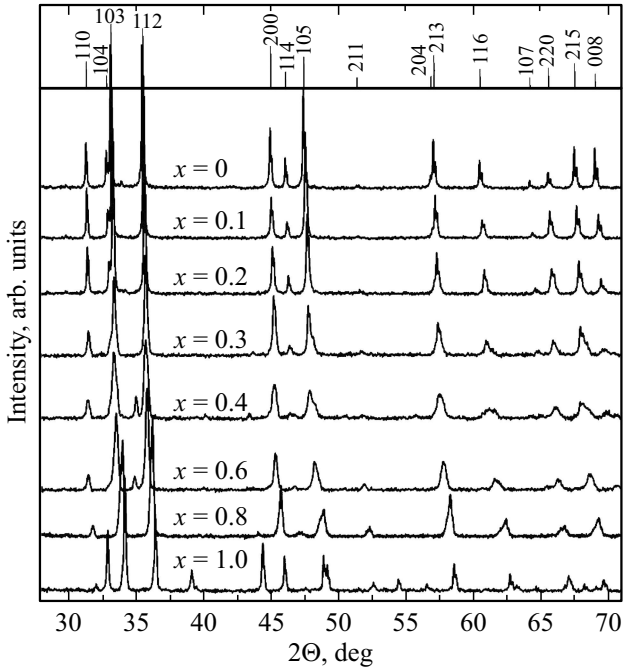


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы соединений $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$.

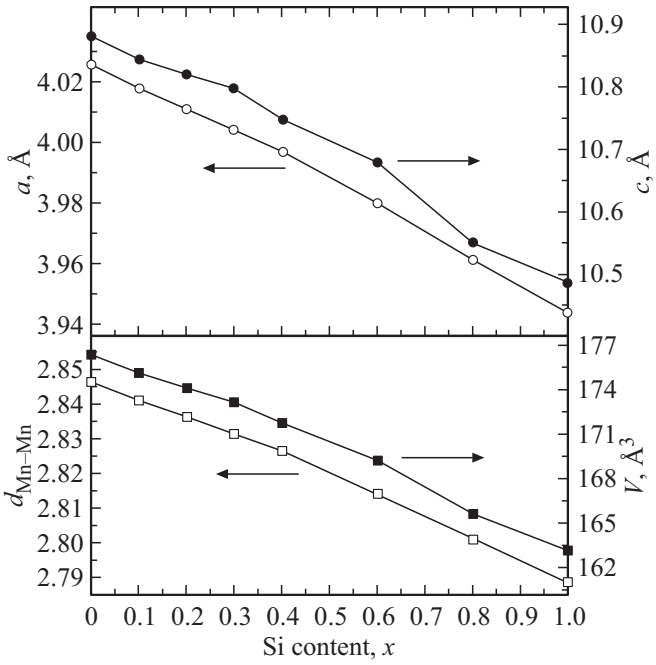


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров решетки, объема элементарной ячейки и расстояния между ионами марганца в слое для соединений $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$.

(рис. 2), что связано с большей величиной ионного радиуса Ge по сравнению с Si. Объем элементарной ячейки $GdMn_2Ge_2$ при комнатной температуре оказался на 8% больше, чем $GdMn_2Si_2$. Так как кристаллическая решетка тетрагональная, изменения межатомных Mn–Mn рас-

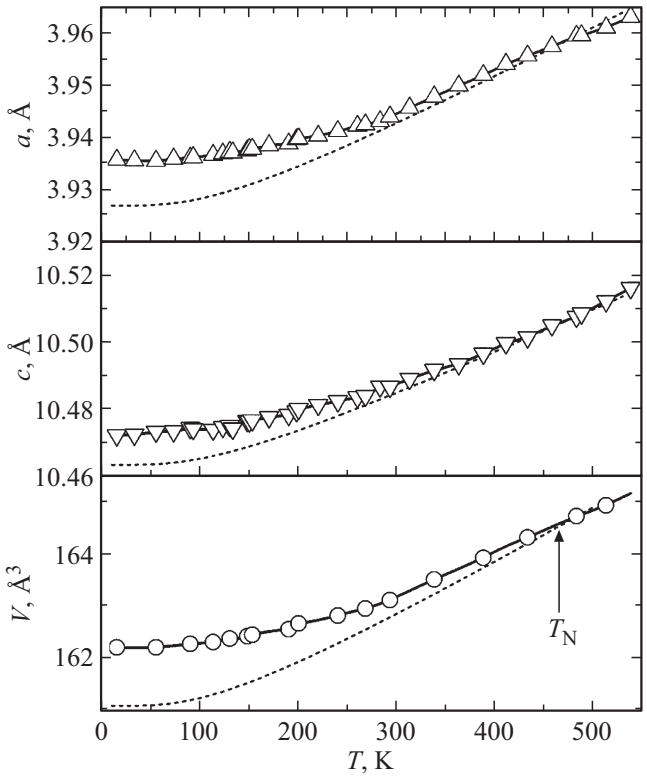


Рис. 3. Температурная зависимость параметров решетки соединения $GdMn_2Si_2$. Штриховыми линиями показана оценка фононного вклада в тепловое расширение с использованием функции Дебая 3-го порядка.

стояний анизотропное: 2% в базисной плоскости (внутри слоя) и 4% вдоль тетрагональной c-оси (между слоями).

Ранее Zhang et al. измерили температурную зависимость параметров решетки a и c и магнитной восприимчивости $GdMn_2Ge_2$ [10]. С ростом температуры в соединении были обнаружены два магнитных перехода: фазовый переход 1-го рода при температуре разупорядочения подрешетки гадолиния $T_{Gd} = 96$ K и фазовый переход второго рода при температуре перехода антиферромагнетик–парамагнетик $T_N = 368$ K. При T_{Gd} параметр a испытывает скачок на величину $\Delta a/a = 10^{-3}$, а при T_N наблюдается лишь небольшая аномалия на зависимости $a(T)$. При этом параметр решетки с практически не изменяется при этих фазовых переходах. Насколько нам известно, температурные зависимости параметров решетки $GdMn_2Si_2$ ранее никто не исследовал.

На рис. 3 приведена температурная зависимость параметров решетки и объема (V) элементарной ячейки соединения $GdMn_2Si_2$. При повышении температуры параметры решетки монотонно возрастают, не испытывают никаких аномалий при температуре разупорядочения подрешетки гадолиния, которая для $GdMn_2Si_2$ составляет $T_{Gd} = 52$ K [8], и достигают значений $a = 3.963$ Å, $c = 10.516$ Å и $V = 165.2$ Å^3 при $T = 538$ K. Штриховой линией на рис. 3 показана оценка фононного вклада в изменение параметров решетки, проведенная по формуле Дебая 3-го порядка. Для расчетов использовано значение температуры Дебая 469 K, вычисленное ранее для соединения YMn_2Si_2 в работе [11]. Ниже температуры Нееля наблюдается отклонение температурной зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки от фононного вклада, обусловленное положительным магнитоупругим вкладом в тепловое расширение решетки.

Наличие аномалий на зависимости $a(T)$ для $GdMn_2Ge_2$ и их полное отсутствие для $GdMn_2Si_2$, вероятно, связано с принципиально различными магнитными структурами. По данным дифракции нейтронов в $GdMn_2Ge_2$ все магнитные моменты Mn и моменты Gd направлены строго вдоль c-оси [12], в то время как в $GdMn_2Si_2$ момент Gd направлен перпендикулярно c-оси, а моменты Mn скошены относительно c-оси на угол 28 градусов [8]. При этом, как показано в работе [13], разупорядочение подрешетки Gd при температуре T_{Gd} в $GdMn_2Ge_2$ является фазовым переходом первого рода, а в $GdMn_2Si_2$ — второго рода.

На рис. 4 показаны кривые ДСК, полученные при нагреве сплавов системы $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$. Измерения были проведены на порошковых образцах со скоростью сканирования 5 K/min. На всех кривых на-

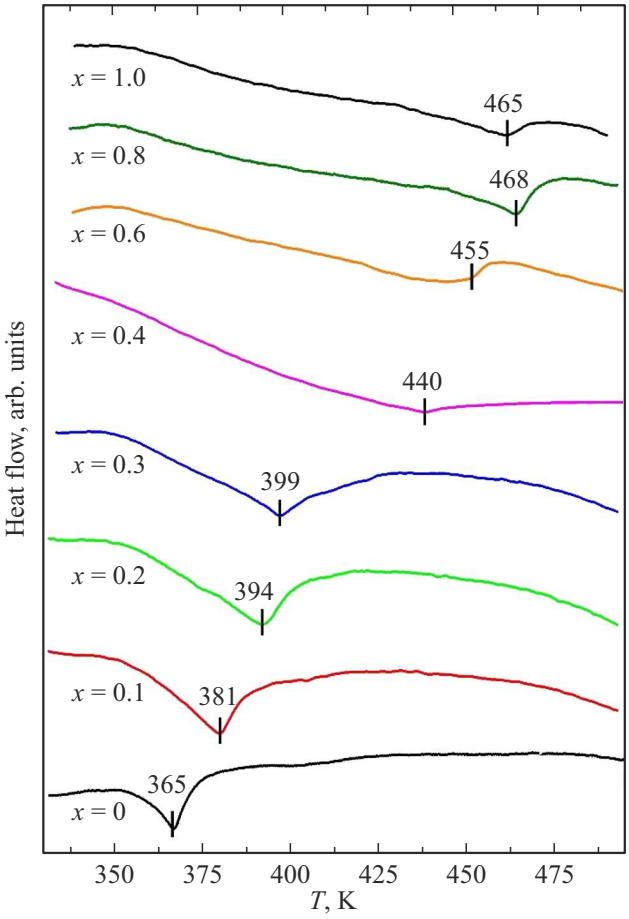


Рис. 4. ДСК кривые системы $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$.

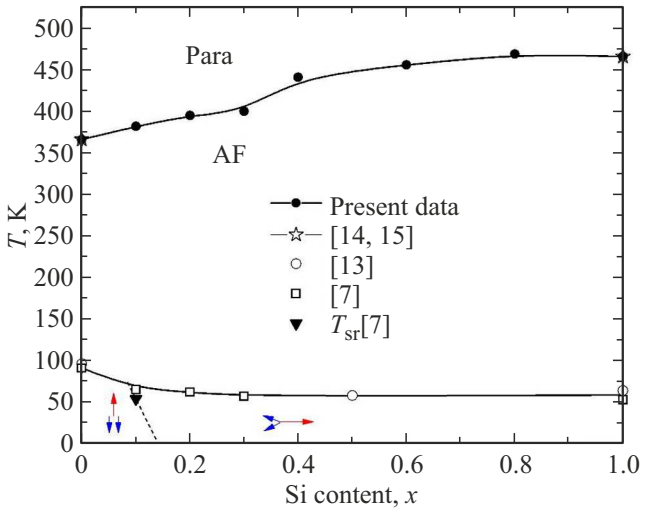


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма системы $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$, построенная на основе исследования ДСК, а также на основе литературных данных.

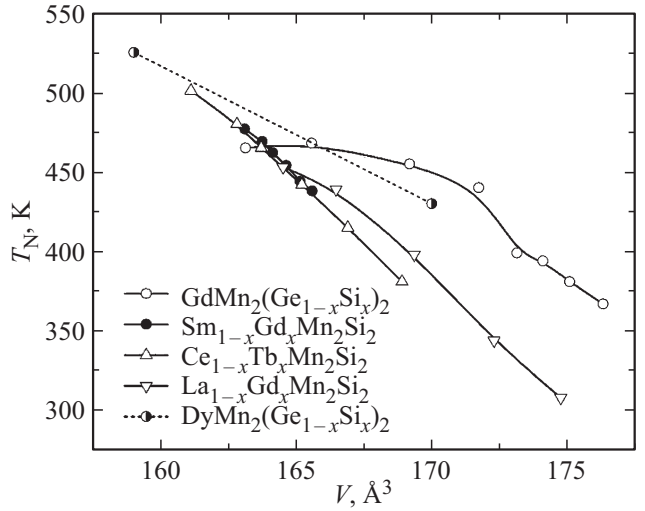


Рис. 6. Зависимость температуры Нееля от объема элементарной ячейки соединений: $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ [наши данные], $Sm_{1-x}Gd_xMn_2Si_2$ [17], $La_{1-x}Gd_xMn_2Si_2$ [18], $Ce_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ [19], $DyMn_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ [20].

блюдаются ярко выраженные Λ-образные эндотермические пики при температуре T_N фазового перехода антиферромагнетик–парамагнетик. Температура перехода T_N увеличивается с ростом концентрации Si. Температура Нееля в тройных соединениях $GdMn_2Si_2$ и $GdMn_2Ge_2$ составляет 465 и 365 K, соответственно, и совпадает с литературными данными [13,14]. Абсолютная величина теплового эффекта данных превращений составляет 0.5–2.5 J/g, что существенно меньше величин изменения энтальпии при структурных фазовых переходах 1-рода.

Магнитная фазовая диаграмма $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$, полученная по результатам исследования ДСК в данной работе, приведена на рис. 5. На этом же рисунке представлены значения температур магнитных фазовых переходов разупорядочения подрешетки гадолиния T_{Gd} и температуры спиновой переориентации T_{sr} соединения $GdMn_2(Ge_{0.9}Si_{0.1})_2$, полученных в работе [7], а также данные по температурам Нееля и T_{Gd} для трех составов из работ [13–15]. Видно, что температуры разупорядочения антиферромагнитных фаз хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований.

Увеличение значений T_N при замещении Ge на Si в $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ может быть связано с усилением Mn–Mn обменного взаимодействия в результате уменьшения расстояний между атомами Mn [16]. С целью анализа влияния параметров решетки на температуру Нееля соединений мы построили график зависимости T_N от объема элементарной ячейки как для исследуемых нами соединений $GdMn_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$, так и для ряда других квазитройных соединений $Sm_{1-x}Gd_xMn_2Si_2$ [17], $La_{1-x}Gd_xMn_2Si_2$ [18], $Ce_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ [19], $DyMn_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ [20] (рис. 6). Как в случае замещения в редкоземельной подсистеме, так и в случае замещения Si на Ge увеличение объема решетки и, соответственно, Mn–Mn расстояний приводит к ослаблению антиферромагнитного Mn–Mn взаимодействия и к уменьшению температуры Нееля. Однако при замещении Si на Ge уменьшение температуры T_N происходит медленнее, чем в случае замещения в редкоземельных слоях. Объяснение этим эффектам может быть дано на основе результатов первопринципного расчета в теории функционала плотности (DFT) электронной структуры YMn_2Si_2 [21]. Расчеты показали, что обменное взаимодействие между магнитными моментами атомов Mn, находящихся в соседних слоях, не является прямым. Между слоями Mn расположены два слоя кремния, и атомы Si формируют ковалентные связи Si–Si и Si–Mn. В результате атомы Si образуют димеры, связанные молекулярные орбитали, которых служат проводниками отрицательного сверхобменного взаимодействия между моментами Mn в соседних слоях. По-видимому, аналогичные димеры образуют и атомы германия, однако интенсивность сверхобмена Mn–Mn при этом может отличаться от случая с Si. Гибридизация Mn–Si (и Mn–Ge) зависит от межатомных расстояний в базисной плоскости. Увеличение межатомных расстояний ослабляет отрицательное сверхобменное взаимодействие Mn–Mn, что приводит к уменьшению температуры Нееля.

4. Заключение

В работе проведены рентгеноструктурные и калориметрические исследования сплавов $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$.

Показано, что замещение Ge на Si приводит к уменьшению параметров решетки и объема элементарной ячейки. Установлено, что температура Нееля T_N соединений увеличивается с ростом концентрации Si

от 365 K при $x = 0$ до 465 K при $x = 1$. Полученные результаты указывают на усиление антиферромагнитных Mn−Mn обменных взаимодействий в соединениях с уменьшением Mn−Mn межатомных расстояний, что согласуется с результатами других работ, выполненных на соединениях RMn_2X_2 как при замещениях в редкоземельной подрешетке, так и при замещении Ge на Si. Результаты ДСК исследований суммированы в виде магнитной фазовой диаграммы, на которой, кроме данных по температуре Нееля, приведены литературные данные по температуре упорядочения подрешетки Gd, а также по спиновой переориентации в ферримагнитной структуре $GdMn_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00265, https://rscf.ru/project/23-12-00265/). Температурные рентгеновские исследования выполнены в рамках государственного задания Минобрнауки РФ для Института физики металлов УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Szytula. In: Handook of Magnetic Materials / Ed. by K.H.J. Buschow. Elsevier, North-Holl., Amsterdam (1991). P. 85.
[2] M.J. Shatruk. Solid State Chem. **272**, 198 (2019).
[3] H.Y. Hao, W.Q. Wang, W.D. Hutchison, J.Y. Li, C.W. Wang, Q.F. Gu, S.J. Campbell, Z.X. Cheng, J.L. Wang. J. Magn. Magn. Mat. **590**, 171654 (2024).
[4] G. Li, J. Wang, Z. Cheng, Q. Ren, C. Fang, S. Dou. J. Appl. Phys. Lett. **106**, 182405 (2015).
[5] J.L. Wang, L. Caron, S.J. Campbell, S.J. Kennedy, M. Hofmann, Z.X. Cheng, M.F. Md Din, A.J. Studer, E. Brück, S.X. Dou. Phys. Rev. Lett. **110**, *21*, 217211 (2013).
[6] Z. Ban, M. Sikirca. Acta Crystallogr. A **18**, 594 (1965).
[7] N.V. Mushnikov, E.G. Gerasimov, P.B. Terentev, V.S. Gaviko, D.I. Gorbunov. J. Alloy Compd. **1000**, 175140-1-7 (2024).
[8] E.G. Gerasimov, P.B. Terentev, A.F. Gubkin, H.E. Fischer, D.I. Gorbunov, N.V. Mushnikov. J. Alloy Compd. **818**, 152902-1-6 (2020).
[9] Л.А. Сташкова, Е.Г. Герасимов, Н.В. Мушников. ФММ **125**, *4*, 460 (2024).
[10] G. Zhang, Y. Tian, Y. Deng. J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. **33**, 566 (2018).
[11] E.G. Gerasimov, T. Kanomata, V.S. Gaviko. Physica B: Cond. Matt. **390**, *1–2*, 118 (2007).
[12] S.A. Granovsky, A. Kreyssig, M. Doerr, C. Ritter, E. Dudzik, R. Feyerherm, P.C. Canfield, M. Loewenhaupt. J. Phys.: Cond. Matt. **22**, 226005 (2010).
[13] P. Kumar, N.K. Singh, K.G. Suresh, A.K. Nigam, S.K. Malik. J. Appl. Phys. **101**, *1*, 013908 (2007).
[14] I. Dincer, A. Elmali, Y. Elerman. J. Alloy Compd. **385**, *1–2*, 59 (2004).
[15] S. Kervan, M. Acet, Y. Elerman. Solid State Commun. **119**, *2*, 95 (2001).
[16] E.G. Gerasimov, N.V. Mushnikov, T. Goto. Phys. Rev. B **72**, 064446 (2005).
[17] S. Kervan, A. Kilic, A. Gencer. Physica B **344**, 195 (2004).
[18] E.G. Gerasimov, P.B. Terentev, N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko. J. Alloy Compd. **769**, 1096 (2018).
[19] S. Kervan, A. Kilic, E. Aksu, A. Gencer. Phys. Status Solidi B **242**, *15*, 3195 (2005).
[20] T. Ono, H. Onodera, M. Ohashi, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, H. Kobayashi. J. Magn. Magn. Mat. **123**, *1–2*, 133 (1993).
[21] Dm.M. Korotin, L.D. Finkelstein, S.V. Streltsov, E.G. Gerasimov, E.Z. Kurmaev, N.V. Mushnikov. Comput. Mater. Sci. **184**, 109901 (2020).

Редактор А.Н. Смирнов