07,05

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

© Л.А. Сташкова¹, 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: Ishreder@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 RM₂X₂, где R — редкоземельный элемент, М — 3d-, 4d- или 5d-переходный металл, X = 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 ThCr₂Si₂ (пространственная группа I4/mmm). В этой структуре атомные слои элементов одного типа укладываются вдоль кристаллографической оси с в следующей строгой последовательности – *М*–*X*–*R*–*X*–*M*– [6]. Считается, что слоистая структура ответственна за широкое разнообразие физических свойств, присущих этим соединениям. Из всех металлов (М) только марганец несет значительный магнитный момент в *RM*₂*X*₂. Характерной особенностью соединений *R*Mn₂X₂ 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_{Mn-Mn} внутри слоя. При расстоянии Mn–Mn больше критического значения 2.85 Å межслойное упорядочение магнитных моментов марганца ферромагнитно, а при расстоянии $d_{\rm Mn-Mn}$ меньше критического наблюдается антиферромагнитное упорядочение.

В квазитройных соединениях типа (R, R') Mn₂ (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 с-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 GdMn₂(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 Си 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 GdMn₂(Ge_{1-x}Si_x)₂.

(рис. 2), что связано с большей величиной ионного радиуса Ge по сравнению с Si. Объем элементарной ячейки GdMn₂Ge₂ при комнатной температуре оказался на 8% больше, чем GdMn₂Si₂. Так как кристаллическая решетка тетрагональная, изменения межатомных Mn–Mn рас-



Рис. 3. Температурная зависимость параметров решетки соединения GdMn₂Si₂. 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 *с*-оси (между слоями).

Ранее Zhang et al. измерили температурную зависимость параметров решетки a и c и магнитной восприимчивости GdMn₂Ge₂ [10]. С ростом температуры в соединении были обнаружены два магнитных перехода: фазовый переход 1-го рода при температуре разупорядочения подрешетки гадолиния $T_{\rm Gd} = 96$ К и фазовый переход второго рода при температуре перехода антиферромагнетик—парамагнетик $T_{\rm N} = 368$ К. При $T_{\rm Gd}$ параметр a испытывает скачок на величину $\Delta a/a = 10^{-3}$, а при $T_{\rm N}$ 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 GdMn₂Si₂ ранее никто не исследовал.

На рис. З приведена температурная зависимость параметров решетки и объема (V) элементарной ячейки соединения GdMn₂Si₂. При повышении температуры параметры решетки монотонно возрастают, не испытывают никаких аномалий при температуре разупорядочения подрешетки гадолиния, которая для GdMn₂Si₂ составляет $T_{Gd} = 52 \text{ K}$ [8], и достигают значений a = 3.963 Å, c = 10.516 Å и $V = 165.2 \text{ Å}^3$ 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 К, вычисленное ранее для соединения YMn₂Si₂ 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 GdMn₂Ge₂ и их полное отсутствие для GdMn₂Si₂, вероятно, связано с принципиально различными магнитными структурами. По данным дифракции нейтронов в GdMn₂Ge₂ все магнитные моменты Mn и моменты Gd направлены строго вдоль *с*-оси [12], в то время как в GdMn₂Si₂ момент Gd направлен перпендикулярно *с*-оси, а моменты Mn скошены относительно *с*-оси на угол 28 градусов [8]. При этом, как показано в работе [13], разупорядочение подрешетки Gd при температуре $T_{\rm Gd}$ в GdMn₂Ge₂ является фазовым переходом первого рода, а в GdMn₂Si₂ — 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 К/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 GdMn₂Si₂ и GdMn₂Ge₂ 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 $T_{\rm Gd}$ и температуры спиновой переориентации $T_{\rm sr}$ соединения GdMn₂(Ge_{0.9}Si_{0.1})₂, полученных в работе [7], а также данные по температурам Нееля и $T_{\rm Gd}$ 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], DyMn₂(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 YMn₂Si₂ [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 К при x = 0 до 465 К 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 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 GdMn₂(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

- 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