ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Магнитные фазовые переходы и магнитокалорический эффект в соединениях $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}(Sn, In)_{2x}$ (x = 0.05)

А.В. Смирнов,¹ А.А. Курганская,² Ю.А. Овченкова,^{1, а}

А. Е. Богданов,¹ А. В. Морозкин,³ И. С. Терёшина,² С. А. Никитин¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический факультет, кафедра общей физики и физики конденсированного состояния

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

физический факультет, кафедра физики твёрдого тела

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

³ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Поступила в редакцию 21.09.2022, после доработки 05.10.2022, принята к публикации 10.10.2022.

Проведены измерения намагниченности и измерения прямым методом магнитокалорического эффекта в интерметаллидах на основе $Gd_5Si_2Ge_2$ с малыми замещениями атомов кремния (Si) и германия (Ge) атомами олова (Sn) и индия (In). Обнаружено, что введение Sn уменьшает, а введение In увеличивает температуру магнитного упорядочения данных интерметаллидов относительно температуры Кюри исходного соединения $Gd_5Si_2Ge_2$. Величина магнитокалорического эффекта заметно не изменяется при сделанных замещениях *p*-элементов. Различие магнитных свойств исходного соединения $Gd_5Si_2Ge_2$ и соединений с замещениями $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}(Sn, In)_{2x}$ (x = 0.05) объясняется электронной структурой атомов легирования и изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, фазовые переходы. УДК: 537.622.6:537.624.9. PACS: 75.50.Cc, 75.30.Sg.

введение

Интерес к интерметаллидам $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ обусловлен наличием у данных соединений гигантского магнитокалорического эффекта, колоссальной магнитострикции и гигантского магнитосопротивления, причиной которых являются наблюдаемые в этих соединениях магнитоструктурные фазовые переходы [1–4]. В системе Gd_5Si_4 – Gd_5Ge_4 в зависимости от состава и параметров синтеза реализуются соединения трёх структурных типов:

(1) орторомбического типа Gd₅Si₄ [O(I)] (*Pnma*, N 62, *оР*36),

(2) моноклинного типа Gd₅Si₂Ge₂ [M] (*P*21/с, N 15, *mP*36),

(3) орторомбического типа Sm₅Ge₄ [O(II)] (*Pnma*, N 62, *оР*36).

Структура O(I) реализуется в Gd₅(Si_{1-x}Ge_x)₄ при изменении параметра x от 0 до 0.44, при этом наблюдается монотонное понижение температуры Кюри [5]. Повышение содержания Ge, соответствующее изменению параметра x в интервале $0.48 \le x \le 0.58$, сопровождается моноклинным искажением исходной орторомбической решетки O(I) с разрывом ряда ковалентных связей Si(Ge)–Si(Ge), реализацией структуры M и значительными изменениями магнитных свойств. Ферромагнитное упорядочение соединений Gd₅Si_{2.08–1.68}Ge_{1.92–2.32} сопровождается трансформацией моноклинной решётки M в орторомбическую решетку O(I) с рекордными магнитотепловыми, магнитоупругими и магнитоэлектрическими эффектами и с понижением температуры Кюри от 276 К для $Gd_5Si_{2.08}Ge_{1.92}$ до 246 К для $Gd_5Si_{1.68}Ge_{2.32}$. Дальнейшее повышение содержания Ge устраняет моноклинное искажение решётки, и соединения $Gd_5Si_{1.68-0}Ge_{2.32-4}$ кристаллизуются в орторомбическую структуру типа O(II) с понижением температуры магнитного упорядочения до 20 К у Gd_5Ge_4 [6].

Трансформация р-подрешётки (подрешётки рэлементов кремния и германия) моноклинных Gd₅Si_{2.08-1.68}Ge_{1.92-2.32} ведёт к существенной модификации их магнитных свойств. Например, небольшое замещение кремния и германия 3d- и pэлементами (Fe, Co, Ni, Mn, Al, Ga) значительно понижает или даже устраняет магнитный гистерезис и повышает температуру Кюри, однако приводит к исчезновению магнитоструктурного перехода и гигантского магнитокалорического эффекта [7–12]. Малое замещение галлием (Gd₅Si_{1.985}Ge_{1.985}Ga_{0.03}) также приводит к повышению температуры Кюри примерно на 10 K, величина магнитотепловых эффектов незначительно уменьшается, но переход первого рода сохраняется [7]. Введение олова в Gd₅Si₂Ge₂, напротив, приводит к монотонному уменьшению температуры магнитного упорядочения с увеличением концентрации легирующего элемента. Серия образцов Gd₅Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x} с высокими значениями магнитной части энтропии в диапазоне температур от 250 до 300 К получена в работах [13-15].

Таким образом, по составам на основе Gd₅Si₂Ge₂ собран довольно обширный экспериментальный материал. Однако, следует отметить, что в большинстве приведенных исследований величина магни-

^a E-mail: ovtchenkova@mail.ru



Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности для составов $Gd_5Si_2Ge_2$ и $Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}T_{0.1}$, где T = In, Sn в магнитном поле H = 1.5 кЭ

токалорического эффекта оценена косвенными методами, чаще путем интегрирования соотношений Максвелла, иногда с привлечением данных по теплоёмкости [3]. Малоизученными остаются такие вопросы, как наличие магнитного гистерезиса и снижение магнитокалорического эффекта при термоциклировании. Такие эффекты часто возникают при исследовании соединений с фазовыми переходами I рода [16–21]. В данной работе мы приводим результаты исследования магнитных, а также измеренных прямым методом магнитотепловых свойств составов с оловом и индием Gd₅Si_{1.95}Ge_{1.95}{In, Sb}_{0.1}.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Синтез соединений производился плавкой в лабораторной электродуговой печи (ток короткого замыкания 150 А, напряжение холостого хода 60 В, температура дуги составляла примерно 3000°С). Образцы были переплавлены 3–4 раза с контролем массы сплава и последующим изотермическим отжигом в аргоне в кварцевой ампуле при 800°С в течение недели с закалкой в ледяную воду.

Состав сплавов и структура их фаз определялись на основе порошковых рентгенограмм (дифрактометр Rigaku D/MAX-2500, CuK 10-80°, шаг 0.02°, 1 s/point) и локального рентгеноспектрального анализа (INCA-Energy-350 X-ray EDS спектрометр, Oxford Instruments/Jeol JSM-6480LV сканирующий электронный микроскоп: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток луча 0.7 нА, диаметр луча 50 мсм). Состав фазы рассчитывался как среднее значение составов трех микропроб, а расчёт дифрактограмм и уточнение структурных параметров в изотропном приближении проводились с использованием программного обеспечения Rietan2000 [22, 23].

Фазовый состав и структура фаз сплавов представлены в таблице. Сплавы содержат примесные фазы \sim Gd₅Si_{0.5}Ge_{0.5} типа CrB (*Cmcm*, N 63, *oC*8) и \sim Gd₅Si_{1.5}Ge_{1.5} типа Mn₅Si₃ (*P*63/*mcm*, N 193 *hP*16) с температурами антиферромагнитного упорядочения ниже 70 К [24–26], что учитывалось при анализе полученных данных. Введение как олова, так и индия сопровождается расширением исходной моноклинной кристаллической решетки Gd₅Si₂Ge₂.

Измерения намагниченности проводились на маятниковом магнитометре в полях до 12 кЭ в интервале температур 78–330 К. Измерение магнитокалорического эффекта проводилось прямым методом в полях до 13.4 кЭ в интервале температур 78–330 К. При адиабатическом включении и выключении магнитного поля с помочью термопары, помещённой внутрь образца, фиксировалось изменение его температуры. Точность метода составляла 0.01 К.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурные зависимости намагниченности исследованных составов представлены на рис. 1. Подобные зависимости характерны для ферромагнетиков. Наблюдается широкий температурный гистерезис в области температуры перехода. Введение Sn и In оказывает противоположное действие на температуру Кюри: образец с Sn имеет температуру упорядочения заметно ниже (примерно на 35 К) температуры Кюри исходного состава Gd₅Si₂Ge₂, тогда как In, наоборот, повышает температуру Кюри примерно на 10 К. Образец с оловом на температурной зависимости намагниченности демонстрирует более высокие её значения по сравнению с намагниченностью исходного соединения Gd₅Si₂Ge₂. Указанные различия, вероятно, связаны с величиной напряженности магнитного поля, в котором проводились измерения. Температурные зависимости намагниченности сняты в полях, меньших поля, в котором для данных составов происходит вращение намагниченности отдельных доменов, т.е. на

Nº	Фаза	Группа	Структура	Масс. доля	а, нм	<i>b</i> , нм	С, НМ	γ , (°)	<i>V</i> , нм ³
1	$Gd_5Si_2Ge_2$	P21/c	$Gd_5Si_2Ge_2GrB \\$	0.90	1.4773(3)	0.7571(1)	0.7765(1)	93.15(1)	0.86717
	${\sim}Gd_5Si_{0.5}Ge_{0.5}$	Стст	GrB	0.10	0.4313(2)	1.0687(5)	0.3889(2)		0.17926
2	Gd5Si1.95Ge1.95Sn0.1	P21/c	$Gd_5Si_2Ge_2$	0.75	1.4791(4)	0.7581(2)	0.7776(2)	92.95(2)	0.87077
	${\sim}Gd_5Si_{0.5}Ge_{0.5}$	Стст	GrB	0.25	0.4320(1)	1.0702(3)	0.3902(1)		0.18040
3	Gd ₅ Si _{1.95} Ge _{1.95} In _{0.1}	P21/c P63/mcm	$Gd_5Si_2Ge_2$	0.88	1.4812(5)	0.7580(2)	0.7778(2)	93.08(1)	0.87201
	${\sim}Gd_5Si_{1.5}Ge_{1.5}$	P63/mcm	Mn_5Si_3	0.12	0.8526(9)		0.6368(5)		0.40089

Таблица Фазовый состав и параметры кристаллической решетки исследованных составов Gd₅Si_{1.95}Ge_{1.95}T_{0.1} (T = In, Sn)



Рис. 2. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в магнитном поле 13.4 кЭ

участке технического намагничивания. На ход этого участка оказывает влияние магнитная анизотропия, наличие напряжений и дефектов, что может приводить к столь значительным отличиям величины намагниченности для разных составов. Первый род магнитного фазового перехода в соединении Gd₅Si₂Ge₂ сохраняется в результате легирования атомами In и Sn.

Температурные зависимости магнитокалорического эффекта (МКЭ), измеренного прямым методом в поле 13.4 кЭ, представлены на рис. 2. Для магнитокалорического эффекта, как и для намагниченности, имеет место температурный гистерезис. При этом величина эффекта, измеренного при охлаждении образца, оказалась для всех составов существенно выше, чем при (последующем) нагреве. Также наблюдается смещение температуры, при которой отмечался максимум МКЭ. Замещения атомами In и Sn не влияют существенно на величину МКЭ, но способны сдвигать максимальное значение этого эффекта вверх или вниз по температуре соответственно. Также обнаружено, что при охлаждении образца величина эффекта уменьшается, если проводить последовательные измерения при одной и той же температуре. Максимальное значение в 1.5 К на этих составах можно получить только при однократном измерении при понижении температуры.

Повторное измерение при той же температуре уменьшает величину эффекта примерно в полтора раза.

При измерении петель гистерезиса в области фазового перехода было обнаружено, что при выключении магнитного поля остаточная намагниченность близка к нулю. Уменьшение МКЭ при циклическом измерении нельзя связать с этой величиной, но можно объяснить наличием структурного фазового перехода, который происходит в магнитном поле при первом его включении и является необратимым. При охлаждении образца с моноклинной структурой выше температуры Кюри магнитное упорядочение во внешнем поле приводит также и к структурному переходу к орторомбической фазе, в результате мы наблюдаем фазовый переход I рода и высокий пик на температурной зависимости МКЭ, снятой при охлаждении. При повторном измерении при этой же температуре структурного перехода уже не происходит, остаётся только магнитное упорядочение внешним полем в области парапроцесса, соответственно величина МКЭ сильно снижается. Аналогичная ситуация происходит при снятии температурной зависимости МКЭ при нагреве: внешнее магнитное поле только упорядочивает магнитные моменты, разориентированные тепловым движением, но не приводит к деформации кристаллической решётки. Величина эффекта в этом случае оказывается существенно меньше.

Введение атомов как Sn, так и In в *p*-подрешётку Gd₅Si₂Ge₂ примерно одинаково расширяет кристаллическую решётку из-за заметно большего размера этих атомов по сравнению с атомами Ge и Si. Это расширение увеличивает расстояние между атомами гадолиния Gd и должно приводить к уменьшению температуры магнитного упорядочения. Такой эффект действительно наблюдается у состава, легированного Sn: даже небольшое замещение приводит к довольно сильному уменьшению температуры магнитного упорядочения. Введение In, напротив, повышает температуру Кюри. Наблюдаемые смещения температур магнитного упорядочения скорее всего связаны с изменением электронной структуры замещённых составов. Как уже упоминалось выше, даже небольшое замещение Si и Ge 3d- и pэлементами (Fe, Co, Ni, Mn, Al, Ga) значительно уменьшает или даже устраняет гистерезис и повышает температуру Кюри [7-12]. Индий является металлом, обладающим, в отличие от олова, полуметаллической проводимостью. При введении индия увеличивается количество электронов в зоне проводимости, что усиливает обменное взаимодействие и повышает температуру Кюри. На температурной зависимости МКЭ состава Gd₅Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.1} при охлаждении образца сначала появляется относительно небольшой пологий участок в интервале температур 290-300 К, а затем возникает резкий максимум (ступенчатое изменение МКЭ). Стоит отметить, что на указанном участке практически отсутствует температурный гистерезис, и температурные зависимости МКЭ, снятые при нагреве и охлаждении в этой области и при более высоких температурах, совпадают.

Анализ температурной зависимости намагниченности также обнаруживает наличие второго максимума для производной намагниченности по температуре. Возможно, введение In приводит к разделению структурного и магнитного переходов: температура магнитного перехода по сравнению с исходным составом повышается сильнее, чем температура структурного перехода. При охлаждении образца происходит сначала магнитное упорядочение (мы наблюдаем описанную выше «ступеньку» на кривой без гистерезиса), а затем происходит структурный переход к орторомбической фазе, сопровождающийся ещё одним изменением магнитной структуры (резкий пик МКЭ, большой гистерезис и снижение величины эффекта при термоциклировании).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение различных элементов в *p*-подрешётку состава $Gd_5Si_2Ge_2$ способно как повышать, так и понижать температуру магнитного упорядочения, сохраняя при этом примерно одинаковые значения МКЭ (примерно 1.1 К/Т в средних магнитных полях). Магнитоструктурный переход также сохраняется. На основе состава $Gd_5Si_2Ge_2$ с различными замещениями можно получить набор составов с заданной температурой Кюри и, соответственно, с заданным положением максимума МКЭ в диапазоне 240–300 К. На величину температуры Кюри

влияет не только размер легирующего атома, но и его электронная структура. Атомы элементов, для которых характерен металлический тип проводимости, способны увеличивать температуру магнитного упорядочения. Существенным недостатком составов является сильное снижение МКЭ при термоциклировании и большой температурный гистерезис. Для решения последней проблемы можно проводить легирования металлическими добавками, которые, повышая температуру Кюри, разделят по температуре магнитный и структурных переходы. Подобное решение было осуществлено нами в составах $Gd_{5-x}Ti_xSi_2Ge_2$ [17].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00773, https://rscf.ru/project/22-29-00773/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. // Phys. Rev. Lett. 1997. **78**, N 23. P. 4494.
- 2. Pecharsky A.O., Gschneidner Jr. K.A, Pecharsky V.K. // J. Appl. Phys. 2003. **93**, N 8. P. 4722.
- 3. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia, 2003.
- 4. de Oliveira N.A. // J. Appl. Phys. 2013. 113. P. 033910.
- Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K. Tsokol A.V. // Rep. Progr. Phys. 2005. 68, N 6. P. 1479.
- Tan L., Kreyssig A., Kim J. W., Goldman A. I. et al. // Jr. Phys. Rev. B. 2005. 71, P. 214408.
- Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. // Jour. Mag. Mag. Mat. 1997. 167, N 3. P. L179.
- 8. *Yucel A., Elerman Y., Aksoy S.* In Proceedings of the First IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux, Switzerland. 2005.
- 9. Zhang T.B., Chen Y.G., Tang Y. B., Du H. J. et al. // J. Alloys Compd. 2007. 433, N 1-2. P. 18.
- Aksoy S., Yucel A., Elerman Y., Krenke T. et al. // J. Alloys Compd. 2008. 460, N 1-2. P. 94.
- Palacios E., Wang G.F., Burriel R., Provenzano V. et al. // J. of Physics: Conference Series. 2010. 200, N 9. P. 092011.
- Sanjay Sharma, Akhilesh Kumar Patel, Pramod Kumar // Materials Today Communications. 2021. 26. P. 102091.
- Chen Y. G., Zhang T. B., Tang Y. B., Tu M. J. In Proceedings of the First IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Montreux, Switzerland, P. 227, 2005.
- Campoy J.C.P., Plaza E.J.R., Nascimento F.C., Coelho A.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2007. 316, N 2. P. 368.
- Li J. Q., Sun W. A., Jian Y. X., Zhuang Y. H. et al. // J. Appl. Phys. 2006. 100, N 7. P. 073904.
- Nikitin S.A., Bogdanov A.E., Ovchenkova I.A., Ovchenkov E.A. et al. // Solid State Phenomena. 2015. 233–234. P. 208.
- Nikitin S.A., Smirnov A.V., Ovchenkova I.A., Ovchenkov Y.A. // J. of Applied Physics. 2018.
 124, N 8. P. 083902.
- Biswas An., Mudryk Y., Pathak A.K., Zhou L., Pecharsky V.K. // J. Appl. Phys. 2019. 126. 243902.
- Mccall S.K., Nersessian N., Carman G.P., Pecharsky V.K., Schlagel D.L., Radousky H.B. // The Minerals, Metals & Materials Society. JOM. 2016. 68, N 6, P. 1589.

- Chernysov A.S., Filippov D.A., Ilyn M.I., Levitin R.Z. et all // The Physics of Metals and Metallography. 2002. 93, N 1. P. S19.
- Il'in M.I., Spichkin Yu.I., Surikov V.V., Tishin A.M. // Bull. of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. 71, N 71. P. 1528.
- 22. *Izumi F.* The Rietveld Method. ed. by R.A. Young. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- 23. Izumi F. // The Rigaku Journal. 1989. 6, N 1. P. 10.
- Tung L.D., Buschow K.H.J., Franse J.J.M., Thuy N.P. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 1996. 154. P. 96.
- Palacios E., Wang G.F., Burriel R., Provenzano V., Shull R.D. // J. of Physics: Conference Series. 2010.
 200. P. 092011.
- 26. Canepa F., Cirafici S., Napoletano M. // J. of Alloys and Compounds. 2002. **335**. L1.

Magnetic Phase Transitions and Magnetocaloric Effect in $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}(Sn, In)_{2x}$ (x = 0.05) Compounds

A.V. Smirnov¹, A.A. Kurganskaya², I.A. Ovchenkova^{1,a}, A.E. Bogdanov¹, A.V. Morozkin³, I.S. Tereshina², S.A. Nikitin¹

¹Department of general and condenced matter physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

³Department of solid state physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

³Department of chemical technology and new materials, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

E-mail: ^aovtchenkova@mail.ru

Magnetization measurements and direct method measurements of the magnetocaloric effect in intermetallics based on $Gd_5Si_2Ge_2$ with small substitutions of silicon (Si) and germanium (Ge) atoms by tin (Sn) and indium (In) have been carried out. It has been found that the introduction of Sn decreases and the introduction of In increases the magnetic ordering temperature of these intermetallics relative to the Curie temperature of the initial compound $Gd_5Si_2Ge_2$. The magnitude of the magnetocaloric effect does not change noticeably with the substitutions of p-elements. The difference in the magnetic properties of the initial compound $Gd_5Si_2Ge_2$ and compounds with substitutions $Gd_5Si_2-xGe_2-x(Sn, In)_{2x}$ (x = 0.05) is due to the electronic structure of the doping atoms and changes in the density of electronic states at the Fermi level.

Keywords: magnetocaloric effect, phase transitions. PACS: 75.50.Cc, 75.30.Sg. *Received 21 September 2022*.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2022. 77, No. 6. Pp. 825-830.

Сведения об авторах

- 1. Смирнов Андрей Владимирович магистр; тел. (495) 939-49-02, e-mail: andrey07_91@mail.ru.
- 2. Курганская Анастасия Александровна бакалавр; e-mail: kurganskaia.aa17@physics.msu.ru.
- 3. Овченкова Юлия Амирановна канд. физ.-мат. наук, доцент; (495) 939-49-02, e-mail: ovtchenkova@mail.ru.
- 4. Богданов Анатолий Евгеньевич канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; (495) 939-49-02, e-mail: bogdanovae@my.msu.ru.
- 5. Морозкин Александр Владимирович канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; (495) 939-34-72, e-mail: morozkin@tech.chem.msu.ru.
- 6. Терёшина Ирина Семёновна доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: irina_tereshina@mail.ru.
- 7. Никитин Сергей Александрович доктор физ.-мат. наук, профессор; (495) 939-49-02, e-mail: nikitin@phys.msu.ru.