

专题: 量子磁性 • 封面文章

稀土基三角阻挫金属间化合物 $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) 的单晶生长及磁相变*魏文彬¹⁾²⁾³⁾ 朱田雨¹⁾²⁾ 申旭东¹⁾²⁾ 康乐¹⁾²⁾ 罗万居¹⁾²⁾ 付振东⁴⁾
苏夷希⁵⁾ 孙志嘉¹⁾²⁾ 马杰^{6)†} 冯尔玺^{1)2)‡} 王霄^{1)2)††}

1) (散裂中子源科学中心, 东莞 523803)

2) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

3) (中国科学院大学核科学与技术学院, 北京 100049)

4) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

5) (德国于利希研究中心中子科学中心, 加尔兴 D-85747)

6) (上海交通大学物理与天文学院, 上海 200240)

(2026 年 3 月 17 日收到; 2026 年 4 月 3 日收到修改稿)

稀土基三角晶格金属间化合物因内部几何阻挫、晶体场效应与 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 交换作用的结合能产生复杂而有趣的物理现象, 在材料科学和凝聚态物理中引起了极大的关注. 本文采用 Al-Ge 自助熔剂法成功生长出一系列高质量稀土基三角晶格金属间化合物 $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) 单晶, 并系统地研究了它们的晶体结构及磁性, 其中 $TbNiAl_4Ge_2$, $HoNiAl_4Ge_2$ 和 $ErNiAl_4Ge_2$ 的单晶磁性为首次报道. 单晶和粉末 X 射线衍射分析表明, 所有化合物均结晶于三方晶系的 $R\bar{3}m$ 空间群, 稀土磁性离子在 ab 面内构成三角晶格. 磁化率及比热测试显示, 从 Gd 到 Ho, 磁相变温度随稀土离子半径减小而单调降低, Er 的磁有序温度可能低于 2 K, 整体变化趋势与 de Gennes 因子的变化趋势基本一致, 表明 RKKY 交换作用在磁相互作用中占主导地位. 此外, 2 K 下的等温磁化曲线揭示了这些材料具有不同的磁各向异性: $GdNiAl_4Ge_2$ 具有各向同性, $TbNiAl_4Ge_2$ 为强易面各向异性, $DyNiAl_4Ge_2$ 和 $HoNiAl_4Ge_2$ 呈现 XXZ 型各向异性, $ErNiAl_4Ge_2$ 则为易轴各向异性, 这表明晶体场效应对磁各向异性有显著调制作用. 本研究为理解稀土金属三角晶格体系中几何阻挫、RKKY 相互作用与晶体场效应之间的关联提供了系统的实验数据.

关键词: 单晶生长, 稀土化合物, 晶体结构, 磁性

DOI: 10.7498/aps.75.20260374

CSTR: 32037.14.aps.75.20260374

1 引言

几何阻挫能够产生出量子自旋液体、自旋超固态、斯格明子等奇特的磁现象, 已成为当今材料科学和凝聚态物理领域的研究热点, 三角晶格是其典

型代表之一. 在这种晶格中, 最近邻自旋之间因无法同时满足不同键能量最低的反向平行排列方式, 从而形成高度简并的基态, 衍生出丰富多样的物相和新奇量子态^[1-5]. 例如, 近期被报道的钴基三角晶格材料 $Na_2BaCo(PO_4)_2$ 在 0.15 K 以下进入非公度反铁磁有序态, 研究人员首次在该体系中证实了

* 国家自然科学基金 (批准号: 12375298, 12334008, 12505350) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jma3@sjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: fengex@ihep.ac.cn

†† 通信作者. E-mail: xiaowang@ihep.ac.cn

自旋超固态的存在^[6-9], 并观测到由此产生的巨磁热效应. 在镍基三角晶格 NiGa_2S_4 中^[10-12], 近邻磁性离子之间虽存在较强的磁相互作用, 但低温下未出现长程磁有序, 在 8 K 附近表现出非常规的自旋冻结现象, 表明该体系中具有强阻挫效应^[13,14]. 与 3d 过渡金属相比, 稀土离子的 4f 电子具有显著的自旋轨道耦合, 而且轨道更加局域, 使得磁相互作用相对较弱, 因而更容易受到环境和外场的调控. 例如, 在稀土三角晶格材料 YbMgGaO_4 中, 温度降至 60 mK 时仍未观测到磁相变, 非弹性中子散射展现出连续的磁激发谱, 表明其可能是量子自旋液体候选材料^[15,16]. 此外, 在结构更为简单的另一种稀土材料 NaYbO_2 中, 在温度低至 80 mK 时亦未观测到磁有序, 且交流磁化率排除了系统内的自旋冻结, 同时非弹性中子散射观测到连续的磁激发谱, 从而展现出可能的量子自旋液体行为^[17-20]. 近年来, 具有几何阻挫晶格的稀土基金属间化合物同样展现出丰富的物理现象, 引起了广泛关注^[21-23]. 在这类材料中, 导电电子传导的长程 RKKY 相互作用虽可能在一定程度上削弱几何阻挫效应, 但二者的共存与竞争亦可能催生出新奇物相. 例如, 在 Gd_2PdSi_3 材料中, 尽管缺失 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用, 体系内仍出现了场诱导的斯格明子晶格相及显著的拓扑霍尔效应^[24,25]. 此外, 稀土基阻挫体系如 $\text{Gd}_2\text{B}_2\text{MoO}_9$, Gd_3BWO_9 , $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) 和 $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 均表现出优异的低温磁热性能^[26-29]. 而在稀土基金属间化合物中, HoAl_2Ge_2 在相变温度 6.5 K 以下出现非公度自旋密度波, 并在磁场诱导下发生从非公度自旋密度波到铁磁序的亚稳态磁转变, 表现出显著的磁热效应^[30]. 近期报道的 EuCo_2Al_9 中, 通过 RKKY 与偶极相互作用的协同, 首次在金属体系中稳定了三维自旋超固态相^[31], 在绝热去磁过程中可实现低至 106 mK 的极低温, 为亚开尔文固态制冷开辟了新的途径.

近年来, $\text{LnTMAl}_4\text{Ge}_2$ (稀土元素 $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$; 过渡金属元素 $\text{TM} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$) 材料家族因丰富的物理性质而受到广泛关注^[32-42]. 这些化合物均结晶于三方晶系, 空间群为 $R\bar{3}m$. 图 1(a) 显示了稀土磁性离子层沿 c 轴方向堆垛, 每层间隔约 $c/3 \approx 10 \text{ \AA}$, 无磁性的过渡金属 TM 和 Al 原子被夹在这些稀土层之间. 由于面内稀土离子间距较小而层间间距较大, 推测层内相互作用将强于层间

相互作用, 而层间磁性耦合主要由长程相互作用 (如 RKKY 交换作用和偶极-偶极相互作用) 主导. 图 1(b) 显示了稀土磁性离子 Ln^{3+} 在 ab 平面内形成了规则的三角晶格, 相邻原子间距约为 4 Å, 显示其几何阻挫潜力. 图 1(c) 显示了 Ln^{3+} 离子的局域配位方式, 其被 6 个 Ge 原子包围, 形成扭曲的 LnGe_6 八面体, 具有 D_{3d} 对称性. 该局部晶体场环境对单离子磁各向异性有重要影响. 上述独特的晶体结构使得几何阻挫、RKKY 相互作用以及稀土离子的晶体场效应得以共存, 相互协同并致使材料呈现出复杂的磁基态, 或非平庸的拓扑能带结构.

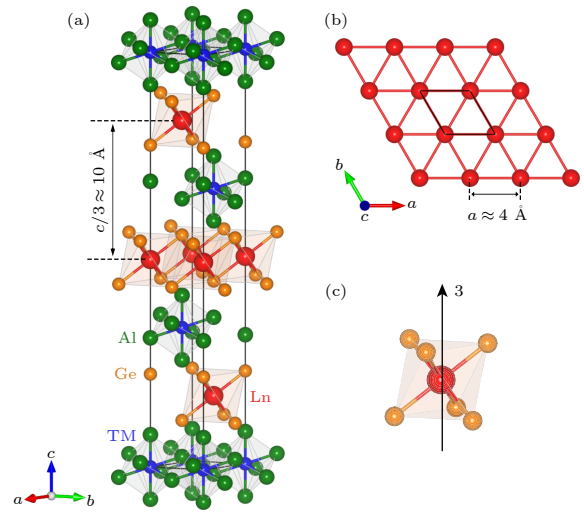


图 1 $\text{LnTMAl}_4\text{Ge}_2$ 晶体结构示意图 (Ln 为稀土元素, $\text{TM} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$ 为过渡金属) (a) 沿 c 轴堆叠的稀土磁性离子 Ln^{3+} 三角晶格层; (b) Ln^{3+} 离子在 ab 平面内形成的三角晶格; (c) 单个 Ln^{3+} 离子的局域配位环境, 呈畸变 LnGe_6 八面体, 沿 c 轴为三重旋转轴

Fig. 1. Schematic crystal structure of $\text{LnTMAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{Ln} = \text{rare-earth element}$, $\text{TM} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$): (a) Triangular lattice layers of magnetic Ln^{3+} ions stacked along the c axis; (b) triangular lattice formed by Ln^{3+} ions within the ab plane; (c) the local coordination environment of a single Ln^{3+} ion forming a distorted LnGe_6 octahedron with c -axis as threefold rotation axis.

表 1 总结了目前已报道的该家族材料的磁性研究进展. Witt 等^[43] 在对同结构体系的 $\text{YNiAl}_4\text{Ge}_2$ 和 $\text{LuNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的研究中发现, 该系列化合物中过渡金属 Ni 无磁性, 其磁性主要来源于稀土离子的 4f 电子. $\text{CeAuAl}_4\text{Ge}_2$ 和 $\text{CePtAl}_4\text{Ge}_2$ 均表现出易面磁各向异性. $\text{CeAuAl}_4\text{Ge}_2$ 中 Kondo 杂化较弱, 磁化率显示面内可能存在铁磁耦合, 并在 1.4 K 附近呈现一个明显的比热异常, 预示着反铁磁相变的发生, 但具体磁结构尚未通过实验确定^[32]. 相比之下,

CePtAl₄Ge₂ 表现出重费米子行为, 在温度 2.3 K 附近观察到清晰的磁相变, 粉末和单晶中子衍射实验进一步证实其在 T_N 以下存在磁传播矢量 $k = (1.39, 0, 0.09)$ 自旋密度波磁有序, 非弹性中子散射揭示其易面磁各向异性主要是由于晶体场效应导致的 [33,34]. NdAuAl₄Ge₂ 表现出 XXZ 型各向异性, 零场下比热在 1.75 K 和 0.49 K 呈现两个连续的相变异常, 在 0.5 K 下沿 c 轴加场时出现多个亚稳态磁转变, 这可能是由长程 RKKY 相互作用和磁阻挫共同导致的, 但微观机制尚不明确 [35]. SmAuAl₄Ge₂ 表现出弱易面磁各向异性, 分别在 13.2 和 7.4 K 处发生反铁磁相变, 其顺磁行为严重偏离居里-外斯规律, 并表现出反常的磁输运特性, 暗示体系中存在非常规磁关联 [36]. GdAuAl₄Ge₂ 则在 17.8, 15.6 和 13.8 K 处出现连续的反铁磁相变, 形成复杂的磁相图, 并在约 1.9 T 处出现 spin-flop 转变. 进一步的角分辨光电子能谱实验结合第一性原理计算表明, 该体系在非磁相下具有非平庸的 $\mathbb{Z}_2$ 拓扑能带结构, 其电子能带结构可能对低温下磁基态行为有显著影响 [37]. 相比之下, GdNiAl₄Ge₂ 在 15.35 K 和 7.31 K 处呈现两个反铁磁相变, 其零场冷磁化率中表现出的历史依赖自旋构型以及频率依赖的激发和动力学弛豫行为, 暗示着该体系中可能存在非平庸的自旋纹理, 体现了过渡金属替换对磁基态的显著调制 [38]. TbAuAl₄Ge₂ 具有强易面磁各向异性, 在 13.9 K 和 9.8 K 处呈现反铁磁有序, 其丰富的磁相图中多个磁态可在窄磁场窗口内调谐, 磁比热在特定温区出现显著增强, 暗示着可能存在斯格明子或拓扑磁泡等非平庸自旋纹理 [39,40]. DyNiAl₄Ge₂ 在温度 9.0 K 处发生单一反铁磁相变, 粉末中子衍射确定其在相变温度以下为磁传播矢量 $k =$

$(0, 0, 1.5)$ 的共线反铁磁基态; 等温磁化曲线在两个外场方向下均观察到两个亚稳态磁转变 [41]. HoPdAl₄Ge₂ 在温度 10.5 和 5.5 K 处发生两个反铁磁相变, 并在 10.5 K 以下形成以 $k_n = (0, 0, 1.5 - n\delta)$ ($\delta \approx 0.18$) 高阶调制存在的方波化非公度磁结构, 并在磁场下观测到阶梯状的亚稳转变和 $M/M_s \approx 0.13$ 与 0.50 的磁化平台 [42].

以上研究表明, 在 $LnTMAI_4Ge_2$ 家族中稀土磁性离子与过渡金属的不同组合带来了丰富的磁相与奇异物性. 然而, 多数体系的磁结构尚未被完全解析, 多种磁相的产生机理尚不明确, 特别是关于磁结构与拓扑物性之间内在联系的实验证据仍然有限. 同时, 对于同一过渡金属元素, 稀土离子的替换对其磁各向异性、磁相互作用强度及磁有序行为的影响, 目前尚缺乏系统性的对比研究. 阐明这一演化规律, 有助于理解 4f 电子体系中几何阻挫、晶体场劈裂与 RKKY 相互作用之间的协同与竞争机制. 为此, 我们对该家族中的化合物进行了系统的调研和总结, 如图 2 所示. 由上述总结可知, 过渡金属 Au 和 Ni 均能与多种稀土离子形成 $R\bar{3}m$ 空间群的三角晶格结构. 其中, Au 基化合物的物性研究已相对充分, 而 Ni 基体系除个别成员的初步报道外, 尚缺乏系统的对比研究. 同时考虑到经济性, 本研究选取 Ni 作为过渡金属, 以 Gd, Tb, Dy, Ho, Er 为稀土磁性离子, 系统开展了该系列化合物的单晶生长和磁性表征工作.

本文成功生长出 $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) 系列高质量单晶, 并通过单晶及粉末 X 射线衍射 (XRD) 对晶体结构进行了系统表征. 单晶磁性测试表明, 该系列化合物展现出显著的磁各向异性行为, 并伴随多个场诱导的亚稳态磁转

表 1 已报道的 $LnTMAI_4Ge_2$ 系列化合物的晶体学与磁性参数
Table 1. The crystallographic and magnetic parameters of the reported $LnTMAI_4Ge_2$ series compounds.

化合物	空间群	$a, c/\text{\AA}$	磁有序温度 T_N/K	磁相	磁各向异性	参考文献
CeAuAl ₄ Ge ₂	$R\bar{3}m$	4.23, 31.57	1.4	尚未报道	易 ab 面	[32]
CePtAl ₄ Ge ₂	$R\bar{3}m$	4.19, 31.77	2.3	倾斜的SDW	易 ab 面	[33,34]
NdAuAl ₄ Ge ₂	$R\bar{3}m$	4.23, 31.36	1.75和0.49	尚未报道	XXZ	[35]
SmAuAl ₄ Ge ₂	$R\bar{3}m$	4.22, 31.15	13.2和7.4	尚未报道	易 ab 面	[36]
GdAuAl ₄ Ge ₂	$R\bar{3}m$	4.21, 30.99	17.8, 15.6和13.8	尚未报道	近各向同性	[37,40]
GdNiAl ₄ Ge ₂	$R\bar{3}m$	4.10, 30.98	20.4和11.2	尚未报道	近各向同性	[38]
TbAuAl ₄ Ge ₂	$R\bar{3}m$	4.21, 30.85	13.9和9.8	尚未报道	易 ab 面	[39,40]
DyNiAl ₄ Ge ₂	$R\bar{3}m$	4.09, 30.83	9	共线反铁磁	易 ab 面	[41]
HoPdAl ₄ Ge ₂	$R\bar{3}m$	4.13, 31.15	10.5和5.5	方波型反铁磁	易 ab 面	[42]

Al ₄ Ge ₂		Ln												
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
TM	Ni													
	Pd													
	Pt													
	Au													

$R\bar{3}m$

未知

$R\bar{3}m$
 未知

图 2 已报道的具有 $R\bar{3}m$ 结构的 $LnTMA_4Ge_2$ 系列化合物Fig. 2. Reported $LnTMA_4Ge_2$ compounds with space group $R\bar{3}m$.

变. 从 Gd 到 Ho, 四种化合物均在低温区出现清晰的磁转变特征信号, 且相变温度随稀土元素变化呈单调演化规律, Er 的磁有序温度可能低于 2 K, 整体变化趋势与 de Gennes 因子的预期行为基本一致, 表明 RKKY 相互作用在该体系中占主导地位. 这些结果填补了 Ni 基材料在该系列化合物磁性研究中的空白, 为深入理解该家族中几何阻挫、RKKY 相互作用、晶体场效应与 4f 电子磁性之间的关联提供了坚实的材料基础.

2 实验方法

本文采用 Al-Ge 自助熔剂法生长 $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) 单晶. 实验中将高纯度稀土粉末 (99.9%, Macklin)、镍块 (99.9%, Macklin)、铝片 (99.9%, Aladdin) 和锆粒 (99.99%, Aladdin) 按照 $Ln:Ni:Al:Ge = 1:1:14:4$ 的摩尔比混合后放入氧化铝坩锅中, 然后将坩锅密封于抽真空的石英管内. 将石英管置于箱式马弗炉中, 以 100 K/h 的速率升温至 1173 K, 保温 24 h 使原料充分熔融并混合均匀, 之后以 2 K/h 的速率缓慢降温至 973 K. 在此温度下, 通过离心机将单晶与助熔剂分离, 即可获得具有金属光泽的块状单晶. 所得单晶的晶体结构首先通过 Rigaku SmartLab SE X 射线粉末衍射仪和 Rigaku XtaLAB Synergy-S X 射线单晶衍射仪进行了系统表征. 为确保物性测量的方向性, 块状单晶在 Photonic Science 劳埃衍射仪上完成定向后沿特定晶向切割. 定向切割后的样品随后在 Quantum Design 公司生产的综合物性测量系统 (physical property measurement system, PPMS) 上进行磁化率、等温磁化曲线及比热等物性测试.

3 结果和讨论

3.1 $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) 晶体结构

在室温下将研磨后的单晶样品进行粉末 XRD 测试, 并对所得数据进行 Rietveld 精修 (图 3). 结果显示 5 种化合物的 XRD 图谱非常相似, 精修表明它们结晶于相同的 $R\bar{3}m$ 空间群. 基于单晶 XRD 的精修进一步提供了精确的晶格参数、原子位置、占有率及各向同性热因子, 如表 2 所列. 从 Gd 到 Er, 晶格参数 a 和 c 逐渐减小, 表明晶胞发生了各向同性压缩. Wyckoff 位置精修结果显示, Ln 原子占据 $3b$ 位 (0, 0, 0.5), 位于畸变的 $LnGe_6$ 八面体中心; Ni 原子位于 $3a$ 位 (0, 0, 0), Al(1), Al(2) 和 Ge 原子共同占据 $6c$ 位 (0, 0, z). 随着稀土离子的变化, 各原子的 z 值几乎保持不变, 表明晶体结构原子排列的相对稳定, 整体结构无明显畸变. 各向同性原子位移参数 U_{eq} 显示, 所有原子的热振动幅度较小. $DyNiAl_4Ge_2$ 的 U_{eq} 略高, 但仍在合理范围内.

单晶衍射数据的质量通过内部一致性因子

$$R_{int} = \sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \sum F_o^2,$$

残差因子 $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ 及基于 F^2 的拟合优度 GoF 进行评估. R_{int} 反映衍射数据的对称性、等效性与统计误差, R_1 衡量结构模型与实验数据的吻合程度, GoF 值均接近 1, 表明权重方案合理. 上述指标证实了所得晶体结构模型的可靠性. 综合来看, $LnNiAl_4Ge_2$ 系列化合物晶体结构高度相似, 晶胞随稀土离子收缩而各向同性压缩, 原子位置稳定, 各向同性热振动合理, 为后续物性研究提供了可靠的结构基础.

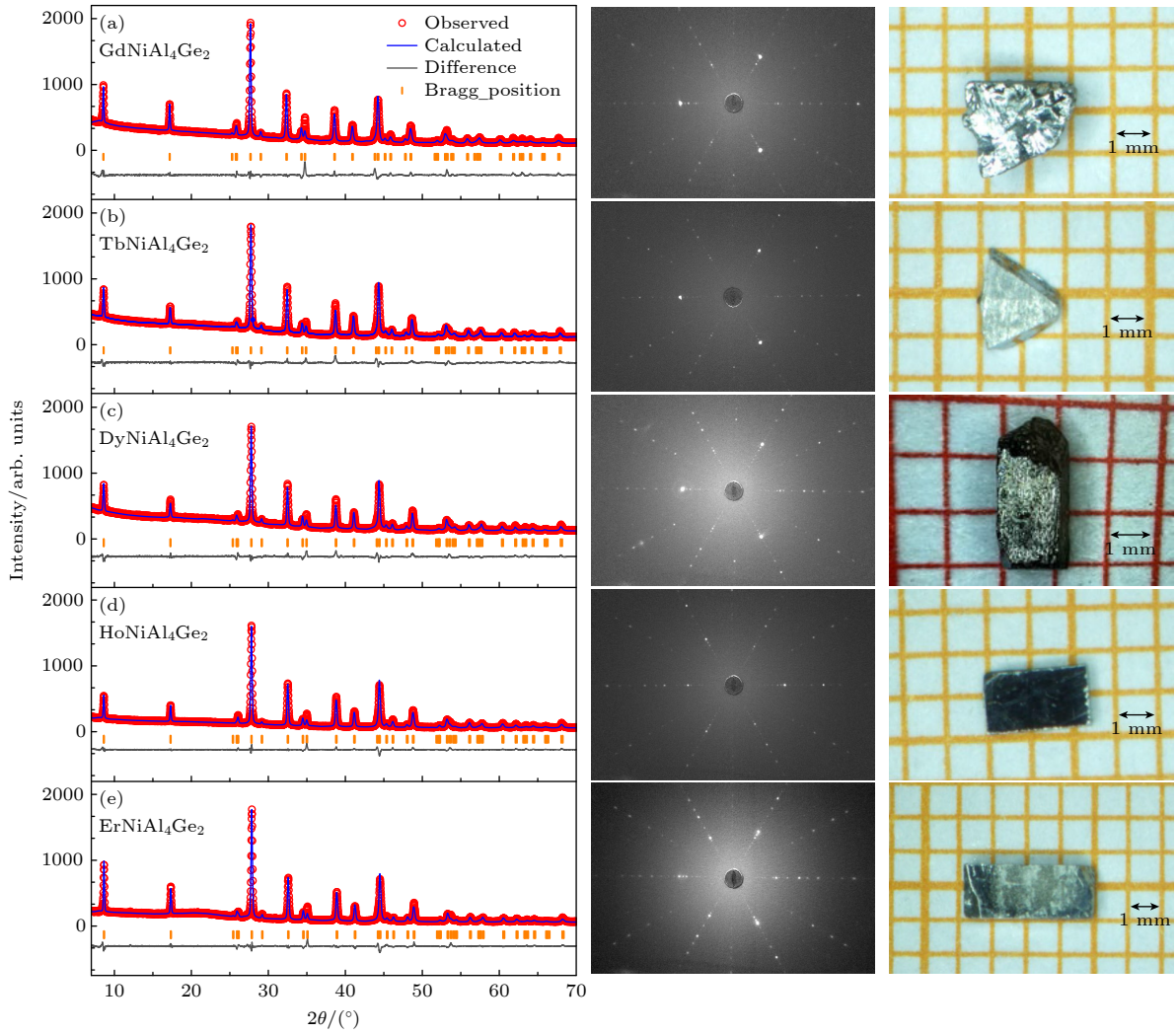


图 3 $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) 的结构表征 (a)–(e) 左列为单晶研磨后的粉末 XRD 及 Rietveld 精修结果. 红色空心圆、蓝色实线和底部灰色实线分别代表实验数据、计算曲线及其差值, 橙色竖线标示布拉格峰位置. 中列为入射光束平行于 c 轴的劳埃衍射图. 右列为放置在毫米方格纸上的代表性单晶照片

Fig. 3. Structural characterization of $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$): (a)–(e) Left column: Powder X-ray diffraction patterns and Rietveld refinement results for crushed single crystals. The red open circles, blue solid lines, and bottom gray solid lines represent the experimental data, calculated patterns, and their differences, respectively. The orange vertical bars indicate the Bragg peak positions. Middle column: Laue diffraction patterns with the incident beam parallel to the c -axis. Right column: Representative photographs of the single crystals displayed on millimeter grid paper.

3.2 $GdNiAl_4Ge_2$

$GdNiAl_4Ge_2$ 中 Gd^{3+} 的 4f 电子组态为 $4f^7$, 轨道角动量量子数 $L = 0$, 理论上不受晶体场影响, 因此其磁性应表现出近各向同性行为. 图 4(a) 呈现了在外加磁场 $H = 1000$ Oe ($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$) 条件下, 磁场分别平行于 ab 面 ($H \perp c$) 和平行于 c 轴 ($H \parallel c$) 两个方向的磁化率随温度的依赖关系 $\chi(T)$. 在整个高温区, 两个方向的磁化率曲线基本重合, 与 Gd^{3+} 的纯 S 态特征相符. 随着温度的降低, 两个方向的磁化率逐渐上升, 在约 50 K 附近开始出现微小差异, 这可能源于较强的磁交换作用

引起的各向异性. 当温度降至 $T_1 = 15.35$ K 时, 两个方向的磁化率均开始下降, 标志着体系从顺磁态进入反铁磁有序. 进一步降温后, $H \perp c$ 方向的磁化率在 $T_2 = 8.77$ K 处出现第二个转变, 磁化率先上升后下降, 表明磁矩在低温下重新取向; 而 $H \parallel c$ 方向的磁化率则在 T_1 以下继续下降. 这一相变温度 $T_1 = 15.35$ K 与多晶样品的报道值 (16.4 K)^[43] 基本一致, 但与文献 [38] 的报道值存在微小偏差, 这可能源于单晶生长参数不同导致的晶体成分或质量的差异. 此外与同体系中 $GdAuAl_4Ge_2$ 的三重反铁磁相变 (17.8, 15.6 和 13.8 K)^[37] 相比, $GdNiAl_4Ge_2$

表 2 由单晶 X 射线衍射精修得到的 $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) 晶体学参数、原子位置、各向同性热因子及精修指标

 Table 2. Crystallographic parameters, atomic positions, isotropic thermal factors, and refinement residuals for $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) obtained from single-crystal X-ray diffraction refinements.

参数	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	
$a/\text{\AA}$	4.0997(4)	4.0883(4)	4.0810(5)	4.0805(4)	4.0709(4)	
$c/\text{\AA}$	30.981(4)	30.851(4)	30.772(5)	30.762(3)	30.690(4)	
z	Al(1) (6c)	0.3110(1)	0.3110(3)	0.3108(1)	0.3108(4)	0.3106(1)
	Al(2) (6c)	0.0778(6)	0.0778(6)	0.0781(1)	0.0780(4)	0.0781(9)
	Ge (6c)	0.2237(3)	0.2232(2)	0.2229(4)	0.2226(2)	0.2223(4)
$U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$	Ln	0.0076(2)	0.0060(2)	0.0109(4)	0.0072(1)	0.0069(3)
	Ni	0.0054(3)	0.0039(3)	0.0080(5)	0.0050(2)	0.0044(4)
	Al(1)	0.0089(5)	0.0067(4)	0.0109(7)	0.0079(3)	0.0063(6)
	Al(2)	0.0093(4)	0.0071(4)	0.0109(7)	0.0079(3)	0.0071(6)
	Ge	0.0077(3)	0.0053(2)	0.0100(4)	0.0064(2)	0.0057(4)
精修指标	R_{int}	0.0506	0.0312	0.0729	0.0221	0.0481
	R_1	0.0235	0.0163	0.0327	0.0116	0.0249
	GoF on F^2	1.060	1.189	0.761	1.099	1.099

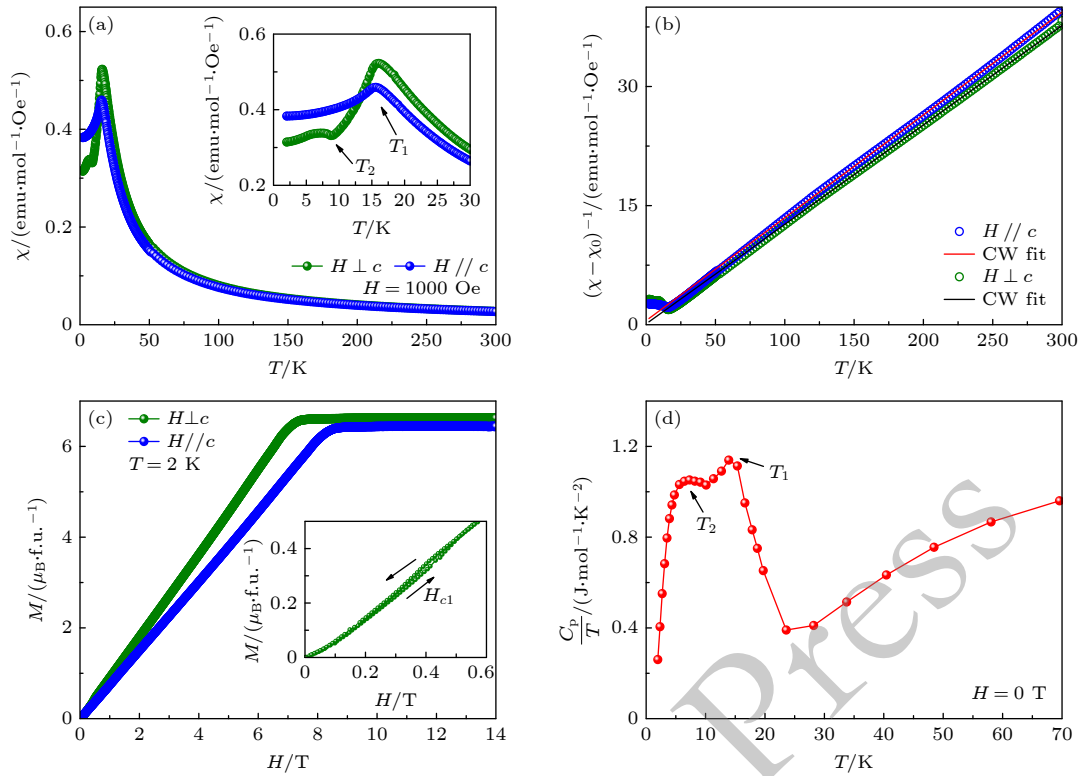

 图 4 $\text{GdNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的磁性和比热 (a) 在 1000 Oe 外磁场下, $H \perp c$ 和 $H // c$ 方向的磁化率随温度变化 $\chi(T)$, 插图标出低温下两个方向在 T_1 和 T_2 处的磁相变; (b) 磁化率倒数 $1/(\chi - \chi_0)$ 与温度的依赖关系及居里-外斯拟合结果; (c) 2 K 下 $H \perp c$ 和 $H // c$ 方向的等温磁化曲线 $M(H)$, 插图展示 $H \perp c$ 方向低场的磁滞回线; (d) 零场下比热 C_p/T , 显示两个异常分别与磁化率中的 T_1 和 T_2 相变对应

 Fig. 4. Magnetic properties and specific heat of $\text{GdNiAl}_4\text{Ge}_2$: (a) Temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ under an external field of 1000 Oe along $H \perp c$ and $H // c$, the inset highlights the magnetic transitions at T_1 and T_2 in the low-temperature region; (b) inverse susceptibility $1/(\chi - \chi_0)$ as a function of temperature and the Curie-Weiss fitting results; (c) isothermal magnetization $M(H)$ at 2 K along $H \perp c$ and $H // c$, the inset shows the low-field hysteresis loop along $H \perp c$; (d) zero-field specific heat C_p/T , showing two anomalies corresponding to the transitions at T_1 and T_2 in $\chi(T)$.

仅表现出两个磁有序转变. 这表明将过渡金属从 Au 替换为 Ni 后, 不仅改变了晶格间距, 还可能引起费米面和 RKKY 相互作用等的变化, 进而调控了材料磁相变的行为特征.

采用修改的居里-外斯定律 $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta_{CW})$ 对高温区域 100—300 K 的磁化率数据进行拟合, 其中 χ_0 为与温度无关的贡献项, 主要来源于背景抗磁性、导电电子的泡利顺磁性以及激发态虚跃迁引起的范弗莱克顺磁性常量等. 居里常数 $C = N_A \mu_{\text{eff}}^2 / (3k_B)$ 与有效磁矩 μ_{eff} 直接相关, 其中 N_A 为阿伏伽德罗常数, k_B 为玻尔兹曼常数. 如图 4(b) 所示, 磁化率倒数能被很好地拟合, 且得到两个方向的有效磁矩 $\mu_{\text{eff}}^\perp = 7.99(2) \mu_B / \text{Gd}^{3+}$ 和 $\mu_{\text{eff}}^\parallel = 7.86(3) \mu_B / \text{Gd}^{3+}$, 以及外斯温度 $\theta_{CW}^\perp = -0.86(43) \text{ K}$ 和 $\theta_{CW}^\parallel = -4.03(62) \text{ K}$. 可以看出, 实验有效磁矩的数值与 Gd^{3+} 自由离子理论值 $7.94 \mu_B / \text{Gd}^{3+}$ 高度吻合, 证实该材料的磁性主要来源于 Gd^{3+} 的局域 4f 电子. 而两个方向的外斯温度均为较小的负值, 表明体系中存在微弱的反铁磁交换相互作用. 值得注意的是, 两个方向的外斯温度存在一定差异, 暗示低温下的交换作用可能具有各向异性特征, 这与 Gd^{3+} 作为纯 S 态离子理论上应表现各向同性的预期略有不同.

两个方向在 2 K 下的等温磁化曲线 $M(H)$ 如图 4(c) 所示. 随着外加磁场增大, 磁化强度在低场区近似线性增加, 其中面内和面外方向的磁化强度分别在 $H = 7.41 \text{ T}$ 和 $H = 8.64 \text{ T}$ 趋于饱和. 这一行为与居里-外斯拟合结果一致: 面内方向的外斯温度 $\theta_{CW}^\perp$ 更小, 面内交换作用较弱, 因此在外场作用下更容易被极化. 最终在磁场为 14 T 下, $H \perp c$ 和 $H \parallel c$ 方向的磁化强度分别达到 $6.62 \mu_B / \text{Gd}^{3+}$ 和 $6.43 \mu_B / \text{Gd}^{3+}$, 略低于 Gd^{3+} 理论饱和磁化强度 $M_{\text{sat}} = 7 \mu_B / \text{Gd}^{3+}$. 两方向饱和磁化强度的差异反映了样品存在磁晶各向异性. 虽然 Gd^{3+} 为纯 S 态离子, 理论上不受晶体场效应影响, 但磁各向异性交换作用仍可能导致强的宏观磁各向异性. 值得注意的是, $H \perp c$ 方向的磁化曲线在 $H_{c1} = 0.42 \text{ T}$ 附近出现小磁滞回线 (见图 4(c) 插图), 这可能源于磁畴壁的缓慢移动, 或低场区域存在磁场诱导的磁性相变, 这一现象在文献 [38] 中已有报道.

零磁场下的比热测量进一步确认了磁相变的发生. 图 4(d) 显示 $\text{GdNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的比热与温度之比

C_p/T 随温度变化. 在 $T_1 = 15.35 \text{ K}$ 和 $T_2 = 8.77 \text{ K}$ 处可以明显观察到两个比热异常, 与前述磁化率温度曲线 $\chi(T)$ 中观测到的磁相变温度基本一致, 并与文献 [38] 报道高度吻合.

3.3 $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$

$\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 在外加磁场 $H = 1000 \text{ Oe}$ 条件下的磁化率随温度变化如图 5(a) 所示. 随着温度降低, 两个测量方向的磁化率在 150 K 以下开始出现明显差异, 其中面内方向的磁化率明显高于面外方向, 表明体系低温下具有较强的易面磁各向异性. 在面内方向上, 磁化率随温度降低逐渐上升, 并在 $T_1 = 8.83 \text{ K}$ 处出现拐点, 标志着反铁磁相变的发生. 在面外方向 (见图 5(a) 插图), 磁化率在约 85 K 处呈现宽峰, 这可能是由晶体场效应引起. Tb^{3+} 的 4f 电子组态为 $4f^8$, 轨道角动量量子数 $L = 3$, 自旋角动量量子数 $S = 3$, 总角动量量子数 $J = 6$, 其 $2J + 1$ 个简并态在晶体场作用下被劈裂. 随着温度升高, 激发态被热激活并逐渐占据, 导致磁化率呈现强烈的各向异性温度依赖, 从而形成宽峰. 进一步降低温度时, 磁化率在约 23 K 处出现局部最小值后再次上升, 同时 T_1 时也出现典型的反铁磁有序特征. 在温度降至 3.2 K 以下, 面外磁化率略有上升, 这可能源于样品内微量顺磁性贡献. 同体系中的 $\text{TbAuAl}_4\text{Ge}_2$ 亦表现出强易面磁各向异性 [39,40], 凸显了晶体场效应对磁基态的重要作用. 然而, $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的磁有序行为与之存在显著差异: $\text{TbAuAl}_4\text{Ge}_2$ 在面内方向显示两个反铁磁相变 ($T_{N1} = 13.9 \text{ K}$ 和 $T_{N2} = 9.8 \text{ K}$), 而 $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 仅观测到单一相变. 除与 Gd 系类似物中讨论的机制一致外, 这一差异还可能与过渡金属从 Au 替换为 Ni 引起的晶格参数变化有关, 从而调制了 Tb^{3+} 周围的晶体场环境, 进而影响磁有序行为.

为了避免面外磁化率分量在约 85 K 附近的宽峰所带来的晶体场效应影响, 对 $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 磁化率的居里-外斯拟合主要在 200—300 K 间的数据进行, 结果如图 5(b) 所示. 通过拟合得到两个方向的有效磁矩分别为 $\mu_{\text{eff}}^\perp = 9.80(6) \mu_B / \text{Tb}^{3+}$ 和 $\mu_{\text{eff}}^\parallel = 10.21(36) \mu_B / \text{Tb}^{3+}$, 与 Tb^{3+} 自由离子的理论值 $9.72 \mu_B / \text{Tb}^{3+}$ 基本一致. 居里-外斯温度显示出明显的差异: 面内方向 $\theta_{CW}^\perp = 20.6(15) \text{ K}$ 为正值, 表明面内以铁磁相互作用为主; 面外方向 $\theta_{CW}^\parallel = -136(13) \text{ K}$

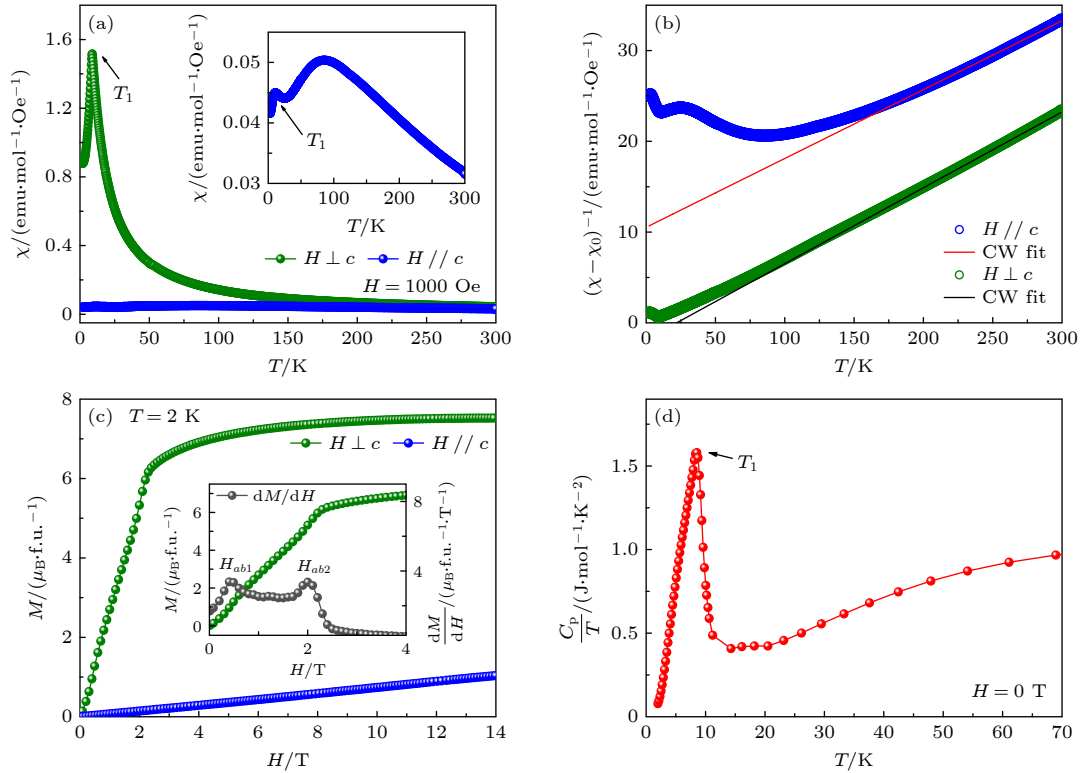


图 5 $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的磁性和比热 (a) 在 1000 Oe 外磁场下, $H \perp c$ 和 $H // c$ 方向的磁化率随温度变化 $\chi(T)$, 插图显示 $H // c$ 方向的 $\chi(T)$, 标出 T_1 处的磁相变; (b) 磁化率倒数 $1/(\chi - \chi_0)$ 与温度的依赖关系及居里-外斯拟合结果; (c) 2 K 下 $H \perp c$ 和 $H // c$ 方向的等温磁化曲线 $M(H)$, 插图突出 $H \perp c$ 方向低场的亚稳态磁相变; (d) 零场下比热 C_p/T , 显示一个异常与磁化率中的 T_1 相变对应

Fig. 5. Magnetic properties and specific heat of $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$: (a) Magnetic susceptibility $\chi(T)$ under 1000 Oe along $H \perp c$ and $H // c$, the inset shows $\chi(T)$ for $H // c$ and highlights the magnetic transition at T_1 ; (b) inverse susceptibility $1/(\chi - \chi_0)$ as a function of temperature and Curie-Weiss fitting results; (c) isothermal magnetization $M(H)$ at 2 K along $H \perp c$ and $H // c$, the inset emphasizes the low-field metamagnetic transition along $H \perp c$; (d) Zero-field specific heat C_p/T , showing an anomaly corresponding to the transition at T_1 in $\chi(T)$.

为较大负值, 表明面外以反铁磁相互作用为主. 这种显著的各向异性反映了 Tb^{3+} 局域磁矩在晶体场作用下的方向依赖性, 以及面内与面外交换作用强度的差异.

图 5(c) 所示的 2 K 等温磁化曲线进一步证实了 $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的强易面磁各向异性: 在相同外磁场下, 面内方向的磁化强度明显高于面外方向. $H // c$ 方向的磁化强度随外场的增大近似线性地上升, 在 14 T 时仅达到 $1.02 \mu_B / \text{Tb}^{3+}$. 而 $H \perp c$ 方向的磁化曲线则表现出丰富的磁场响应 (见图 5(c) 插图): 磁化强度在低场区迅速上升, 并在 $H_{ab1} = 0.40$ T 和 $H_{ab2} = 2.00$ T 处出现两个连续的亚稳态磁相变. 此后, 磁化曲线斜率在 2.39 T (对应 $6.27 \mu_B / \text{Tb}^{3+}$) 处明显变缓, 随后随外场的增大缓慢增加, 至 14 T 时达到 $7.45 \mu_B / \text{Tb}^{3+}$, 仍低于 Tb^{3+} 的理论饱和磁化强度 $M_{\text{sat}} = 9 \mu_B / \text{Tb}^{3+}$. 该偏差可归因于晶体场效应导致 Tb^{3+} 基态磁矩小于自由离子理论

值, 或者需要更高磁场才能完全饱和.

零磁场下 C_p/T 随温度的变化关系如图 5(d) 所示. 随着温度降低, 比热在 $T_1 = 8.83$ K 处呈现明显异常, 与磁化率观测到的磁相变温度一致, 确认了该反铁磁相变的体相本质. 在 T_1 以下, C_p/T 平滑下降, 直至 2 K 未观察到其他热力学相变的证据. 面外方向的磁化率在 3.2 K 附近出现的微弱异常可能并非源于本征磁相变, 需要进一步的实验予以验证.

3.4 $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$

图 6(a) 所示为 $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 在外加磁场 $H = 1000$ Oe 条件下的磁化率随温度的变化, 可以看到 $H \perp c$ 方向的磁化率始终高于 $H // c$ 方向, 表明 ab 面为易磁化面. 随着温度降低, 两个方向的磁化率逐渐增大, 并在 $T_1 = 8.07$ K 处出现明显的峰值, 标志着反铁磁有序的开始. 在 100—300 K 的高温

区内, 对 $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的磁化率数据进行居里-外斯拟合, 结果如图 6(b) 所示. 拟合得到两个方向的有效磁矩分别为 $\mu_{\text{eff}}^\perp = 10.60(1) \mu_{\text{B}}/\text{Dy}^{3+}$ 以及 $\mu_{\text{eff}}^\parallel = 10.13(3) \mu_{\text{B}}/\text{Dy}^{3+}$, 与 Dy^{3+} 自由离子理论值 $10.65 \mu_{\text{B}}/\text{Dy}^{3+}$ 接近. 居里-外斯温度表现出明显各向异性: 面内方向 $\theta_{\text{CW}}^\perp = 1.20 \text{ K}$ 为正值, 表明面内近邻 Dy^{3+} 离子之间存在弱铁磁交换作用; 而面外方向 $\theta_{\text{CW}}^\parallel = -30.37 \text{ K}$ 为负值, 说明面外方向以反铁磁关联为主导.

2 K 下的等温磁化曲线揭示了 $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 复杂的磁场依赖行为, 如图 6(c) 所示. 在高场区域, 面内方向的磁化强度大于面外方向, 结合磁化率及居里-外斯拟合结果, $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 表现出 XXZ 型各向异性特征. 低场下的放大图见图 6(c) 插图. 对于 $H \perp c$ 方向, 磁化强度在低场区逐渐增加, 在

$H_{ab1} = 0.65 \text{ T}$ 和 $H_{ab2} = 1.25 \text{ T}$ 处出现两个连续的亚稳磁相变后, 于 1.96 T 达到 $6.78 \mu_{\text{B}}$ 后逐渐趋于饱和; 而对于 $H \parallel c$ 方向, 相变发生在 $H_{c1} = 0.62 \text{ T}$ 和 $H_{c2} = 3.96 \text{ T}$ 处, 在 1.18 T 达到 $3.83 \mu_{\text{B}}/\text{Dy}^{3+}$ 后逐渐趋于饱和. 在 14 T 外加磁场下, 面内和面外方向的磁化强度分别达到 $7.17 \mu_{\text{B}}/\text{Dy}^{3+}$ 和 $5.34 \mu_{\text{B}}/\text{Dy}^{3+}$, 均低于 Dy^{3+} 的理论饱和磁化强度 $M_{\text{sat}} = 10 \mu_{\text{B}}/\text{Dy}^{3+}$, 这可能表明在更高磁场下存在场诱导的亚稳态. 需要注意的是, 本研究中观察到的亚稳磁相变行为与文献 [41] 报道基本一致, 仅临界场略有差异, 可能是临界场识别方法不同造成的.

图 6(d) 展示了零磁场下 $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的比热与温度的比值 C_p/T 随温度的变化关系. 随着温度降低, C_p/T 在 $T_1 = 8.07 \text{ K}$ 处出现明显的异常, 印证了磁化率所观测到的磁相变. 值得注意的是, 文献 [41]

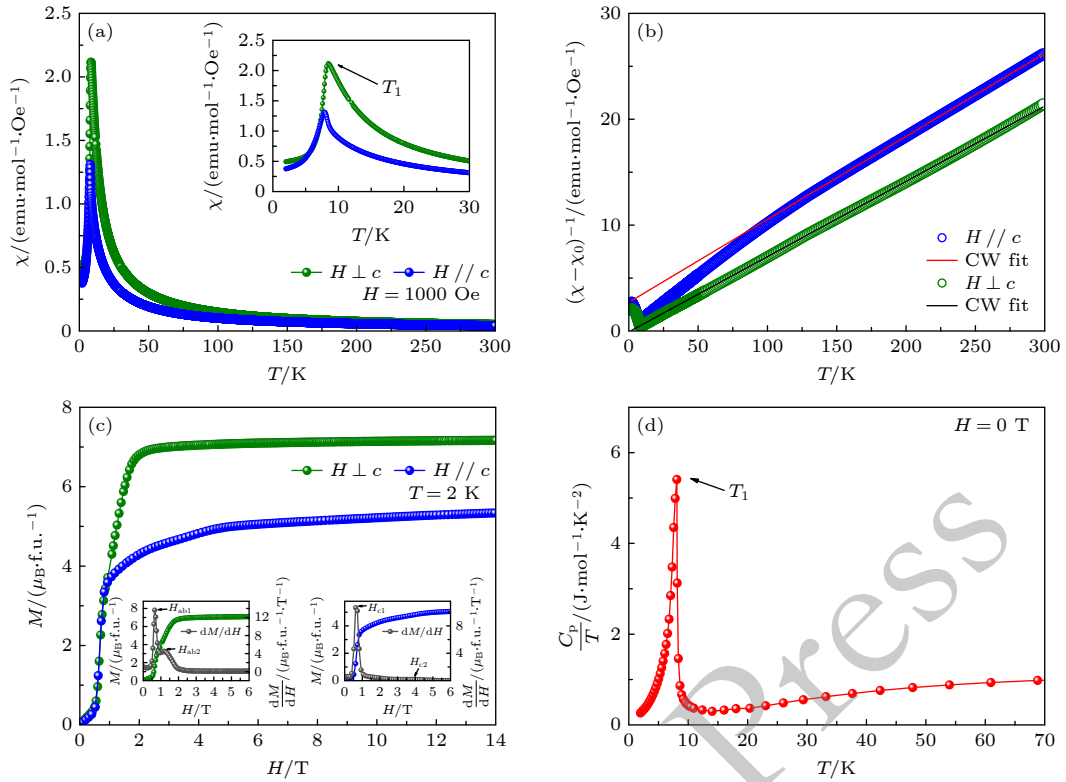


图 6 $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的磁性和比热 (a) 在 1000 Oe 外磁场下, $H \perp c$ 和 $H \parallel c$ 方向的磁化率随温度变化 $\chi(T)$, 插图显示低温下两个方向在 T_1 处的磁相变; (b) 磁化率倒数 $1/(\chi - \chi_0)$ 与温度的依赖关系及居里-外斯拟合结果; (c) 2 K 下 $H \perp c$ 和 $H \parallel c$ 方向的等温磁化曲线 $M(H)$, 插图展示沿 ab 面在 H_{ab1} 和 H_{ab2} 处及沿 c 轴在 H_{c1} 和 H_{c2} 处发生的亚稳态磁相变; (d) 零场下比热 C_p/T , 显示一个异常与磁化率中的 T_1 相变对应

Fig. 6. Magnetic properties and specific heat of $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$: (a) Temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ under an external field of 1000 Oe along $H \perp c$ and $H \parallel c$, the inset shows the low-temperature magnetic transition at T_1 along both directions; (b) inverse susceptibility $1/(\chi - \chi_0)$ as a function of temperature and the Curie-Weiss fitting results; (c) isothermal magnetization $M(H)$ at 2 K along $H \perp c$ and $H \parallel c$, the inset shows the metamagnetic transitions along the ab plane at H_{ab1} and H_{ab2} and along the c axis at H_{c1} and H_{c2} ; (d) zero-field specific heat C_p/T , showing an anomaly corresponding to the transition at T_1 in $\chi(T)$.

中面外磁化率的磁相变并不明显, 而文中面外方向的磁化率在 T_1 附近呈现出明显的峰. 这些差异可能源于样品生长条件的不同: 本文采用 Dy:Ni = 1:1 的生长比例, 而文献 [41] 中为 3:1. 由生长条件导致的磁性不同还需要进一步的实验研究.

3.5 HoNiAl₄Ge₂

HoNiAl₄Ge₂ 在外加磁场 $H = 1000$ Oe 条件下的磁化率随温度的变化如图 7(a) 所示. 在 2—300 K 温区内, $H \perp c$ 方向的磁化率始终高于 $H // c$ 方向, 表明 ab 面为易磁化面. HoNiAl₄Ge₂ 中 Ho³⁺ 的 4f 电子组态为 4f¹⁰, 轨道角动量 $L = 6$, 非零的轨道角动量使其磁性对晶体场环境敏感, 从而表现出显著的磁各向异性. 值得注意的是, 两个方向的磁有序温度存在明显差异: $H \perp c$ 方向在

$T_1 = 5.83$ K 处呈现一个清晰的峰, 而 $H // c$ 方向则在较低温度 $T_2 = 4.29$ K 处表现出磁有序转变. 这两个相变行为在比热数据中进一步得到证实, 如图 7(d) 所示. 与之相比, 同体系中的 HoPdAl₄Ge₂ 展现出显著不同的磁行为 [42]. 后者在更高的温度 $T_N = 10.5$ K 和 $T_1 = 5.5$ K 处发生两次磁相变, 其低温磁演化更为复杂, 呈现出高阶调制的磁结构及奇特的方波化过程. 这种差异表明, 即使对于相同的磁性离子 Ho³⁺, 过渡金属元素的改变也会对 RKKY 相互作用及最终的磁基态产生显著调制.

对 HoNiAl₄Ge₂ 高温区域的磁化率数据进行居里-外斯拟合, 结果如图 7(b) 所示. 在 100—300 K 温区内的居里-外斯拟合得到两个方向的有效磁矩分别为 $\mu_{\text{eff}}^{\perp} = 10.63(2) \mu_B / \text{Ho}^{3+}$ 和 $\mu_{\text{eff}}^{\parallel} = 10.12(5) \mu_B / \text{Ho}^{3+}$, 与 Ho³⁺ 的理论值 $10.60 \mu_B / \text{Ho}^{3+}$ 基本吻合. 居里-外斯温度表现出明显的差异: 面内

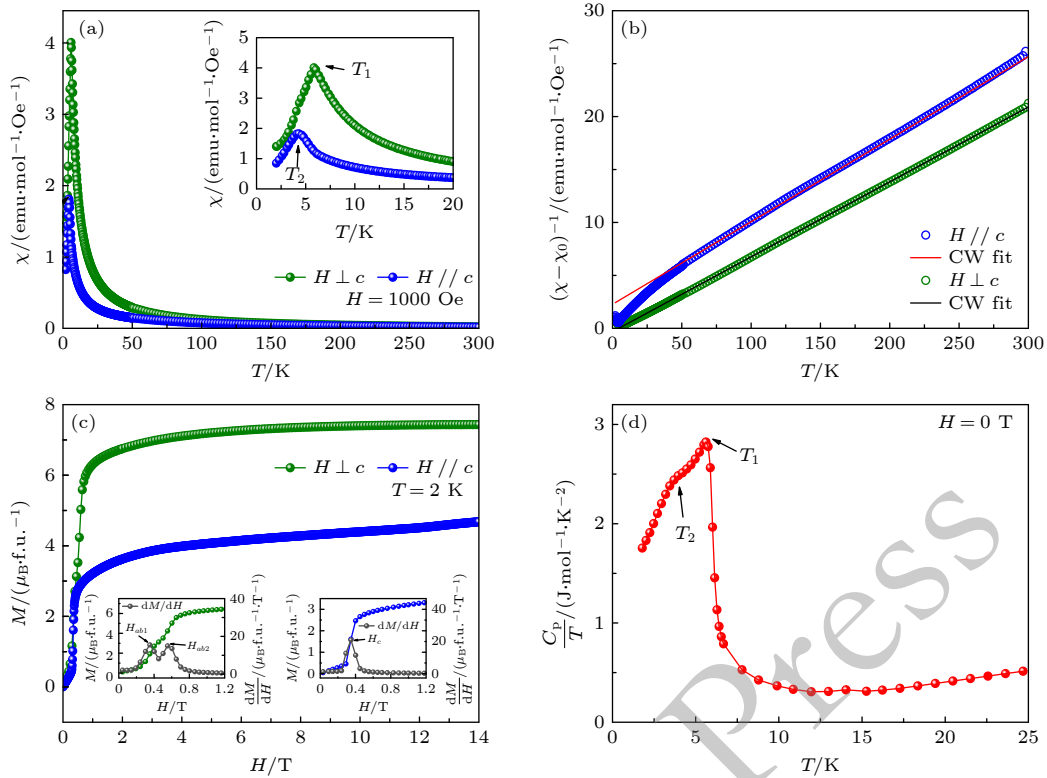


图 7 HoNiAl₄Ge₂ 的磁性和比热 (a) 在 1000 Oe 外磁场下, $H \perp c$ 和 $H // c$ 方向的磁化率随温度变化 $\chi(T)$, 插图显示低温下两个方向分别在 T_1 和 T_2 处的磁相变; (b) 磁化率倒数 $1/(\chi - \chi_0)$ 与温度的依赖关系及居里-外斯拟合结果; (c) 2 K 下 $H \perp c$ 和 $H // c$ 方向的等温磁化曲线 $M(H)$, 插图展示沿 ab 面在 H_{ab1} 和 H_{ab2} 处及沿 c 轴在 H_c 处发生的亚稳态磁相变; (d) 零场下比热 C_p/T , 显示两个异常分别与磁化率中的 T_1 和 T_2 相变对应

Fig. 7. Magnetic properties and specific heat of HoNiAl₄Ge₂: (a) Magnetic susceptibility $\chi(T)$ under an external field of 1000 Oe along $H \perp c$ and $H // c$, the inset shows the low-temperature magnetic transitions at T_1 and T_2 along $H \perp c$ and $H // c$, respectively; (b) inverse susceptibility $1/(\chi - \chi_0)$ as a function of temperature and the Curie-Weiss fitting results; (c) isothermal magnetization $M(H)$ at 2 K along $H \perp c$ and $H // c$, the inset shows the metamagnetic transitions along the ab plane at H_{ab1} and H_{ab2} and along the c axis at H_c ; (d) zero-field specific heat C_p/T , showing two anomalies corresponding to the transitions at T_1 and T_2 in $\chi(T)$.

方向 $\theta_{\text{CW}}^{\perp} = 4.59(36)$ K 为正, 表明 ab 面内以铁磁交换相互作用占主导; 面外方向 $\theta_{\text{CW}}^{\parallel} = -29.1(11)$ K 为负, 说明沿 c 轴存在较强反铁磁关联. 这种竞争性的磁相互作用与 $\text{HoNiAl}_4\text{Ge}_2$ 面内和面外磁有序温度的差异相对应.

$\text{HoNiAl}_4\text{Ge}_2$ 在 2 K 下的等温磁化曲线展现出丰富的磁场诱导亚稳态磁行为, 如图 7(c) 所示. 与 $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 类似, 高场区域面内方向的磁化强度始终大于面外方向, 表现出 XXZ 型各向异性. 低场区的等温磁化曲线放大见图 7(c) 插图. 对于 $H \perp c$ 方向, 磁化强度在低场区逐渐增加, 并在 $H_{ab1} = 0.35$ T 和 $H_{ab2} = 0.55$ T 处出现两个连续的亚稳态磁相变, 后于 0.91 T 达到 $6.21 \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$ 后逐渐趋于饱和. 随着外磁场继续增大, 磁化强度进一步上升, 在 14 T 时达到 $7.43 \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$. 对于 $H \parallel c$ 方向, 磁化强度在 $H_c = 0.34$ T 处发生一次亚稳态磁相变, 随后在 0.40 T ($2.70 \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$) 以上出现微弱的平台, 并在 14 T 时达到 $4.67 \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$. 两个方向在 14 T 下的磁化强度均明显低于 Ho^{3+} 的理论饱和磁化强度 $M_{\text{sat}} = 10 \mu_{\text{B}}/\text{Ho}^{3+}$. 这一方面反映了晶体场效应对 Ho^{3+} 基态磁矩的调制作用, 另一方面也表明在 14 T 磁场范围内体系尚未进入完全极化状态, 可能需要更高磁场才能实现完全饱和, 或存在场诱导磁相.

3.6 $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$

Er^{3+} 的 4f 电子组态为 $4f^{11}$, 非零轨道角动量 $L = 6$ 使晶体场对单离子磁各向异性产生显著影响. $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ 在外加磁场 $H = 1000$ Oe 条件下的磁化率随温度变化如图 8(a) 所示. 两个方向的磁化率在高温区基本重合, 随着温度降低至 70 K 以下两者逐渐分离, 面外方向的磁化率开始显著高于面内分量, 且二者的差异随着温度的降低持续增大, 至 2 K 时面外磁化率已达面内值的 100 倍, 显示出该材料强烈的易轴各向异性, 这一点与该系列的其他成员截然不同. 对于 $H \perp c$ 方向 (见图 8(a) 插图), 磁化率在约 30 K 附近出现一个宽峰, 这与 $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 中 $H \parallel c$ 方向观测到的宽峰类似, 源于晶体场效应的影响. 随后, 磁化率在 5 K 附近再次出现上升趋势, 可能预示磁有序的开始. 对于 $H \parallel c$ 方向, 磁化率在温度降至 2 K 都未出现磁有序. 比热测量显示, C_p/T 在 2 K 以上未观测到明显的异

常, 随着温度降低, C_p/T 持续减小, 在约 5 K 附近达到最小值, 随后至测试最低温 2 K 开始呈现上升趋势, 与面内磁化率在 5 K 附近的上升行为一致, 两者共同提示该体系在更低温区可能存在磁有序转变, 需开展极低温测量以确认其基态性质.

对 $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ 高温区域的磁化率数据进行居里-外斯拟合, 结果如图 8(b) 所示. 考虑到晶体场效应的显著影响, 拟合温区限制在 150—300 K. 居里-外斯拟合得到两个方向的有效磁矩分别为 $\mu_{\text{eff}}^{\perp} = 9.52(6) \mu_{\text{B}}/\text{Er}^{3+}$ 和 $\mu_{\text{eff}}^{\parallel} = 9.38(3) \mu_{\text{B}}/\text{Er}^{3+}$, 与 Er^{3+} 自由离子理论值 $9.58 \mu_{\text{B}}/\text{Er}^{3+}$ 吻合. 居里-外斯温度反映出易轴各向异性特征: 面内方向 $\theta_{\text{CW}}^{\perp} = -31.1(13)$ K 为较大的负值, 说明 ab 面内以反铁磁交换相互作用为主导; 面外方向 $\theta_{\text{CW}}^{\parallel} = 16.18(45)$ K 为正值, 表明沿 c 轴存在铁磁交换相互作用.

2 K 下的等温磁化曲线 (图 8(c)) 进一步显示了 $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的强烈易轴各向异性. $H \parallel c$ 方向的磁化强度在低场区急剧上升, 随后在 1.13 T 之后逐渐趋于饱和, 在 14 T 时达到 $8.35 \mu_{\text{B}}/\text{Er}^{3+}$, 接近理论饱和磁化强度 $M_{\text{sat}} = 9 \mu_{\text{B}}/\text{Er}^{3+}$. 高场区域观察到明显的磁滞回线 (见图 8(c) 下插图), 暗示着沿易轴方向发生了磁场诱导的亚稳磁相的形成. 相比之下, $H \perp c$ 方向的磁化强度在低场下随外场增大近似线性缓慢增加, 在 8.13 T 后迅速上升, 同时伴随着明显的磁滞回线和磁化平台 (见图 8(c) 上插图), 当磁场进一步升至 9.85 T 后磁化强度缓慢趋于饱和, 并最终在 14 T 时达到 $6.75 \mu_{\text{B}}/\text{Er}^{3+}$, 远低于理论饱和值. 最终两个方向的磁化强度在 14 T 时均未达到完全饱和, 表明晶体场效应对磁矩有明显调制.

3.7 相变温度与稀土离子半径的关系

表 3 汇总了 $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ 系列单晶的相变温度及居里-外斯拟合参数. 所有化合物在 $H \perp c$ 和 $H \parallel c$ 方向拟合得到的有效磁矩均与 Ln^{3+} 自由离子理论有效磁矩值高度吻合, 证实该体系的磁性源于高度局域化的 4f 电子. 随稀土元素变化, 磁各向异性呈明显差异: $\text{GdNiAl}_4\text{Ge}_2$ 接近各向同性, $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 表现为强易面各向异性, $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 和 $\text{HoNiAl}_4\text{Ge}_2$ 呈现 XXZ 型各向异性, 而 $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ 则为易轴各向异性. 这一变化与外斯温度显著的方向依赖性共同反映了单离子晶体场效应对磁各向异性的重要影响.

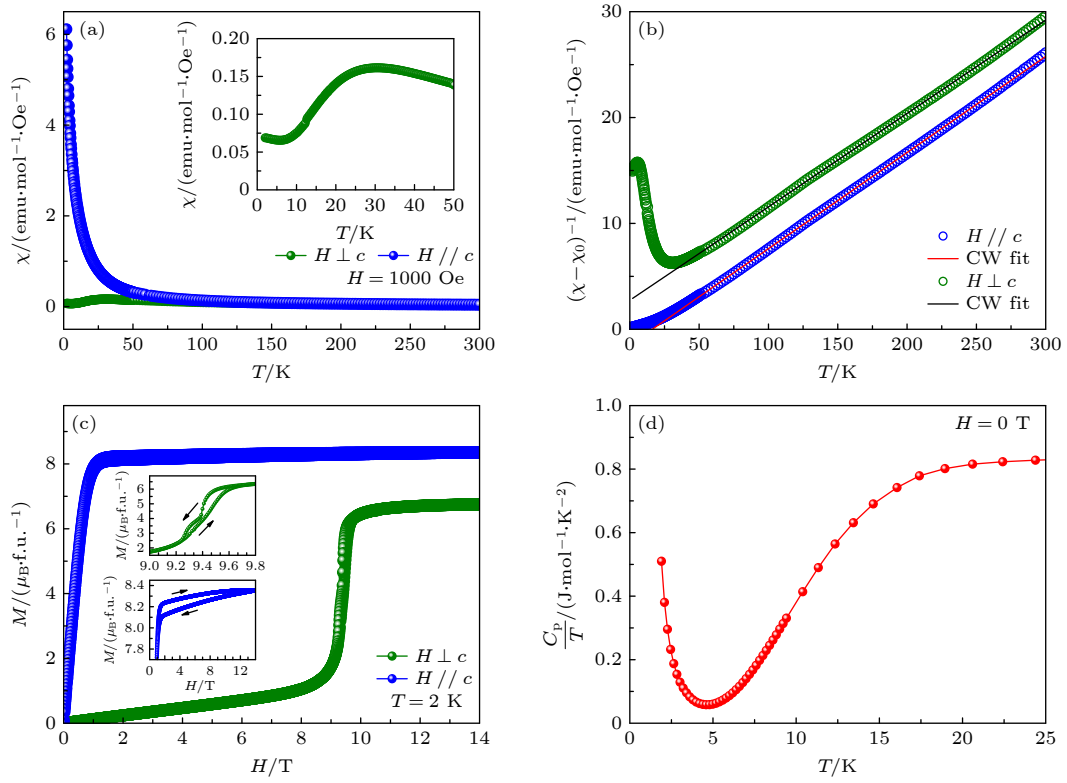


图 8 $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ 的磁性和比热 (a) 在 1000 Oe 外磁场下, $H \perp c$ 和 $H \parallel c$ 方向的磁化率随温度变化 $\chi(T)$, 插图显示低温下 $H \perp c$ 方向的 $\chi(T)$; (b) 磁化率倒数 $1/(\chi - \chi_0)$ 与温度的依赖关系及居里-外斯拟合结果; (c) 2 K 下 $H \perp c$ 和 $H \parallel c$ 方向的等温磁化曲线 $M(H)$, 插图展示了 $H \perp c$ 方向的亚稳态磁相变和 $H \parallel c$ 方向的高场磁滞回线; (d) 零场下比热 C_p/T 随温度的依赖关系

Fig. 8. Magnetic properties and specific heat of $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$: (a) Temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ under an external field of 1000 Oe along $H \perp c$ and $H \parallel c$, the inset shows $\chi(T)$ for $H \perp c$ at low temperatures; (b) inverse susceptibility $1/(\chi - \chi_0)$ as a function of temperature and the Curie-Weiss fitting results; (c) isothermal magnetization $M(H)$ at 2 K along $H \perp c$ and $H \parallel c$, the insets show the metamagnetic transition along $H \perp c$ and the high-field hysteresis loop along $H \parallel c$; (d) zero-field specific heat C_p/T as a function of temperature.

表 3 $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ 单晶样品的相变温度及居里-外斯拟合结果. 分别给出垂直和平行于 c 轴方向拟合磁化率得到的居里常数 C ($\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$), 外斯温度 θ_{CW} 和有效磁矩 μ_{eff} , 括号内为拟合不确定度. 2 K 下磁各向异性类型标注为: EP (易面)、EA (易轴)、XXZ (XXZ 型) 和 ISO (近各向同性). 对于 Er, 磁相变温度可能低于 2 K

Table 3. Magnetic transition temperatures and Curie-Weiss fit parameters of $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ single crystals. The Curie constants C ($\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$), Weiss temperatures θ_{CW} , and effective moments μ_{eff} obtained from fits to the magnetic susceptibility with fields applied perpendicular and parallel to the c -axis are listed, with uncertainties in parentheses. Magnetic anisotropy types at 2 K are denoted as EP (easy-plane), EA (easy-axis), XXZ (XXZ-type), and ISO (nearly isotropic). For Er, the magnetic ordering temperature is likely below 2 K.

Ln	$T_{\text{trans}}/\text{K}$	$H \perp c$			$H \parallel c$			Anisotropy
		$C/(\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1})$	$\theta_{\text{CW}}^\perp/\text{K}$	$\mu_{\text{eff}}^\perp/\mu_B$	$C/(\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1})$	$\theta_{\text{CW}}^\parallel/\text{K}$	$\mu_{\text{eff}}^\parallel/\mu_B$	
Gd	15.35, 8.77	7.98(4)	-0.86(43)	7.99(2)	7.70(6)	-4.03(62)	7.86(3)	ISO
Tb	8.83	12.00(15)	20.6(15)	9.80(6)	13.00(92)	-136(13)	10.21(36)	EP
Dy	8.07	14.05(3)	1.20(15)	10.60(1)	12.80(8)	-30.37(76)	10.13(3)	XXZ
Ho	5.83, 4.29	14.10(5)	4.59(36)	10.63(2)	12.80(13)	-29.1(11)	10.12(5)	XXZ
Er	—	11.33(14)	-31.1(13)	9.52(6)	11.00(7)	16.18(45)	9.38(3)	EA

为了分析磁交换相互作用的演化规律, 总结了 $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ 中磁相变温度与稀土离子半径之间的关系, 如图 9 所示, 其中三价稀土离子半径采用 Shannon 有效离子半径 [44]. 从 Gd 到 Ho, 磁相变温

度随稀土离子半径减小而单调降低, Er 的磁有序温度可能低于 2 K, 整体变化趋势与稀土绝缘体氧化物中常见的行为相反: 在绝缘体中, 离子间距减小通常会增强磁交换作用, 从而提高磁有序温度.

从图中还可以看出, 整体变化趋势与 de Gennes 因子随稀土离子半径变化的趋势基本一致, 表明在金属性的 $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ 体系中, 以导电电子为媒介的 RKKY 相互作用在磁有序行为中起主导作用. RKKY 交换作用的大小和符号依赖于稀土离子间距的振荡函数 $F(2k_F R_{ij})$, 其中 R_{ij} 为磁性离子间距. 因此, 即使稀土离子半径发生了微小的变化, 也会显著影响交换作用强度. 此外, 由导电电子传导的 RKKY 相互作用是一种长程交换作用, 它会在最近邻交换的基础上, 进一步引入次近邻、第三近邻等更远距离的交换作用. 这会在一定程度上削弱三角晶格中最近邻间的几何阻挫效应, 使得该系列化合物比常规阻挫磁体表现出相对较高的磁相变温度. 同时, 几何阻挫和晶体场效应同样对磁有序有重要贡献, 这些因素的协同竞争导致该系列化合物呈现出复杂的磁性基态. 未来的中子散射研究将有助于厘清该系列化合物中几何阻挫、RKKY 相互作用和晶体场效应在磁行为中的具体作用机制.

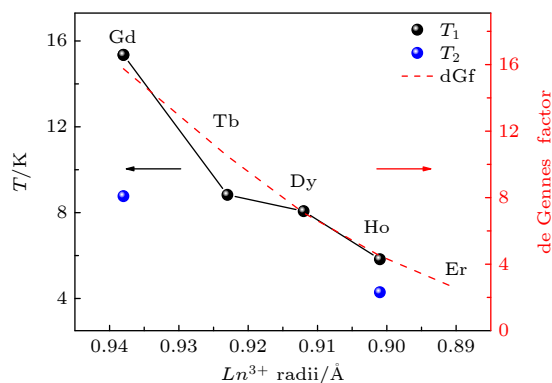


图9 $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) 的相变温度与 de Gennes 因子对比. 相变温度由比热异常和磁化率峰位确定, 实线连接首个相变温度以引导视线, 第二相变温度以蓝色标出, 红色虚线表示稀土离子的 de Gennes 值. 对于 Er, 在 2 K 以上未观测到磁相变, 其磁有序可能发生在更低温区. Fig. 9. Comparison of the transition temperatures and de Gennes factors for $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$). Transition temperatures are determined from specific heat anomalies and peaks in the magnetic susceptibility. The solid line connects the first transition to guide the eye, the second transition is marked in blue, and the red dashed line indicates the de Gennes values of the rare-earth ions. For Er, no magnetic transition is observed above 2 K, suggesting that magnetic ordering may occur below 2 K.

的单晶生长、晶体结构及磁性. 采用 Al-Ge 自助熔剂法成功生长出高质量 $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ 单晶. X 射线衍射分析确认所有化合物均结晶于中心对称的三角晶格结构 (空间群 $R\bar{3}m$), 稀土离子沿 c 轴层状堆叠, 在 ab 面内形成了具有几何阻挫特征的等边三角形网格. 磁化率与比热测量系统揭示了该系列化合物随稀土元素变化的磁性演化规律. $\text{GdNiAl}_4\text{Ge}_2$ 和 $\text{HoNiAl}_4\text{Ge}_2$ 在低温下均出现两个磁相变, 相变温度分别为 $T_1 = 15.35$ K, $T_2 = 8.77$ K 和 $T_1 = 5.83$ K, $T_2 = 4.29$ K; 而 $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$, $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 则仅经历一个磁相变, 相变温度分别为 $T_1 = 8.83$ K 和 $T_1 = 8.07$ K. $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ 在 2 K 以上未观测到磁相变. 从 Gd 到 Ho, 磁有序温度随稀土离子半径减小而单调递减, Er 的磁有序温度可能低于 2 K, 整体变化趋势与 de Gennes 因子的变化趋势基本一致, 表明 RKKY 交换作用在磁相互作用中占主导地位. 此外, $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 和 $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ 分别在 85 和 30 K 附近观察到晶体场诱导的宽峰, 进一步证实了晶体场效应对磁各向异性的显著调制. 等温磁化曲线进一步揭示了丰富的磁各向异性行为: $\text{GdNiAl}_4\text{Ge}_2$ 接近各向同性, 在低场 $H = 0.42$ T 附近观察到轻微磁滞; $\text{TbNiAl}_4\text{Ge}_2$ 为强易面各向异性, 面内方向在 $H_{ab1} = 0.40$ T 和 $H_{ab2} = 2.00$ T 处出现两次连续的亚稳态磁相变; $\text{DyNiAl}_4\text{Ge}_2$ 呈现 XXZ 型各向异性, 面内方向在 $H_{ab1} = 0.65$ T 和 $H_{ab2} = 1.25$ T 处、面外方向在 $H_{c1} = 0.62$ T 和 $H_{c2} = 3.96$ T 处出现亚稳态磁相变; $\text{HoNiAl}_4\text{Ge}_2$ 同样呈现 XXZ 型各向异性, 面内方向在 $H_{ab1} = 0.35$ T 和 $H_{ab2} = 0.55$ T 处、面外方向在 $H_c = 0.34$ T 处出现亚稳态磁相变; $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ 则为易轴各向异性, 面内方向在 $H = 9.25$ T 处出现磁场诱导磁转变, 面外方向在高场下观察到与自旋重排相关的反常磁转变. 上述结果系统揭示了几何阻挫、RKKY 相互作用与晶体场效应之间的内在关联, 为深入理解金属三角晶格体系中的复杂磁现象提供了坚实的实验基础.

感谢中国散裂中子源提供的实验支持, 感谢松山湖材料实验室提供的劳埃衍射和单晶切割设备支持.

4 结 论

本文系统研究了稀土基三角阻挫金属间化合物 $\text{LnNiAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) 系列

数据可用性说明

本论文的关联数据可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.34302> 中访问获取.

参考文献

- [1] Anderson P W 1973 *Mater. Res. Bull.* **8** 153
- [2] Ramirez A P 1994 *Annu. Rev. Mater. Res.* **24** 453
- [3] Lee S H, Broholm C, Ratcliff W, Gasparovic G, Huang Q, Kim T H, Cheong S W 2002 *Nature* **418** 856
- [4] Moessner R, Ramirez A P 2006 *Phys. Today* **59** 24
- [5] Balents L 2010 *Nature* **464** 199
- [6] Zhong R D, Guo S, Xu G Y, Xu Z J, Cava R J 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116** 14505
- [7] Li N, Huang Q, Yue X Y, Chu W J, Chen Q, Choi E S, Zhao X, Zhou H D, Sun X F 2020 *Nat. Commun.* **11** 4216
- [8] Sheng J M, Wang L, Candini A, Jiang W R, Huang L L, Xi B, Zhao J Z, Ge H, Zhao N, Fu Y, Ren J, Yang J, Miao P, Tong X, Yu D P, Wang S M, Liu Q H, Kofu M, Mole R, Biasiol G, Yu D H, Zaliznyak I A, Mei J W, Wu L S 2022 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **119** e2211193119
- [9] Xiang J S, Zhang C D, Gao Y, Schmidt W, Schmalzl K, Wang C W, Li B, Xi N, Liu X Y, Jin H, Li G, Shen J, Chen Z Y, Qi Y, Wan Y, Jin W T, Li W, Sun P J, Su G 2024 *Nature* **625** 270
- [10] Nakatsuji S, Nambu Y, Tonomura H, Sakai O, Jonas S, Broholm C, Tsunetsugu H, Qiu Y M, Maeno Y 2005 *Science* **309** 1697
- [11] Nakatsuji S, Nambu Y, Onuma K, Jonas S, Broholm C, Maeno Y 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 145232
- [12] Nakatsuji S, Nambu Y, Onoda S 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 011003
- [13] Stock C, Jonas S, Broholm C, Nakatsuji S, Nambu Y, Onuma K, Maeno Y, Chung J H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 037402
- [14] Victorin J, Razpopov A, Higo T, Dziobek-Garrett R, Kempa T J, Nakatsuji S, Valentí R, Drichko N 2024 *Sci. Rep.* **14** 28040
- [15] Li Y S, Liao H J, Zhang Z, Li S Y, Jin F, Ling L S, Zhang L, Zou Y M, Pi L, Yang Z R, Wang J F, Wu Z H, Zhang Q M 2015 *Sci. Rep.* **5** 16419
- [16] Paddison J A M, Daum M, Dun Z L, Ehlers G, Liu Y H, Stone M B, Zhou H D, Mourigal M 2017 *Nat. Phys.* **13** 117
- [17] Liu W W, Zhang Z, Ji J T, Liu Y X, Li J S, Wang X Q, Lei H C, Chen G, Zhang Q M 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 117501
- [18] Bordelon M M, Kenney E, Liu C X, Hogan T, Posthuma L, Kavand M, Lyu Y Q, Sherwin M, Butch N P, Brown C, Graf M J, Balents L, Wilson S D 2019 *Nat. Phys.* **15** 1058
- [19] Ranjith K M, Dmytriieva D, Khim S, Sichelschmidt J, Luther S, Ehlers D, Yasuoka H, Wosnitza J, Tsirlin A A, Kühne H, Baenitz M 2019 *Phys. Rev. B* **99** 180401
- [20] Bordelon M M, Liu C X, Posthuma L, Sarte P M, Butch N P, Pajewski D M, Banerjee A, Balents L, Wilson S D 2020 *Phys. Rev. B* **101** 224427
- [21] Dönni A, Ehlers G, Maletta H, Fischer P, Kitazawa H, Zolliker M 1996 *J. Phys. Condens. Matter* **8** 11213
- [22] Gignoux D, Schmitt D 2001 *J. Alloy. Compd.* **326** 143
- [23] Sengupta K, Forthaus M K, Kubo H, Katoh K, Umeo K, Takabatake T, Abd-Elmeguid M M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 125129
- [24] Kurumaji T, Nakajima T, Hirschberger M, Kikkawa A, Yamasaki Y, Sagayama H, Nakao H, Taguchi Y, Arima T H, Tokura Y 2019 *Science* **365** 914
- [25] Khanh N D, Nakajima T, Yu X Z, Gao S, Shibata K, Hirschberger M, Yamasaki Y, Sagayama H, Nakao H, Peng L C, Nakajima K, Takagi R, Arima T H, Tokura Y, Seki S 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 444
- [26] Zhang Y K, Na Y Z, Liu X Y, Xiang J S, Chen F Y, Li H F, Sun P J, Zhou S Q, Zhang X F, Li L W 2026 *Nat. Commun.* **17** 1554
- [27] Song F Y, Liu X Y, Dong C, Zhou J, Shi X L, Han Y Y, Ling L S, Ren H F, Yuan S L, Wang S, Xiang J S, Sun P J, Tian Z M 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 120706
- [28] Na Y Z, Hao W X, Zhao X Y, Xie Y, Zhang Y K 2025 *Ceram. Int.* **51** 31140
- [29] Zhang Y K, Hao W X, Lin J L, Li H F, Li L W 2024 *Acta Mater.* **272** 119946
- [30] Gao F, Sheng J M, Ren W J, Zhang Q, Luo X H, Qi J, Cong M R, Li B, Wu L S, Zhang Z D 2022 *Phys. Rev. B* **106** 134426
- [31] Shu M F, Xu X T, Xi N, He M, Xiang J S, Qu G X, Khalyavin D, Manuel P, Nakamura J G, Jiao J L, Liu Y L, Wu G L, Guo K Z, Zhao H T, Xu W, Duan Q C, Zhong R D, Wang X Q, Han Y Y, Ling L S, Sun X F, Song D S, Gao Y, Wang Z T, Chen X, Qian T, Jia S, Du H F, Su G, Li W, Ma J, Qu Z 2026 *Nature* **651** 61
- [32] Zhang S, Aryal N, Huang K, Chen K W, Lai Y, Graf D, Besara T, Siegrist T, Manousakis E, Baumbach R E 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 044404
- [33] Shin S H, Rosa P F S, Ronning F, Thompson J D, Scott B L, Lee S Y, Jang H, Jung S G, Yun E B, Lee H Y, Bauer E D, Park T S 2018 *J. Alloy. Compd.* **738** 550
- [34] Shin S, Pomjakushin V, Keller L, Rosa P F S, Stühr U, Niedermayer C, Sibille R, Toth S, Kim J, Jang H, Son S K, Lee H O, Shang T, Medarde M, Bauer E D, Kenzelmann M, Park T 2020 *Phys. Rev. B* **101** 224421
- [35] Cong M R, Ge H, Zhang L, Ren W J, Zhao N, Li T T, Wang S M, Zhu J L, Mei J W, Zhang Q, Sheng J M, Gao F, Li B, Zhang Z D, Wu L S 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 024423
- [36] Feng K K, Bush C, Oladehin O, Lee M, Baumbach R 2024 *Phys. Rev. B* **109** 014436
- [37] Zhang C C, Wang Y, Zhang F Y, Rong H T, Cai Y Q, Wang L, Ma X M, Guo S, Chen Z J, Wang Y N, Jiang Z C, Yang Y C, Liu Z T, Ye M, Lin J H, Mei J W, Hao Z Y, Xie Z J, Chen C Y 2023 *Chin. Phys. B* **32** 077401
- [38] Feng K K, Cabral J R G, Wei K, Baumbach R 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 124409
- [39] Leahy I A, Feng K K, Dery R, Baumbach R, Lee M 2022 *Phys. Rev. B* **106** 094426
- [40] Feng K K, Leahy I A, Oladehin O, Wei K, Lee M, Baumbach R 2022 *J. Magn. Magn. Mater.* **564** 170006
- [41] Wu H H, Ren W J, Calder S, Zhang Q, Gao F, An M, Li B, Zhang Z D 2025 *Phys. Rev. Mater.* **9** 114402y
- [42] Gao F, Ren W J, Wang C W, Yano S, Calder S, Zhang Q, Wu H H, An M, Jing Y P, Li B, Zhang Z D 2024 *Phys. Rev. B* **109** 134407
- [43] Witt M, Bönnighausen J, Eustermann F, Saviourat A, Scheifers J P, Fokwa B P T, Doerenkamp C, Eckert H, Janka O 2020 *Z. Naturforsch. B* **75** 149
- [44] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751

SPECIAL TOPIC—Quantum magnetism • COVER ARTICLE

Single crystal growth and magnetic phase transitions of rare-earth-based triangular lattice frustrated intermetallic compounds $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$)^{*}

WEI Wenbin¹⁾²⁾³⁾ ZHU Tianyu¹⁾²⁾ SHEN Xudong¹⁾²⁾ KANG Le¹⁾²⁾
 LUO Wanju¹⁾²⁾ FU Zhendong⁴⁾ SU Yixi⁵⁾ SUN Zhijia¹⁾²⁾
 MA Jie^{6)†} FENG Erxi^{1)2)‡} WANG Xiao^{1)2)††}

1) (*Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China*)

2) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

5) (*Jülich Research Center, Jülich Center for Neutron Science (JCNS), Garching D-85747, Germany*)

6) (*School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

(Received 17 March 2026; revised manuscript received 3 April 2026)

Abstract

The interplay of geometric frustration, crystal electric field effects, and Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) exchange interaction can give rise to complex and intriguing magnetic behaviors in rare-earth-based triangular lattice intermetallic compounds. In this work, high-quality single crystals of $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) were successfully grown using the Al-Ge self-flux method, and their crystal structures, magnetic properties, and specific heat were systematically investigated. X-ray diffraction analysis shows that all compounds crystallize in the centrosymmetric rhombohedral structure with space group $R\bar{3}m$, where the rare-earth ions form a two-dimensional triangular lattice within the ab plane. Magnetic susceptibility and specific heat measurements reveal that $GdNiAl_4Ge_2$ undergoes two successive transitions at 15.35 K and 8.77 K, $TbNiAl_4Ge_2$ has a single transition at 8.83 K, $DyNiAl_4Ge_2$ at 8.07 K, $HoNiAl_4Ge_2$ at 5.83 K and 4.29 K, whereas $ErNiAl_4Ge_2$ shows no magnetic order down to 2 K. From Gd to Ho, the magnetic transition temperatures decrease systematically with decreasing rare-earth ionic radius, while for Er the magnetic ordering temperature is likely below 2 K, and the overall trend is in agreement with that of the de Gennes factor, indicating the dominant role of the RKKY exchange interaction in the magnetic behavior. The isothermal magnetization curves measured at 2 K reveal that $GdNiAl_4Ge_2$ is nearly isotropic with a subtle hysteresis loop near 0.42 T, while the other compounds exhibit distinct magnetic anisotropies due to crystal electric field effects: $TbNiAl_4Ge_2$ shows strong easy-plane anisotropy, $DyNiAl_4Ge_2$ and $HoNiAl_4Ge_2$ display complex XXZ-type anisotropy, and $ErNiAl_4Ge_2$ exhibits easy-axis anisotropy. Furthermore, rich field-induced metamagnetic transitions are observed: $TbNiAl_4Ge_2$ shows two transitions in the ab plane at 0.40 T and 2.00 T; $DyNiAl_4Ge_2$ exhibits two transitions in the ab plane at 0.65 T and 1.25 T and two along the c axis at 0.62 T and 3.96 T; $HoNiAl_4Ge_2$ displays two transitions in the ab plane at 0.35 T and 0.55 T and one along the c axis at 0.34 T;

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12375298, 12334008, 12505350).

† Corresponding author. E-mail: jma3@sjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: fengex@ihep.ac.cn

†† Corresponding author. E-mail: xiaowang@ihep.ac.cn

ErNiAl₄Ge₂ shows a single transition in the *ab* plane near 9.25 T and an anomalous high-field feature along the *c* axis likely related to spin reorientation. Additionally, broad CEF-derived peaks appear around 85 K along the *c* axis for TbNiAl₄Ge₂ and around 30 K in the *ab* plane for ErNiAl₄Ge₂. The single-crystal magnetic properties of TbNiAl₄Ge₂, HoNiAl₄Ge₂, and ErNiAl₄Ge₂ are reported here for the first time. This study provides systematic experimental results for further studies to understand the interplay among geometric frustration, RKKY interaction, and crystal electric field effects in metallic triangular lattice systems.

Keywords: single crystal growth, rare-earth compounds, crystal structure, magnetic properties

DOI: [10.7498/aps.75.20260374](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260374)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260374](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260374)

In Press

稀土基三角阻挫金属间化合物 $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$)的单晶生长及磁相变

魏文彬 朱田雨 申旭东 康乐 罗万居 付振东 苏夷希 孙志嘉 马杰 冯尔玺 王霄

Single crystal growth and magnetic phase transitions of rare-earth-based triangular lattice frustrated intermetallic compounds $LnNiAl_4Ge_2$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$)

WEI Wenbin ZHU Tianyu SHEN Xudong KANG Le LUO Wanju FU Zhendong SU Yixi SUN Zhijia MA Jie FENG Erxi WANG Xiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 190703 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260374

CSTR: 32037.14.aps.75.20260374

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260374>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

含重稀土元素的 $(Ln_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})MnO_3$ ($Ln = Dy, Ho, Er$)高熵钙钛矿陶瓷的制备及磁学性能

Preparation and magnetic properties of $(Ln_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})MnO_3$ ($Ln = Dy, Ho, Er$) high-entropy perovskite ceramics containing heavy rare earth elements

物理学报. 2025, 74(13): 138101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250256>

机器学习模型预测稀土化合物的热力学稳定性

Machine learning model predicted thermodynamic stability of rare earth compounds

物理学报. 2025, 74(13): 130201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250362>

熵调控的 Gd_2Co_{17} 金属间化合物的结构与室温磁性能

Structures and room-temperature magnetic properties of entropy-modulated Gd_2Co_{17} based intermetallic compounds

物理学报. 2023, 72(10): 107501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221995>

ZrCuSiAs型锰基化合物 $ThMnSbN$ 中的化学压力效应

Chemical pressure effects in ZrCuSiAs-type manganese-based compound $ThMnSbN$

物理学报. 2022, 71(4): 046103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211706>

三元钯基碲化物的单晶生长和电输运性质

Crystal growth and electronic transport property of ternary Pd-based tellurides

物理学报. 2022, 71(22): 227401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221034>

利用晶体结构工程提升GeSe化合物热电性能的研究

Improving thermoelectric performance of GeSe compound by crystal structure engineering

物理学报. 2022, 71(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211843>