

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$

*Н. В. Мушников*<sup>a,b\*</sup>, *Е. Г. Герасимов*<sup>a,b</sup>, *П. Б. Терентьев*<sup>a,b</sup>, *Л. А. Сташкова*<sup>a</sup>,  
*А. М. Барташевич*<sup>a,b</sup>, *В. С. Гавико*<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук  
620108, Екатеринбург, Россия*

<sup>b</sup> *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина  
620062, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 10 июля 2025 г.,  
после переработки 14 июля 2025 г.  
Принята к публикации 16 июля 2025 г.

С использованием порошковой рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии и магнитных измерений на квазиоднокристаллах исследованы изменения параметров решетки и температур магнитных фазовых переходов в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) со структурой  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Показано, что замещение La на Er приводит к уменьшению объема элементарной ячейки на 13%. С ростом  $x$  происходит переход от ферромагнитного упорядочения к антиферромагнитному. По данным магнитных измерений при  $x \geq 0.4$  обнаружены признаки магнитного перехода между двумя различными антиферромагнитными фазами. Температурная зависимость восприимчивости подчиняется модифицированному закону Кюри–Вейсса. Установлено, что температура Нееля соединений увеличивается с ростом концентрации Er от 317 К при  $x = 0.4$  до 531 К при  $x = 1$ . По полученным данным построена магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ .

DOI: 10.31857/S0044451025100086

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$ , где R — редкоземельный элемент, проявляют разнообразие магнитных структур и магнитных фазовых переходов, при которых наблюдаются большие значения магнитокалорического эффекта [1, 2], магнитосопротивления [3], магнитострикции [4], аномального эффекта Холла [5, 6]. Соединения кристаллизуются в объемно-центрированную тетрагональную структуру типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ), в которой атомы каждого сорта располагаются в отдельных атомных слоях, упакованных вдоль кристаллографической оси [001] (ось  $c$ ) [7]. В этих соединениях атомы Mn, как и редкоземельные атомы с частично заполненной  $4f$ -электронной оболочкой, обладают магнитным моментом. Сильное внутрислойное обменное взаимодействие Mn–Mn обеспечивает высокие значения температур упо-

рядочения подрешетки марганца, как правило, выше комнатной температуры. Редкоземельная подрешетка обычно упорядочивается при значительно более низких температурах. В магнитоупорядоченном состоянии вследствие конкуренции внутрислойных и межслойных обменных взаимодействий Mn–Mn, R–Mn и R–R, а также магнитной анизотропии, могут реализовываться различные магнитные структуры и магнитные фазовые переходы [8–10].

Межслойные обменные взаимодействия Mn–Mn в этих соединениях оказываются чувствительными к расстоянию Mn–Mn внутри слоя,  $d_{\text{Mn–Mn}} = a/\sqrt{2}$ , где  $a$  — параметр решетки. В соединениях с  $d_{\text{Mn–Mn}}$  меньше критического значения  $d_c \approx 2.85\text{--}2.87 \text{ \AA}$  реализуется антиферромагнитное (AFM) межслойное упорядочение магнитных моментов марганца, а при  $d_{\text{Mn–Mn}} > d_c$  — ферромагнитное (FM) [7]. Дополнительно на формирование магнитного упорядочения при низкой температуре оказывает существенное влияние магнитная анизотропия. Изменяя параметры кристаллической решетки и магнитную анизотропию в квазитройных соединениях  $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$

\* E-mail: mushnikov@imp.uran.ru

можно управлять магнитными структурами и магнитными фазовыми переходами.

В  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  с немагнитным лантаном расстояние между атомами Mn превышает  $d_c$ , и в соединении реализуется неколлинеарное межслойное FM-упорядочение ниже температуры  $T_C = 305$  К [11]. Из измерений на монокристаллах определено поле магнитной анизотропии  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ , которое достигает 60 кЭ при 4.2 К [12]. В  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  с тяжелыми редкоземельными элементами (Gd–Lu) вследствие лантаноидного сжатия параметры решетки оказываются значительно меньше величины  $d_c$ , и подрешетка Mn имеет тенденцию к межслойному AFM-упорядочению [7, 13]. Поэтому в квазитройных системах  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  с ростом концентрации  $x$  обменные взаимодействия между ферромагнитными слоями Mn изменяют знак. При низких температурах вследствие отрицательного обменного взаимодействия R–Mn могут формироваться как неколлинеарная, так и коллинеарная ферромагнитные структуры.

Ранее мы исследовали магнитные свойства и структуру в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [14–16] и  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [17, 18]. Ион  $\text{Tb}^{3+}$  характеризуется отрицательным параметром Эллиота–Стивенса  $\alpha_J$ , и в структуре типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  он обеспечивает магнитокристаллическую анизотропию типа легкая ось (ось  $c$ ). С помощью порошковой дифракции нейтронов и измерений магнитных свойств на монокристаллах установлено, что при 4.2 К с ростом  $x$  FM-порядок, характерный для  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ , изменяется на AFM, а затем на ферромагнитный. Вследствие большой одноосной магнитной анизотропии ионов Tb при AFM-упорядочении марганца подрешетка тербия находится во фрустрированном состоянии, и в интервале концентраций  $x$  от 0.27 до 0.4 не упорядочивается [15]. При  $x = 0.6$  и  $x = 0.8$  в области температур менее 28 К ( $x = 0.6$ ) и 48 К ( $x = 0.8$ ) обнаружено одновременное сосуществование антиферромагнитной и ферромагнитной структур [19].

Ион  $\text{Gd}^{3+}$  имеет сферически симметричную  $4f$ -электронную оболочку ( $\alpha_J = 0$ ). В  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  с ростом концентрации Gd упорядочение в подрешетке Mn также изменяется от FM до AFM при  $x = 0.2$ – $0.27$  [17]. При низких температурах, когда подрешетка Gd магнитно упорядочена, концентрационный переход FM–AFM сопровождается изменением типа магнитной анизотропии от одноосной к плоскостной. Такой спин-переориентационный переход трудно ожидаем, поскольку подрешетка Mn в  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  обладает одноосной анизотропией, а Gd с нулевым

орбитальным моментом обычно дает малый вклад в анизотропию.

Ион  $\text{Er}^{3+}$  обладает положительным значением параметра  $\alpha_J$  и, в отличие от Tb, должен обеспечивать анизотропию типа легкая плоскость в решетке  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . С помощью дифракции нейтронов было установлено, что в  $\text{ErMn}_2\text{Si}_2$  при температуре 1.8 К магнитные моменты Er ферромагнитно упорядочены вдоль оси  $a$ , а моменты Mn образуют коллинеарное AFM-упорядочение вдоль оси  $c$  [20]. Подрешетка Er разупорядочивается уже при 4.5 К [2], в то время как AFM-упорядочение в подрешетке Mn сохраняется до 508 К [13]. В настоящей работе приведены результаты исследования структуры, тепловых и магнитных свойств системы  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Обсуждается зависимость обменных взаимодействий от межатомных расстояний Mn–Mn. На основе проведенных исследований построена магнитная фазовая диаграмма системы.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ) были выплавлены из чистых исходных компонентов методом индукционной плавки в алундовых тиглях в атмосфере аргона. Для получения гомогенного состояния образцы были запаены в вакуумированную кварцевую ампулу и отожжены в течение 1 недели при температуре 900 °С с последующей закалкой в воду.

Из полученных сплавов были выделены квазимокристаллические образцы, представляющие собой пластинки массой 2–7 мг, выколотые из массивных поликристаллических слитков. По данным рентгеновской Лауэ-съемки на отражение тетрагональные оси  $c$  кристаллитов были направлены строго перпендикулярно плоскости пластинок, тогда как между осями  $a$  кристаллитов наблюдалась небольшая разориентация.

Рентгеновский дифракционный анализ образцов проводили на порошковых образцах на дифрактометре высокого разрешения PANalytical Empyrean, в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (длина волны  $\lambda = 1.542$  Å). Полнопрофильный анализ структуры 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 273–600 К со скоро-

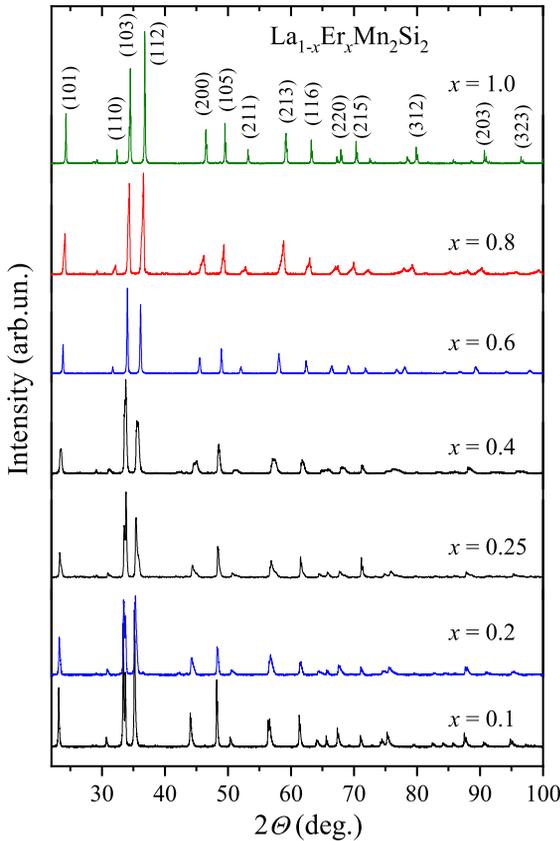


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$

стью 5 град./мин. Измерения проводились на порошковых образцах, масса навески составляла 40–60 мг. Калибровка прибора по температуре и чувствительности проводилась по точкам плавления индия (429.6 К), олова (504.9 К), висмута (544.4 К) и цинка (692.5 К). Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного пакета NETZSCH Proteus Analysis. Температурные зависимости намагниченности измерялись на квазиоднокристаллических образцах вдоль оси  $c$  и в перпендикулярном направлении вдоль произвольного направления в базисной плоскости в постоянных магнитных полях 50 Э и 20 кЭ в диапазоне температур от 2 до 360 К с использованием СКВИД-магнетометра MPMS5 XL.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , снятые при комнатной температуре, приведены на рис. 1. Все исследованные сплавы

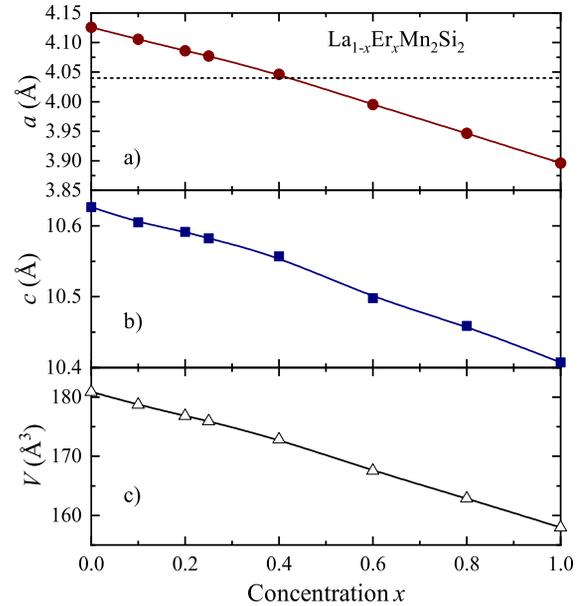


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров решетки ( $a$ ,  $b$ ) и объема элементарной ячейки ( $c$ ) соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  при комнатной температуре

практически однофазны и обладают тетрагональной кристаллической решеткой типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ). Индексы рефлексов фазы  $\text{ErMn}_2\text{Si}_2$  приведены в верхней части рисунка. Помимо основной фазы наблюдается незначительное количество оксидных фаз, которые возникают при плавлении редкоземельных интерметаллидов, а также при окислении поверхности порошковых образцов в процессе их приготовления для рентгеноструктурных исследований.

Замещение La на Er приводит к монотонному уменьшению параметров  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки  $V$  по мере увеличения содержания Er (рис. 2), что связано с меньшей величиной атомного радиуса Er (1.76 Å) по сравнению с La (1.87 Å). Объем элементарной ячейки  $\text{ErMn}_2\text{Si}_2$  оказался на 13% меньше, чем  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ . На рис. 2а горизонтальной линией показан параметр решетки  $a$ , соответствующий критическому расстоянию Mn–Mn  $d_c = 2.864$  Å, при котором следует ожидать изменения знака межслойных взаимодействий Mn–Mn с положительного на отрицательный. Видно, что зависимость  $a(x)$  пересекает горизонтальную линию вблизи концентрации  $x = 0.4$ .

Температурные зависимости намагниченности  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , измеренные на квазиоднокристаллических образцах при охлаждении в малом постоянном магнитном поле  $H = 50$  Э, приведены

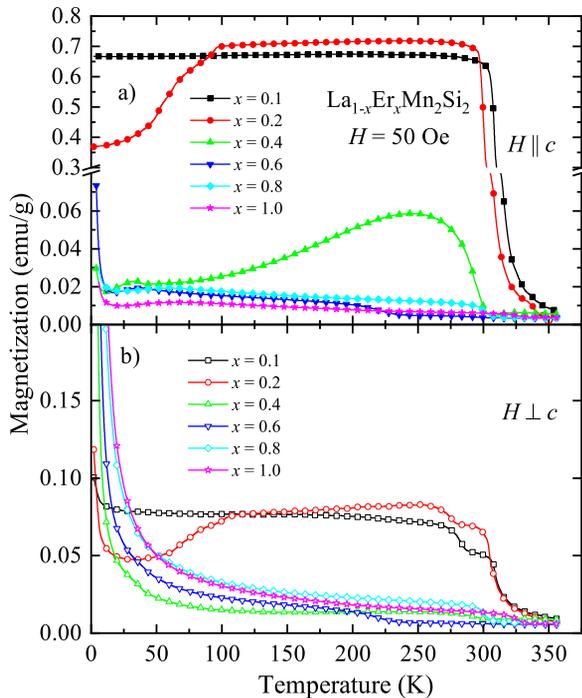


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  в постоянном магнитном поле  $H = 50 \text{ Э}$ , направленном параллельно (a) и перпендикулярно (b) оси  $c$

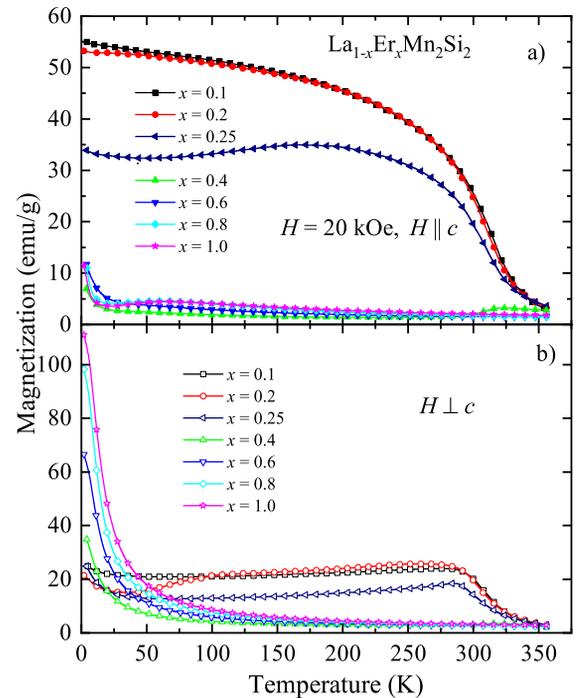


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  в постоянном магнитном поле  $H = 20 \text{ кЭ}$ , направленном параллельно (a) и перпендикулярно (b) оси  $c$

на рис. 3. Для состава с  $x = 0.1$ , так же как и для исходного  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  [12], температурная зависимость намагниченности типична для ферромагнетика с анизотропией типа легкая ось: магнитный отклик максимален в направлении поля вдоль оси  $c$  и быстро убывает при приближении к  $T_C = 305 \text{ K}$ . Аналогичная зависимость наблюдается и для состава с  $x = 0.2$  при температурах выше 100 K. Однако при охлаждении ниже 100 K его намагниченность уменьшается. Уменьшение намагниченности наблюдается в магнитных полях, направленных как параллельно (рис. 3a), так и перпендикулярно (рис. 3b) оси  $c$ . Поэтому оно не может быть связано со спиновой переориентацией, а однозначно свидетельствует о том, что часть образца при низкой температуре переходит в AFM-состояние. В измерениях в магнитном поле 20 кЭ (рис. 4) эта AFM-фаза уже никак не проявляется на образце с  $x = 0.2$ , т.е. магнитное поле напряженностью 20 кЭ полностью переводит низкотемпературную AFM-фазу в ферромагнитную.

Образцы с содержанием эрбия  $x \geq 0.4$  демонстрируют AFM-упорядочение в подрешетке Mn в соответствии с данными о критическом расстоянии

Mn–Mn (рис. 2). Магнитное поле 20 кЭ уже оказывается недостаточным во всем температурном интервале для перехода к ферромагнитному порядку.

На температурных зависимостях намагниченности AFM-составов, измеренных в поле 50 Э, наблюдаются небольшие аномалии при температурах 210–320 K. Вероятно, эти аномалии связаны с магнитным фазовым переходом между двумя AFM-фазами. Известно, что в  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  могут образовываться пять AFM-структур [8] (рис. 5): антиферромагнитная межслойная (antiferromagnetic interlayer, AFil), антиферромагнитная смешанная неколлинеарная (antiferromagnetic mixed canted, AFmc), антиферромагнитная смешанная несоизмеримая (antiferromagnetic mixed incommensurate, AFmi), антиферромагнитная слоистая (antiferromagnetic layered, AFL) и антиферромагнитная плоская спираль (antiferromagnetic flat spiral, AFfs). Ранее аналогичную аномалию наблюдали на температурных зависимостях намагниченности  $\text{PrMn}_2\text{Si}_2$  при температуре  $T_C^{\text{intra}} = 230 \text{ K}$  [21]. И несмотря на то, что нейтронографические данные 80-х годов прошлого века в  $\text{PrMn}_2\text{Si}_2$  [22], так же как и в  $\text{ErMn}_2\text{Si}_2$  [20], показали коллинеарное AFM-упорядочение

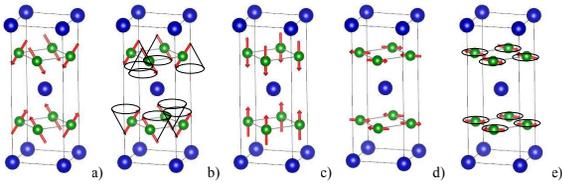


Рис. 5. Антиферромагнитные структуры, реализуемые в подрешетке Mn соединений  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$ :  $\text{AFmc}$  (a),  $\text{AFmi}$  (b),  $\text{AFil}$  (c),  $\text{AFi}$  (d) и  $\text{AFfs}$  (e)

магнитных моментов марганца в соседних слоях вдоль оси  $c$  (структура  $\text{AFil}$ , рис. 5c), в [21] было высказано предположение, что при температурах ниже  $T_C^{intra}$  реализуется неколлинеарное упорядочение моментов Mn, а выше — коллинеарное. Нейтронографические эксперименты, выполненные в [23], показали, что в системе  $\text{PrMn}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  при больших концентрациях кремния в районе 330 К реализуется переход между антиферромагнитными фазами  $\text{AFmc}$  и  $\text{AFi}$ .

Для антиферромагнитных составов с  $x \geq 0.4$  при понижении температуры намагниченность возрастает (см. рис. 3, 4), вероятно, вследствие парамагнитного вклада от подрешетки Er. В широком интервале температур выше  $T_C$  температурная зависимость восприимчивости  $\chi(T)$  этих соединений описывается с помощью модифицированного закона Кюри–Вейсса:

$$\chi^{-1}(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - T_p}, \quad (1)$$

где  $\chi_0$  — не зависящий от температуры вклад в восприимчивость, связанный в первую очередь с обменным взаимодействием Er–Mn,  $T_p$  — парамагнитная температура Кюри,  $C$  — постоянная Кюри–Вейсса. Экспериментальные и рассчитанные при помощи выражения (1) температурные зависимости обратной величины восприимчивости  $1/\chi$  соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  представлены на рис. 6. Значения  $\chi_0$ ,  $C$  и эффективного магнитного момента  $\mu_{eff}$  соединений, для которых рассчитанные температурные зависимости обратной величины восприимчивости  $1/\chi$  наилучшим образом совпадают с экспериментальными, приведены в таблице. Значения парамагнитной температуры Кюри для всех концентраций  $x$ , приведенных в таблице, оказались положительными и по величине менее 5.7 К. С ростом концентрации  $x$  в соединениях происходит монотонное возрастание эффективного момента вследствие увеличения содержания ионов Er, обладающих высокими значениями эффективного магнитного момента.

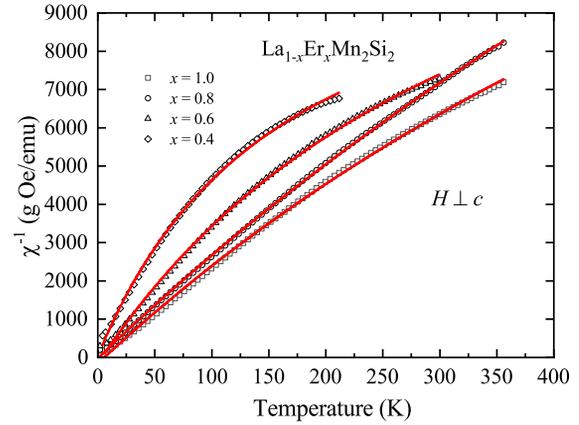


Рис. 6. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Символы — экспериментальные данные, полученные из температурных зависимостей намагниченности в базисной плоскости в магнитном поле 20 кЭ, сплошные линии — расчет на основе модифицированного закона Кюри–Вейсса (1)

Таблица. Параметры модифицированного закона Кюри–Вейсса (1) для  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , полученные из наилучшего описания эксперимента

$x$	$\chi_0, 10^{-5}$ э.м.е./Г	$C, \text{Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{К}/\text{г}$	$\mu_{eff}, \mu_B/\text{ф.ед.}$
1.0	3.41	0.0363	9.83
0.8	2.26	0.0350	9.56
0.6	5.98	0.0224	7.59
0.4	8.06	0.0136	5.86

При этом также слегка возрастают величины  $\chi_0$  и парамагнитной температуры Кюри соединений.

Температуру Нееля перехода антиферромагнетик–парамагнетик (PM) в подрешетке Mn трудно определить из магнитных измерений в случае перехода типа  $\text{AFi} \rightarrow \text{PM}$ , поскольку такой переход практически не дает аномалий на температурной зависимости магнитной восприимчивости. В случае переходов типа ( $\text{AFmc}$ ,  $\text{AFmi}$ ,  $\text{AFfs}$ )  $\rightarrow \text{PM}$  на температурных зависимостях восприимчивости и теплового расширения существуют хорошо заметные аномалии, характерные для температуры Нееля [7, 21]. Ранее мы показали, что точное определение критических температур различных магнитных фазовых переходов возможно с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [24, 25]. Подобранная оптимальная скорость сканирования для соединений типа  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  составляет 5 град./мин.

На рис. 7 показаны кривые ДСК, полученные при нагреве сплавов системы  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . На всех кривых наблюдаются  $\lambda$ -образные эндотермические пики. Положения пиков при температурах около 300 К для составов с  $x$  от 0 до 0.4 совпадают со значениями температуры Кюри, определенными из измерений намагниченности в малом поле (см. рис. 3). Абсолютная величина теплового эффекта данных превращений составляет 0.3 – 1.5 Дж/г, что существенно меньше величин изменения энтальпии при структурных фазовых переходах первого рода. Дополнительно для  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  наблюдается еще одна слабая аномалия при 458 К, которая соответствует температуре  $T_N$  фазового перехода антиферромагнетик–парамагнетик [11, 14]. Также очень слабые аномалии удается наблюдать для составов с  $x = 0.1$  и 0.2. Температура перехода  $T_N$  уменьшается с ростом концентрации Si. Для состава  $x = 0.25$  наблюдается лишь одна аномалия при 301 К. Далее с ростом концентрации эрбия температуры, при которых наблюдаются аномалии ДСК и которые мы связываем с температурой Нееля антиферромагнитной фазы, монотонно возрастают и достигают 531 К для  $\text{ErMn}_2\text{Si}_2$ . Это значение существенно превосходит величину  $T_N = 508$  К, приведенную в [7, 13], но близко к данным более поздней работы [21].

Магнитная фазовая диаграмма  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , полученная по результатам исследования намагниченности и ДСК в данной работе, приведена на рис. 8. На этом рисунке не показана низкотемпературная часть фазовой диаграммы ниже 4.5 К, для которой, согласно литературным данным, подрешетка Er в  $\text{ErMn}_2\text{Si}_2$  упорядочивается ферромагнитно [2]. Линия, разделяющая две антиферромагнитные фазы AFM1 и AFM2, построена на основе измерений намагниченности. Парамагнитная область (PM) отделена от антиферромагнитных областей линиями, полученными из данных ДСК. В области малых концентраций  $x$  фазовая граница между FM- и AFM-фазами определена двумя методами. Области существования всех фаз сходятся при концентрации  $x = 0.25$  в одной мультикритической точке магнитного фазового перехода [7]. Ранее такие четверные и пятерные критические точки наблюдали на магнитных фазовых диаграммах систем  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$  [26],  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [14],  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [27]. Во всех системах мультикритические точки расположены вблизи концентраций, при которых расстояние Mn–Mn близко к критическому значению 2.85–2.87 Å.

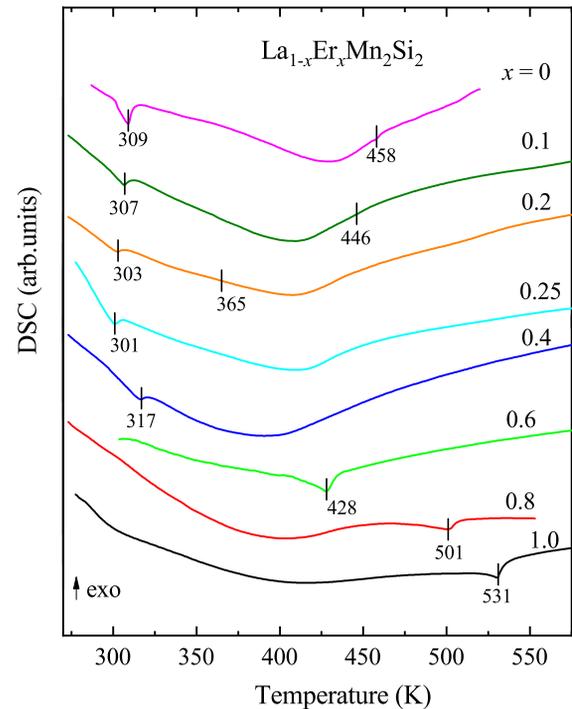


Рис. 7. ДСК-кривые системы  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , измеренные при нагреве образцов

Нейтроннографические данные для  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  [11, 14] позволяют предполагать, что область FM на фазовой диаграмме соответствует неколлинеарной ферромагнитной структуре  $Fmc$ , а область AFM — плоскостной антиферромагнитной структуре  $AFI$ . В области AFM1 может существовать структура  $AFil$ , поскольку такая магнитная структура была определена в  $\text{ErMn}_2\text{Si}_2$  при температуре 293 К и ниже [20]. В области AFM2 может реализоваться любая другая из пяти антиферромагнитных структур, приведенных на рис. 5. Соответственно, аномалия на температурной зависимости намагниченности вдоль оси  $c$  и в базисной плоскости при AFM1–AFM2-переходе (см. рис. 3) может быть связана с переходом при увеличении температуры из фазы  $AFil$  в фазу  $AFmc$ ,  $AFmi$  или  $AFI$ . В [23] приведена магнитная фазовая диаграмма, согласно которой в  $\text{PrMn}_2\text{Si}_2$  с ростом температуры происходит переход из фазы  $AFmc$  в фазу  $AFI$ , а затем в парамагнитную фазу. Однако присутствие хорошо выраженных аномалий на ДСК-кривых в области температуры Нееля для  $\text{ErMn}_2\text{Si}_2$  (см. рис. 7) позволяет заключить, что в области AFM2, скорее всего, реализуется антиферромагнитная структура типа  $AFmc$  или  $AFmi$ . Для уточнения типов этих структур необходимо проведение дальнейших нейтроннографических экспериментов.

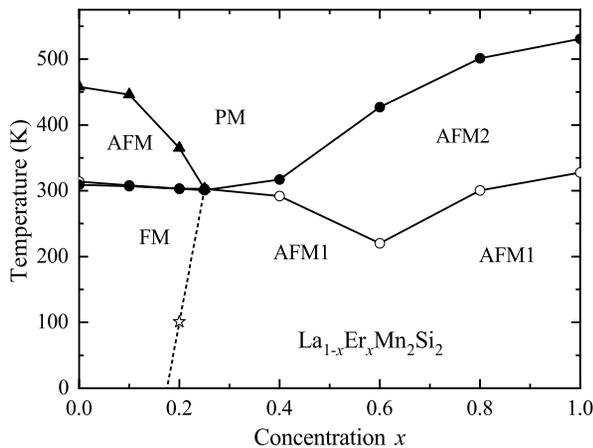


Рис. 8. Магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , построенная на основе данных намагниченности (светлые символы) и ДСК (темные символы)

Возрастание температуры Нееля при замещении La на Er в  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  может быть связано с усилением обменного взаимодействия Mn–Mn в результате уменьшения расстояний между атомами Mn [10]. Влияние параметров решетки на температуру Нееля соединений иллюстрирует график зависимости  $T_N$  от объема элементарной ячейки для исследуемых нами соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , а также для ряда других квазитройных соединений  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [28],  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [17],  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [29],  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [19] (рис. 9). Видно, что соответствующие зависимости для всех систем укладываются на одну линию. При замещении в редкоземельной подсистеме увеличение объема решетки и, соответственно, расстояний Mn–Mn приводит к ослаблению антиферромагнитного взаимодействия Mn–Mn и к уменьшению температуры Нееля. Объяснение этому эффекту может быть дано на основе результатов первопринципного расчета в теории функционала плотности (DFT) электронной структуры  $\text{YMn}_2\text{Si}_2$  [30].

Расчеты показали, что в системе  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  наиболее сильным обменным взаимодействием является прямой ферромагнитный обмен Mn–Mn в слое. 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

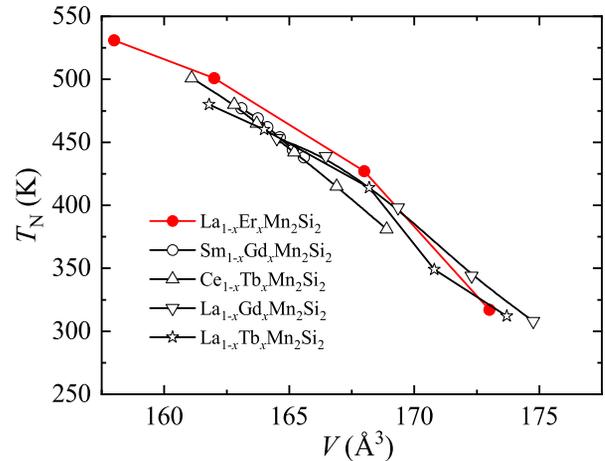


Рис. 9. Зависимости температуры Нееля от объема элементарной ячейки соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  (данные этой работы),  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [28],  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [17],  $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [29],  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  [19]

сверхобменного взаимодействия между моментами Mn в соседних слоях. Увеличение межатомных расстояний в плоскости уменьшает степень гибридизации электронных орбиталей Si и Mn, в результате чего ослабляется отрицательное сверхобменное взаимодействие Mn–Mn и температура Нееля уменьшается. Поскольку атомы R не участвуют в косвенном обменном взаимодействии между атомами Mn в соседних слоях, их влияние на температуру Нееля обусловлено только изменением межатомных расстояний в решетке и не зависит от магнитных характеристик отдельных редкоземельных ионов.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследования структуры и магнитных свойств соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) с использованием рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии на порошковых образцах, а также температурных измерений намагниченности на квазимокристаллах. Показано, что замещение La на Er приводит к уменьшению параметров тетрагональной решетки типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  и объема элементарной ячейки соединений. Обнаружено, что зависимость расстояния Mn–Mn в базисной плоскости от концентрации  $x$  пересекает критическое значение  $2.86 \text{ \AA}$ , при котором в соединениях  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  обычно происходит переход от межслойного ферромагнитного к межслойному антиферромагнитному упорядочению марганца. Данные магнитных измерений подтверди-

ли это феноменологическое правило. Соединения с  $x$  от 0 до 0.2 демонстрируют ферромагнитный порядок с осью легкого намагничивания, параллельной оси  $c$  кристаллов. При  $x \geq 0.4$  наблюдается антиферромагнитное упорядочение в подрешетке Mn. Наличие небольших аномалий на температурных зависимостях намагниченности в слабых полях позволило нам сделать предположение о существовании магнитного фазового перехода между двумя антиферромагнитными фазами.

Подрешетка Er в  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  упорядочивается при температурах ниже 4.5 К. В широком интервале температур выше 4.5 К температурная зависимость восприимчивости соединений с  $x \geq 0.4$  удовлетворяет модифицированному закону Кюри–Вейсса. Эффективный магнитный момент монотонно возрастает с ростом  $x$  от  $5.86\mu_B$  при  $x = 0.4$  до  $9.83\mu_B$  при  $x = 1$ .

Из измерений ДСК установлено, что температура Нееля  $T_N$  антиферромагнитных соединений увеличивается с ростом концентрации Er от 317 К при  $x = 0.4$  до 531 К при  $x = 1$ . Полученные результаты указывают на усиление антиферромагнитных обменных взаимодействий Mn–Mn в соединениях с уменьшением межатомных расстояний Mn–Mn, что согласуется с данными других работ, выполненных на соединениях  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  при замещениях в редкоземельной подрешетке. Результаты исследований суммированы в виде магнитной фазовой диаграммы, на которой помимо данных по температуре Нееля приведены значения температур перехода из ферромагнитной в антиферромагнитную фазу, а также перехода между двумя различными антиферромагнитными фазами в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ .

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-12-00265, <https://rscf.ru/project/23-12-00265/>). Измерения выполнены с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН. Рентгеновские исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ для ИФМ УрО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Li, J. Wang, Z. Cheng, Q. Ren, C. Fang, and S. Dou, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 182405 (2015).
2. L. Li, K. Nishimura, W. D. Hutchison, Z. Qian, D. Huo, and T. Namiki, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 152403 (2012).
3. E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, K. Koyama, T. Kanomata, and K. Watanabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 445219 (2008).
4. N. V. Mushnikov and E. G. Gerasimov, *J. Alloys Compd.* **676**, 74 (2016).
5. G. Gong, L. Xu, Y. Bai, Y. Wang, S. Yuan, Y. Liu, and Z. Tian, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 034405 (2021).
6. D. Huang, H. Li, B. Ding, L. Song, X. Li, X. Xi, Y. C. Lau, J. Gao, and W. Wang, *Phys. Rev. B* **109**, 144406 (2024).
7. A. Szytula, in *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, Elsevier, North-Holl., Amsterdam (1991), p. 85.
8. G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, and B. Malaman, *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, 197 (1995).
9. I. Dincer, Y. Elerman, A. Elmali, H. Ehrenberg, and G. Andre, *J. Magn. Magn. Mater.* **313**, 34 (2007).
10. E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, and T. Goto, *Phys. Rev. B* **72**, 064446 (2005).
11. M. Hofmann, S. J. Campbell, S. J. Kennedy, and X. L. Zhao, *J. Magn. Magn. Mater.* **176**, 279 (1997).
12. E. G. Gerasimov, M. I. Kurkin, A. V. Korolyov, and V. S. Gaviko, *Physica B* **322**, 297 (2002).
13. A. Szytula and I. Szott, *Solid State Commun.* **40**, 199 (1981).
14. E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, P. B. Terentev, K. A. Yazovskikh, I. S. Titov, V. S. Gaviko, and R. Y. Umetsu, *J. Magn. Magn. Mater.* **422**, 237 (2017).
15. E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, P. B. Terentev, and A. N. Pirogov, *J. Alloys Compd.* **731**, 397 (2018).
16. N. V. Mushnikov, E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, V. S. Gaviko, H. M. Alsafi, M. A. Semkin, A. M. Bartashevich, and A. N. Pirogov, *Phys. Met. Metallogr.* **126**, 248 (2025).
17. E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, N. V. Mushnikov, and V. S. Gaviko, *J. Alloys Compd.* **769**, 1096 (2018).
18. E. G. Gerasimov, P. B. Terentev, A. F. Gubkin, H. E. Fischer, D. I. Gorbunov, and N. V. Mushnikov, *J. Alloys Compd.* **818**, 152902 (2020).
19. A. M. Bartashevich, N. V. Mushnikov, E. G. Gerasimov, H. M. Alsafi, A. N. Pirogov, V. V. Govorina, P. B. Terentev, M. A. Semkin, V. I. Maksimov, and D. S. Neznakhin, *J. Alloys Compd.* **1027**, 182484 (2025).
20. J. Leciejewicz, S. Siek, and A. Szytula, *J. Magn. Magn. Mater.* **40**, 265 (1984).

21. E. Duman, M. Acet, I. Dincer, A. Elmali, and Y. Elerman, *J. Magn. Magn. Mater.* **309**, 40 (2007).
22. R. Welter, G. Venturini, D. Fruchart, and B. Malaman, *J. Alloys Compd.* **191**, 263 (1993).
23. J. L. Wang, S. J. Kennedy, S. J. Campbell, M. Hofmann, and S. X. Dou, *Phys. Rev. B* **87**, 104401 (2013).
24. Л. А. Сташкова, Е. Г. Герасимов, Н. В. Мушников, *ФММ* **125**, 460 (2024).
25. Л. А. Сташкова, А. М. Баргашевич, П. Б. Терентьев, В. С. Гавико, Е. Г. Герасимов, Н. В. Мушников, *ФТТ* **67**, 685 (2025).
26. I. Ijjaali, G. Venturini, B. Malaman, and E. Ressouche, *J. Alloys Compd.* **266**, 61 (1998).
27. E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, and V. S. Gaviko, *Solid State Phenom.* **190**, 171 (2012).
28. S. Kervan, A. Kiliç, and A. Gencer, *Physica B* **344**, 195 (2004).
29. S. Kervan, A. Kiliç, and A. Gencer, *Phys. Status Solidi B* **242**, 3195 (2005).
30. D. M. Korotin, L. D. Finkelstein, S. V. Streltsov, E. G. Gerasimov, E. Z. Kurmaev, and N. V. Mushnikov, *Comput. Mater. Sci.* **184**, 109901 (2020).