

05,11

## Магнитные структуры и магнитные фазовые переходы в редкоземельных интерметаллидах $RMn_2Si_2$ ( $R = Sm, Tb$ )

© Н.В. Мушников<sup>1,2</sup>, Е.Г. Герасимов<sup>1,2</sup>, В.С. Гавико<sup>1,2</sup>, П.Б. Терентьев<sup>1,2</sup>,  
К.А. Язовских<sup>1</sup>, А.Н. Пирогов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: mushnikov@imp.uran.ru

С использованием магнитной нейтронографии и магнитных измерений на монокристаллах определены магнитные структуры, реализующиеся в слоистых соединениях  $La_{1-x}R_xMn_2Si_2$  ( $R = Sm, Tb$ ) с различной концентрацией  $x$  и построены магнитные фазовые диаграммы. Показано, что формирование магнитных структур зависит не только от обменных взаимодействий, но и от типа магнитной анизотропии редкоземельного атома. Установлено, что в соединениях  $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$  с  $0.2 < x < 0.5$  конкуренция межслоевых Tb–Mn и Mn–Mn обменных взаимодействий и существование сильной одноосной магнитной анизотропии в подрешетках Mn и Tb приводит к фрустрированному магнитному состоянию и препятствует формированию дальнего магнитного порядка в подрешетке Tb.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 15-12-10015). Нейтронографические исследования выполнены в нейтронном материаловедческом комплексе ИФМ УрО РАН на исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М в рамках государственного задания ФАНО России (темы „Магнит“ и „Поток“).

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45979.03M

### 1. Введение

В интерметаллидах типа  $RMn_2X_2$  ( $R$  — редкоземельный металл или иттрий,  $X$  — Si или Ge) наблюдается большое разнообразие магнитных структур и магнитных фазовых переходов [1], что обуславливает интерес к исследованию их физических свойств и позволяет рассматривать эти соединения как потенциально перспективные материалы для магнитокалорических, магнитострикционных и магниторезистивных приложений [2–5]. Интерметаллиды обладают тетрагональной кристаллической структурой типа  $ThCr_2Si_2$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ), в которой атомы каждого типа располагаются в отдельных атомных плоскостях (слоях), чередующихся вдоль тетрагональной  $c$ -оси в следующей последовательности:  $-Mn-Si-R-Si-Mn-$  [1].

Магнитные фазовые переходы в  $RMn_2X_2$  обусловлены рядом причин. Одна из них связана с сильной зависимостью типа межслоевого Mn–Mn упорядочения от параметров кристаллической решетки. Эмпирически определено критическое расстояние между атомами марганца в слое  $d_c \approx 0.285-0.287$  nm. В соединениях  $RMn_2X_2$  с  $d_{Mn-Mn} < d_c$  магнитные моменты Mn между соседними слоями обычно упорядочены антиферромагнитно, а в соединениях  $RMn_2X_2$  с  $d_{Mn-Mn} > d_c$  — ферромагнитно [1,6]. Кроме основного критического расстояния  $d_c$  принято выделять еще одно критическое расстояние между атомами марганца  $d_{c2} \approx 0.284$  nm [7–9]. Считается, что в соединениях  $RMn_2X_2$  с  $d_{c2} < d_{Mn-Mn} < d_c$  реализуется угловая магнитная структура внутри слоев

Mn и антиферромагнитное межслоевое упорядочение. В соединениях с  $d_{Mn-Mn} < d_{c2}$  реализуется коллинеарное ферромагнитное упорядочение внутри слоев марганца и антиферромагнитное межслоевое упорядочение. Изменяя параметры кристаллической структуры соединений, используя внешнее гидростатическое давление [10,11] или „химическое давление“ в квазитройных соединениях типа  $R_{1-x}R_xMn_2X_2$  или  $RMn_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$  [7,9] можно управлять магнитными структурами и магнитными фазовыми переходами.

В соединении  $LaMn_2Si_2$  с немагнитным La и ферромагнитным межслоевым упорядочением магнитных моментов Mn наблюдается большая одноосная магнитная анизотропия в марганцевой подрешетке с легким направлением вдоль тетрагональной  $c$ -оси [12,13], вследствие чего суммарный отличный от нуля магнитный момент атомов Mn в слое практически всегда направлен перпендикулярно плоскости слоя вдоль  $c$ -оси. Дополнительную анизотропию при низкой температуре вносят редкоземельные атомы с частично заполненной  $4f$ -электронной оболочкой, что может приводить к индуцированным магнитным полям фазовым переходам. Кроме того, важную роль в формировании магнитных структур могут иметь конкурирующие межслоевые Mn–Mn,  $R$ –Mn и  $R$ – $R$  обменные взаимодействия. В квазитройных соединениях  $La_{1-x}R_xMn_2Si_2$  при замещении La на другие редкоземельные элементы с ростом концентрации  $x$  уменьшаются внутрислоевые Mn–Mn расстояния и усиливаются  $R$ –Mn и  $R$ – $R$  обменные взаимодействия, что дает широкие возможности для исследования механиз-

мов образования и целенаправленного формирования магнитных структур [14,15].

В настоящей работе проведен сравнительный анализ магнитных свойств двух квазитройных систем  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , где  $R = \text{Sm}$  и  $\text{Tb}$ . В обеих системах при увеличении  $x$  расстояние между атомами Mn в слое уменьшается и проходит критическое значение  $d_c$ . В обеих системах с ростом  $x$  следует ожидать усиление обменных взаимодействий  $R\text{--Mn}$ . В то же время электронные  $f$ -оболочки ионов  $\text{Sm}$  и  $\text{Tb}$  характеризуются параметрами Эллиота–Стивенса разного знака, что может обеспечивать различную ориентацию магнитных моментов редкоземельных ионов. Проведены исследования магнитных моментов подрешеток, спонтанных и индуцированных магнитным полем фазовых переходов, магнитострикции. С помощью магнитных измерений и нейтронографии определены магнитные структуры и построены магнитные фазовые диаграммы.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Сплавы  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  получали индукционным плавлением исходных компонент в среде аргона с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 1 недели. По данным рентгеновского фазового анализа все образцы были однофазными и имели структуру типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Температурная зависимость параметров решетки изучена на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3м с низкотемпературной камерой.

Для магнитных измерений использовались образцы, представляющие собой квазимонокристаллические пластинки массой 7–12 мг, отобранные из массивных поликристаллических слитков. Тетрагональная  $c$ -ось в таких пластинках была направлена строго перпендикулярно плоскости пластинок, а в плоскости наблюдалась небольшая разориентация осей типа [100].

Магнитные измерения в диапазоне температур от 2 до 320 К и магнитных полей с напряженностью до 50 кОе проводились с использованием СКВИД-магнитометра MPMS5-XL в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Измерения магнитострикции выполнены с помощью тензорезисторов WK-09-031CF-350, соединенных в мост постоянного тока. При приложении магнитного поля вдоль  $c$ -оси квазимонокристалла измеряли изменение размера образца вдоль  $c$ -оси и в базисной плоскости. В случае приложения магнитного поля в базисной плоскости (условно вдоль  $a$ -оси, хотя для некоторых кристаллитов возможно отклонение от тетрагональной оси [100]), магнитоупругую деформацию измеряли в трех взаимно перпендикулярных направлениях: вдоль  $c$ -оси, параллельно и перпендикулярно направлению поля в базисной плоскости.

Нейтронографические исследования выполнены на порошках соединений при температурах 4.2 и 293 К на

дифрактометре Д-3 с длиной волны  $\lambda = 0.2429$  nm, установленном на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный, Россия). Расчет нейтронограмм проводился с использованием программы полнопрофильного анализа „FullProf“.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

По данным магнитных измерений  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  при низких температурах является одноосным ферромагнетиком (F) с полем анизотропии 60 кОе [13,14]. Однако данные нейтронографии показывают, что помимо ферромагнитно упорядоченной  $z$ -компоненты присутствуют антиферромагнитно связанные компоненты магнитного момента марганца в базисной плоскости. В результате моменты Mn оказываются отклоненными от  $c$ -оси кристалла на угол около  $50^\circ$  при 4.2 К. С ростом температуры угол отклонения моментов слегка увеличивается до  $62^\circ$  при 293 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к исчезновению ферромагнитной компоненты намагниченности вдоль  $c$ -оси при  $T_C = 305$  К, в то время как антиферромагнитная компонента в плоскости существует вплоть до 470 К. Полученные нами данные для  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований [16].

Замещение лантана на самарий, имеющий меньший атомный радиус, приводит к уменьшению параметров решетки  $a$  и  $c$  [17]. На рис. 1 приведена концентрационная фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . При комнатной температуре расстояние Mn–Mn в слое соответствует критическому значению  $d_c = 0.287$  nm при концентрации самария  $x = 0.35$ . Вблизи этой концентрации основное состояние системы изменяется от ферромагнитного к антиферромагнитному (AF). Поскольку при понижении температуры параметры решетки также уменьшаются, при низкой температуре условие

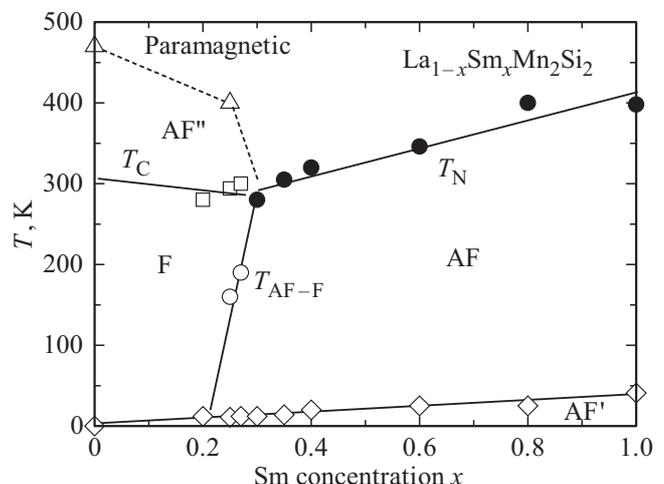


Рис. 1. Концентрационная магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ .

$d_{\text{Mn-Mn}} = d_c$  реализуется при меньших концентрациях  $x$ . Это позволяет реализовать спонтанный фазовый переход AF–F при изменении температуры в узком интервале концентраций. Температуры переходов для составов с  $x = 0.25$  и  $0.27$  показаны светлыми кружками на фазовой диаграмме, рис. 1.

Легирование самарием воздействует на магнитное состояние соединений подобно внешнему гидростатическому давлению [10]. Критические температуры магнитного упорядочения в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  с увеличением концентрации  $x$  изменяются так же, как и с ростом давления в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Уменьшение межатомных расстояний в обоих случаях приводит к формированию антиферромагнитного межслоевого упорядочения между проекциями магнитного момента марганца на  $c$ -ось, к уменьшению температуры Кюри  $T_C$  и к увеличению температуры Нееля  $T_N$ .

Детальная расшифровка магнитных структур  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , соответствующих различным областям фазовой диаграммы, приведена в [18]. В фазах F, AF и AF'' упорядочена лишь подрешетка марганца. Для всех этих фаз существует антиферромагнитная компонента намагниченности в базисной плоскости, ориентированная вдоль направления [100]. Компонента намагниченности вдоль  $c$ -оси упорядочена ферромагнитно в фазе F, антиферромагнитно в фазе AF и равна нулю в фазе AF''. При низкой температуре дополнительно происходит упорядочение в подсистеме Sm (фаза AF' на фазовой диаграмме). Магнитные моменты Sm ориентированы вдоль направления [100]. Обменное взаимодействие Sm–Mn оказывается намного слабее, чем взаимодействие в Mn подсистеме и приводит лишь к небольшому скашиванию моментов Mn в направлении [100].

В соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , в котором расстояние Mn–Mn в слое очень близко к критическому, при различных температурах реализуются все четыре магнитоупорядоченные фазы [10]. Подрешетка Sm упорядочена ферромагнитно ниже 14 К. В подсистеме Mn переход AF–F происходит при  $T_{\text{AF-F}} = 160$  К, переход в плоскостную антиферромагнитную структуру AF'' при  $T_C = 305$  К, и наконец, переход в парамагнитное состояние наблюдается при 403 К.

Переход AF–F является фазовым переходом I-го рода и сопровождается аномалиями физических свойств. На рис. 2 приведены температурные зависимости параметров решетки  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Видно, что параметры решетки изменяются аномально при  $T_{\text{AF-F}}$ . При переходе из антиферромагнитной в ферромагнитную фазу решетка расширяется в базисной плоскости на величину  $\Delta a/a \approx 1.62 \cdot 10^{-3}$  и сжимается вдоль  $c$ -оси на величину  $\Delta c/c \approx -0.73 \cdot 10^{-3}$ . Аналогичные аномалии наблюдаются на кривых теплового расширения вдоль разных направлений монокристалла [19]. При этом изменение объема положительно (ферромагнитное состояние имеет больший объем) и составляет  $\Delta V/V \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$ .

Поскольку межслоевое взаимодействие Mn–Mn в  $R\text{Mn}_2\text{Si}_2$  значительно слабее внутрислоевого, приложе-

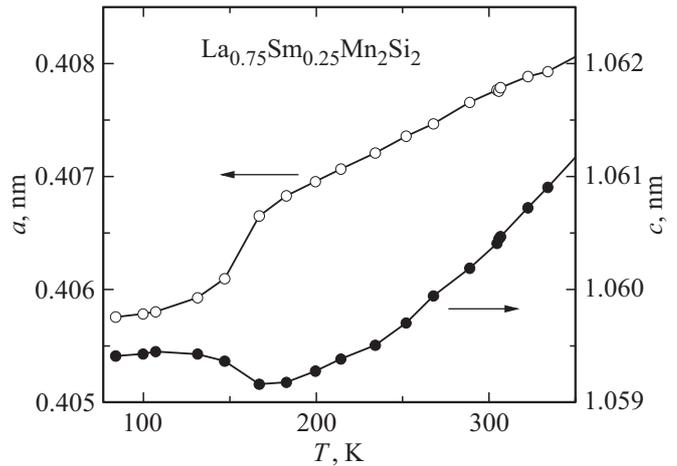
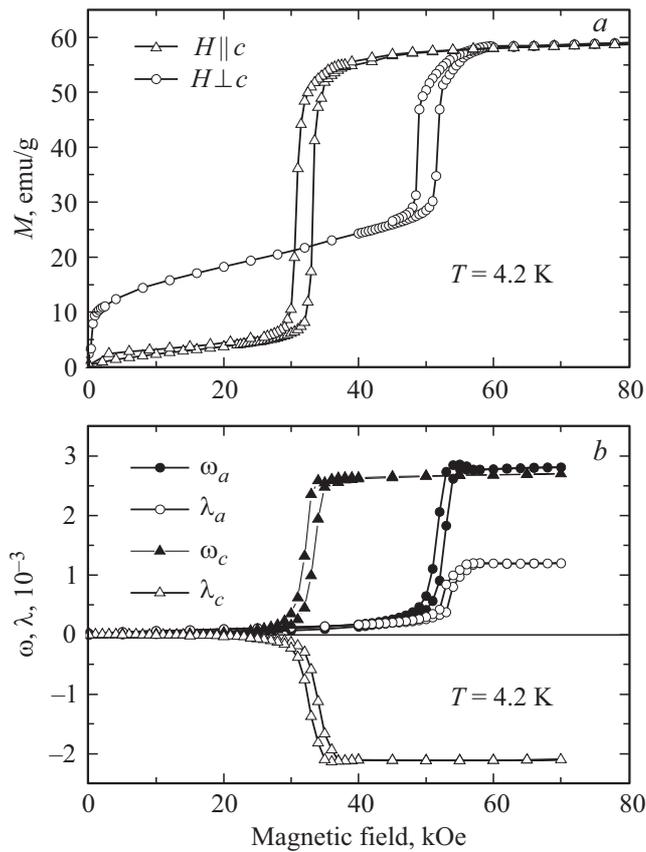


Рис. 2. Температурные зависимости параметров решетки  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ .

ние магнитного поля в AF фазе вызывает индуцированный магнитным полем фазовый переход AF–F. Как видно из рис. 2, такой переход должен сопровождаться большой объемной и анизотропной магнитострикцией. Для поликристаллического образца изоструктурного соединения  $\text{SmMn}_2\text{Ge}_2$  ранее сообщалось, что объемная магнитострикция составляет  $1.3 \cdot 10^{-3}$ , в то время как анизотропная магнитострикция мала [5]. На рис. 3 приведены полевые зависимости намагниченности и магнитострикции квазимонокристалла  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , измеренные вдоль  $c$ -оси и в базисной плоскости при  $T = 4.2$  К. Независимо от направления приложенного магнитного поля индуцированный переход AF'–F сопровождается резким расширением решетки в базисной плоскости и сжатием вдоль  $c$ -оси, в полном соответствии с данными по тепловому расширению (рис. 2). Величина и знак анизотропной магнитострикции зависят от ориентации магнитного поля:  $\lambda_a = 1.2 \cdot 10^{-3}$ ,  $\lambda_c = -2.1 \cdot 10^{-3}$ . Объемная магнитострикция положительна, не зависит от направления приложенного поля и составляет  $\omega = 2.8 \cdot 10^{-3}$ . С ростом температуры объемная магнитострикция изменяется незначительно [20]. Следовательно, она нечувствительна к величине межслоевого обменного взаимодействия Mn–Mn и определяется только взаимной ориентацией магнитных моментов Mn в соседних слоях.

Обменное взаимодействие между магнитными подрешетками Sm и Mn оказывается относительно слабым в  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , поскольку магнитные моменты Sm ориентированы почти перпендикулярно результирующим магнитным моментам слоев Mn. В системе с Tb реализуется иная ситуация. Подрешетка Tb обладает анизотропией типа „легкая  $c$ -ось“, что позволяет реализовать более сильное обменное взаимодействие Tb–Mn ( $I_{\text{Tb-Mn}}$ ). В  $\text{TbMn}_2\text{Si}_2$  при низкой температуре  $I_{\text{Tb-Mn}}$  превосходит по величине межслоевое обменное взаимодействие между слоями Mn  $I_{\text{Mn-Mn}}$ , в результате чего



**Рис. 3.** Полевые зависимости намагниченности (а) и объемной  $\omega$  и анизотропной  $\lambda$  магнитострикции (б) вдоль разных кристаллографических направлений для  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  при 4.2 К.

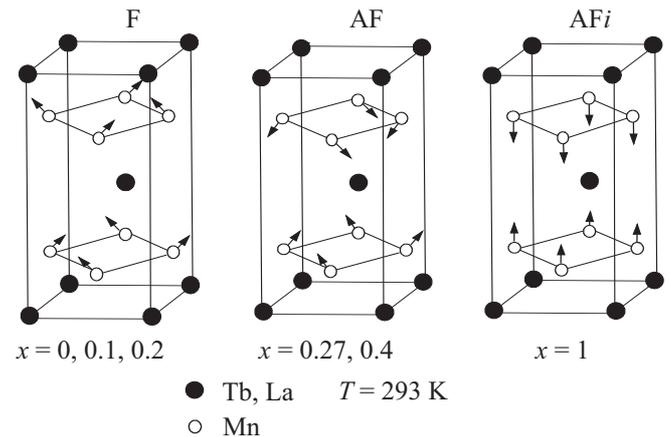
формируется ферромагнитная структура [21,22]. В системе  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  с ростом концентрации тербия происходит постепенное усиление межслоевых Tb–Mn обменных взаимодействий, что приводит к существенным отличиям в формировании магнитных структур в системе с Tb. Проведенный анализ нейтронограмм позволил расшифровать магнитные структуры, реализующиеся в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  с разной концентрацией Tb.

При температуре 293 К в соединениях с  $x = 0, 0.1, 0.2$  наблюдается ферромагнитное межслоевое упорядочение магнитных моментов марганца F, а в соединениях с  $x = 0.27, 0.4$  и 1 — антиферромагнитное AF (рис. 4). Внутри слоев марганца реализуются угловые магнитные структуры с антиферромагнитным упорядочением проекций магнитных моментов марганца в базисной плоскости для всех соединений, кроме соединения с  $x = 1$ , в котором наблюдается коллинеарное магнитное упорядочение магнитных моментов марганца внутри слоя (AF<sub>i</sub>).

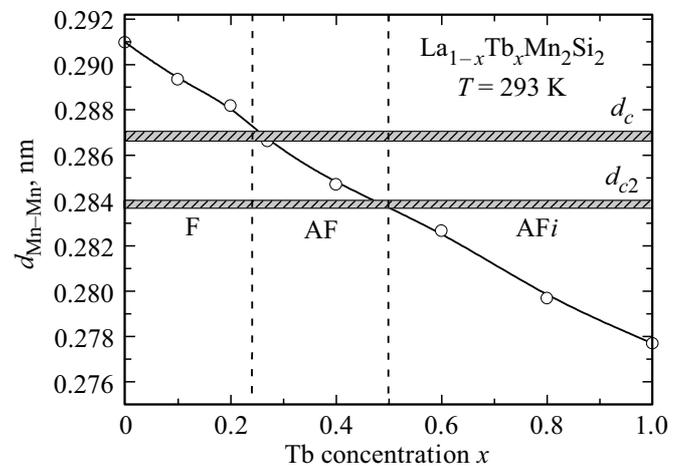
Изменение магнитной структуры в  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  с ростом концентрации тербия при  $T = 293$  К согласуется с имеющимися в литературе представлениями

о существовании критических расстояний между атомами марганца в слое в соединениях  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$ . С ростом концентрации Tb в  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  расстояние  $d_{\text{Mn-Mn}}$  между атомами Mn монотонно уменьшается и проходит критические значения  $d_c = 0.287$  nm при  $x = 0.24$  и  $d_{c2} = 0.284$  nm при  $x = 0.5$  (рис. 5). В соединениях с  $d_{\text{Mn-Mn}} > d_c$  наблюдается ферромагнитное межслоевое Mn–Mn упорядочение F, в соединениях с  $d_{c2} < d_{\text{Mn-Mn}} < d_c$  антиферромагнитное AF и в соединениях  $d_{\text{Mn-Mn}} < d_{c2}$  антиферромагнитное с коллинеарным упорядочением магнитных моментов марганца в плоскости AF<sub>i</sub>. Переход AF–AF<sub>i</sub>, вероятно, является фазовым переходом II-го рода. В области составов  $0.27 < x < 0.5$ , где с ростом концентрации происходит уменьшение расстояний между атомами Mn от  $d_c$  до  $d_{c2}$ , наблюдается и наиболее резкое уменьшение угла  $\theta$  раствора угловой магнитной структуры в слоях марганца (см. табл. 1).

При  $T = 4.2$  К в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  взаимодействия внутри марганцевой подсистемы также зависят



**Рис. 4.** Магнитные структуры в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  при температуре 293 К.



**Рис. 5.** Концентрационная зависимость расстояний между атомами марганца в слое  $d_{\text{Mn-Mn}}$  в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  по данным рентгеновской дифракции.

**Таблица 1.** Параметры магнитной структуры соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  при температуре 293 К

$x$	Магнитная структура	$\mu_{\text{Mn}}^x (\mu_B)$	$\mu_{\text{Mn}}^z (\mu_B)$	$\theta$ (deg)	$\mu_{\text{Mn}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{Tb}} (\mu_B)$	$R_{\text{Bragg}}$	$R_{\text{magn}}$	$\chi^2$
0	F	1.70(1)	0.90(4)	62	1.92(3)	—	3.13	5.58	3.75
0.1	F	1.41(2)	0.54(9)	69	1.51(4)	0	4.29	5.62	6.11
0.2	F	1.42(2)	0.60(8)	67	1.54(4)	0	4.18	6.88	5.81
0.27	AF	0.95(2)	1.02(2)	43	1.39(2)	0	1.5	8.81	2.51
0.4	AF	0.31(9)	1.47(3)	12	1.50(4)	0	4.01	11.0	3.52
1.0	$\text{AF}_i$	0.00(0)	1.83(3)	0	1.83(3)	0	8.01	19.1	2.82

**Таблица 2.** Параметры магнитной структуры соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  при температуре 4.2 К, вычисленные в предположении существования магнитного упорядочения в подрешетке Tb в соединениях с  $x > 0$

$x$	Магнитная структура	$\mu_{\text{Mn}}^x (\mu_B)$	$\mu_{\text{Mn}}^z (\mu_B)$	$\theta$ (deg)	$\mu_{\text{Mn}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{Tb}} (\mu_B)$	$R_{\text{Bragg}}$	$R_{\text{magn}}$	$\chi^2$
0	F	2.06(2)	1.81(3)	49	2.74(3)	—	5.41	5.21	4.10
0.2	F + AF	1.09(1)	0.91(2)	50	1.42(2)	0.3(5)	6.58	16.0	7.20
0.27	AF	1.15(3)	1.84(3)	32	2.18(3)	1.0(8)	4.81	10.8	4.90
0.4	AF	0.66(5)	2.08(3)	18	2.18(3)	0.7(6)	5.56	16.1	2.46
1.0	$\text{F}'$	1.27(2)	0.85(5)	56	1.53(3)	8.9(1)	4.44	5.24	5.64

**Таблица 3.** Параметры магнитной структуры соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  при температуре 4.2 К, вычисленные в предположении отсутствия магнитного упорядочения в подрешетке Tb в соединениях с  $x < 1$

$x$	Магнитная структура	$\mu_{\text{Mn}}^x (\mu_B)$	$\mu_{\text{Mn}}^z (\mu_B)$	$\theta$ (deg)	$\mu_{\text{Mn}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{Tb}} (\mu_B)$	$R_{\text{Bragg}}$	$R_{\text{magn}}$	$\chi^2$
0	F	2.06(2)	1.81(3)	49	2.74(3)	—	5.41	5.21	4.10
0.2	F + AF	1.09(1)	0.90(2)	50	1.41(2)	—	6.58	17.0	7.22
0.27	AF	1.15(3)	1.85(3)	32	2.18(3)	—	4.5	9.35	4.90
0.4	AF	0.65(5)	2.08(2)	17	2.18(3)	—	2.46	13.8	2.46
1.0	$\text{F}'$	1.27(2)	0.85(5)	56	1.53(3)	8.9(1)	4.44	5.24	5.64

от критических расстояний  $d_c$  и  $d_{c2}$ , достигаемых при более низких концентрациях Tb вследствие температурного сжатия кристаллической решетки. При  $d_{\text{Mn-Mn}} \approx d_c$  в соединении с  $x = 0.2$  наблюдается смесь фаз с ферромагнитным F и антиферромагнитным  $\text{AF}'$  межслоевым Mn–Mn магнитным упорядочением. В соединениях с  $x = 0.27$  и  $0.4$  формируется антиферромагнитное межслоевое упорядочение магнитных моментов атомов марганца ( $\text{AF}'$ ). В соединении с  $x = 1$ , межслоевое упорядочение Mn–Mn вновь становится ферромагнитным ( $\text{F}'$ ). Внутри слоев марганца реализуются угловые магнитные структуры с антиферромагнитным упорядочением проекций магнитных моментов марганца в базисной плоскости для всех соединений, кроме  $\text{TbMn}_2\text{Si}_2$ , в котором наблюдается ферромагнитное внутрислоевое и антиферромагнитное межслоевое упорядочение проекций магнитного момента марганца в базисной плоскости.

Численные результаты расчетов нейтронограмм приведены в табл. 1–3. Величина полного магнитного момента марганца при  $T = 4.2$  К уменьшается с ростом  $x$  от  $2.74 \mu_B$  в  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  до  $1.53 \mu_B$  в  $\text{TbMn}_2\text{Si}_2$ , а его проек-

ция на  $c$ -ось в соединениях с ферромагнитным межслоевым Mn–Mn упорядочением составляет  $0.85\text{--}1.81 \mu_B$ , что согласуется с результатами магнитных измерений на монокристаллах и нейтронографических исследований на бинарных сплавах  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{TbMn}_2\text{Si}_2$  [18,21]. Рассчитанный магнитный момент Tb  $\mu_{\text{Tb}}$  в  $\text{TbMn}_2\text{Si}_2$  практически равен магнитному моменту свободного иона Tb ( $9 \mu_B$ ). Однако для составов с  $x < 1$  магнитный момент Tb, определенный из расчета нейтронограмм, оказывается необычно малым в отличие от ожидаемого значения  $\mu_{\text{Tb}} = x \cdot 9 \mu_B$  (см. табл. 2). На нейтронограммах отсутствуют дополнительные рефлексы, которые можно было бы связать с антиферромагнитным упорядочением в подсистеме Tb. Более того, если предположить, что магнитный момент Tb равен нулю для составов с  $x = 0.2, 0.27$  и  $0.4$ , то соответствие расчетных и экспериментальных нейтронограмм лишь улучшается (табл. 3).

Результаты магнитных измерений, выполненных на квази-монокристаллических образцах, подтверждают выводы нейтронографических исследований. На рис. 6

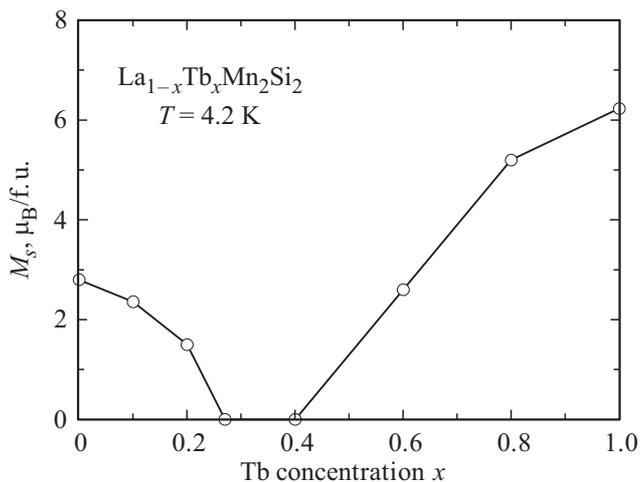


Рис. 6. Концентрационная зависимость спонтанного магнитного момента в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  при 4.2 К.

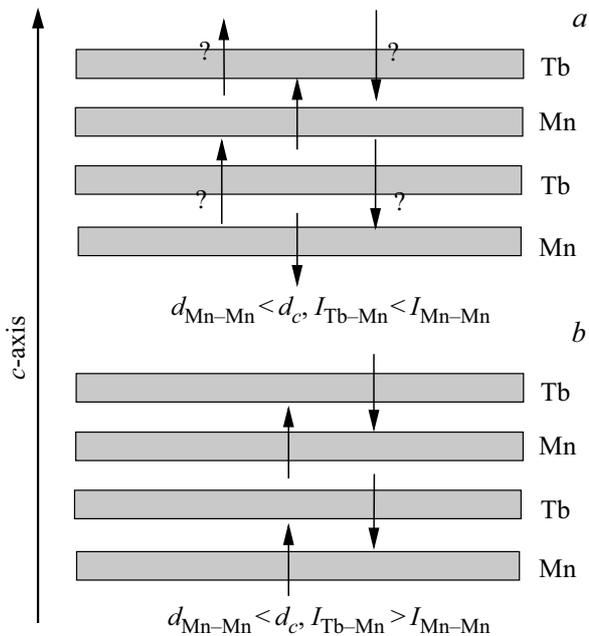


Рис. 7. Варианты возможного межслоевого упорядочения магнитных моментов Tb и Mn в случае  $d_{\text{Mn-Mn}} < d_c$ ,  $I_{\text{Tb-Mn}} < I_{\text{Mn-Mn}}$  (a) и  $d_{\text{Mn-Mn}} < d_c$ ,  $I_{\text{Tb-Mn}} > I_{\text{Mn-Mn}}$  (b).

приведена концентрационная зависимость спонтанного магнитного момента соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , определенная из кривых размагничивания, измеренных вдоль  $c$ -оси, при  $T = 4.2$  К. Видно, что зависимость имеет немонотонный характер. Спонтанный магнитный момент обращается в нуль при концентрации Tb  $x = 0.27$  и 0.4. Вклад от подрешетки марганца в спонтанный момент отсутствует вследствие антиферромагнитного межслоевого упорядочения Mn. Кривые намагничивания при 4.2 К для этих соединений имеют вид, типичный для ансамбля парамагнитных ионов, и хорошо описываются функцией Бриллюэна с магнитным моментом  $9 \mu_B$ .

Полученные данные позволяют предположить, что при низких температурах магнитное упорядочение в  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  обусловлено взаимодействиями как в марганцевой, так и в тербиевой подсистемах. Для составов с  $x \leq 0.4$  антиферромагнитное межслоевое взаимодействие в марганцевой подсистеме  $I_{\text{Mn-Mn}}$  доминирует. Обменные взаимодействия Tb–Mn стремятся выстроить магнитные моменты Tb антипараллельно моментам Mn каждого из соседних слоев. Как подрешетка Tb, так и подрешетка Mn обладают сильной одноосной магнитной анизотропией. В результате возникает фрустрированное состояние магнитных моментов Tb при  $0.2 < x \leq 0.4$ , как это схематически изображено на рис. 7, a, и магнитного упорядочения в подсистеме Tb не возникает. С ростом  $x$  взаимодействие Tb–Mn усиливается. Как только выполняется условие  $I_{\text{Mn-Mn}} < I_{\text{Tb-Mn}}$  при  $x > 0.5$  (рис. 7, b), возникает возврат к ферромагнитному межслоевому Mn–Mn упорядочению  $F'$ , несмотря на то что расстояние Mn–Mn для таких составов существенно меньше критического.

Полученные нами результаты позволили построить концентрационную магнитную фазовую диаграмму соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , на которой можно выделить пять различных магнитоупорядоченных состояний. Эта диаграмма представлена на рис. 8. Линии на диаграмме соответствуют температуре Нееля  $T_N$ , парамагнитной температуре Кюри  $T_p$ , температуре спонтанного перехода антиферромагнетик–ферромагнетик  $T_{\text{AF-F}}$  и температуре упорядочения магнитных моментов подрешетки тербия  $T_{\text{Tb}}$  для случая, когда подрешетка Mn упорядочена ферромагнитно. Обозначения фаз на этой диаграмме соответствуют типам межслоевого Mn–Mn магнитного упорядочения. В состояниях AF, AF' и AF'' магнитные моменты атомов марганца в соседних

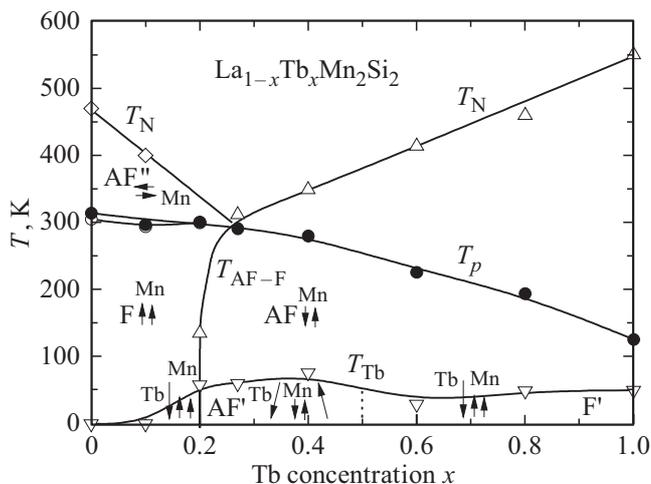


Рис. 8. Концентрационная магнитная фазовая диаграмма соединений  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Стрелками схематически показано взаимное магнитное упорядочение между магнитными моментами слоя Tb (длинная стрелка) и соседних слоев Mn (короткие стрелки).

слоях упорядочены антиферромагнитно, а в состояниях  $F$  и  $F'$  — ферромагнитно. Во всех фазах результирующие магнитные моменты направлены вдоль  $c$ -оси, за исключением фазы  $AF''$ , в которой магнитные моменты марганца лежат в базисной плоскости. Смена типа межслоевого  $\text{Mn}-\text{Mn}$  магнитного упорядочения при температурах выше  $T_{\text{Тб}}$  от ферромагнитного  $F$  к антиферромагнитному  $AF$  с ростом концентрации выше  $x > 0.2$  обусловлена уменьшением расстояний между атомами марганца до расстояний меньше критического. При температурах ниже  $T_{\text{Тб}}$  значительное влияние на формирование магнитной структуры в соединениях начинает оказывать конкуренция  $\text{Tb}-\text{Mn}$ ,  $\text{Tb}-\text{Tb}$  и межслоевых  $\text{Mn}-\text{Mn}$  обменных взаимодействий и магнитная анизотропия, что, по-видимому, приводит к смене типа  $\text{Mn}-\text{Mn}$  межслоевого упорядочения от антиферромагнитного ( $AF'$ ) к ферромагнитному ( $F'$ ) в соединениях с высокими концентрациями  $x$ , несмотря на то что в них  $d_{\text{Mn}-\text{Mn}} < d_c$ .

#### 4. Заключение

Проведенный сравнительный анализ магнитных свойств соединений  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  ( $R = \text{Sm}$  и  $\text{Tb}$ ) показал, что формирование магнитных структур зависит не только от величины обменных взаимодействий, но и от типа анизотропии. В  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , где магнитные подрешетки  $\text{Sm}$  и  $\text{Mn}$  дают вклады в анизотропию разного знака, обменные взаимодействия  $\text{Sm}-\text{Mn}$  слабы и магнитные структуры в основном определяются взаимодействием в подсистеме  $\text{Mn}$  и критическим расстоянием между ионами марганца в слое. При спонтанном или индуцированном магнитным полем переходе из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в составах с близким к критическому расстоянием  $\text{Mn}-\text{Mn}$  возникает сильная объемная и анизотропная магнитоупругость обменной природы. В  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  с одноосной магнитной анизотропией редкоземельной подрешетки и сильным  $\text{Tb}-\text{Mn}$  обменным взаимодействием при низких температурах смена типа межслоевого  $\text{Mn}-\text{Mn}$  магнитного упорядочения с увеличением концентрации  $\text{Tb}$  происходит дважды. В промежуточной области концентраций  $0.2 < x \leq 0.5$  конкуренция межслоевых  $\text{Tb}-\text{Mn}$  и  $\text{Mn}-\text{Mn}$  обменных взаимодействий и одноосная магнитная анизотропия в подрешетках  $\text{Mn}$  и  $\text{Tb}$  приводят к формированию фрустрированного магнитного состояния и препятствуют возникновению дальнего магнитного порядка в редкоземельной подрешетке.

#### Список литературы

- [1] A. Szytuła. In: Handbook of Magnetic Materials / Ed. K.H.J. Buschow. 6, Elsevier, Amsterdam (1991). P. 85.
- [2] B. Emre, I. Dincer, Y. Elerman, S. Aksoy. Solid State Sci. **22**, 1 (2013).
- [3] Bibekananda Maji, Mayukh K. Ray, K.G. Suresh, S. Banerjee. J. Appl. Phys. **116**, 213913 (2014).
- [4] Chunsheng Fang, Guoxing Li, Jianli Wang, W.D. Hutchison, Q.Y. Ren, Zhenyan Deng, Guohong Ma, Shixue Dou, S.J. Campbell, Zhenxiang Cheng. Sci. Rep. **7**, 45814 (2017).
- [5] Го Гуанхуа, Р.З. Левитин, В.В. Снегирев, Д.А. Филиппов. ФТТ **43**, 477 (2001).
- [6] H. Fujii, T. Okamoto, T. Shigeoka, N. Iwata. Solid State Commun. **53**, 715 (1985).
- [7] B. Emre, I. Dincer, M. Hoelzel, A. Senyshyn, Y. Elerman. J. Magn. Magn. Mater. **324**, 622 (2012).
- [8] M.F. Md Din, J.L. Wang, Z.X. Cheng, S.X. Dou, S.J. Kennedy, M. Avdeev, S.J. Campbell. Sci. Rep. **5**, 11288 (2015).
- [9] J.L. Wang, L. Caron, S.J. Campbell, S.J. Kennedy, M. Hofmann, Z.X. Cheng, M.F. Md Din, A.J. Studer, E. Bruck, S.X. Dou. Phys. Rev. Lett. **110**, 217211 (2013).
- [10] E.G. Gerasimov, N.V. Mushnikov, T. Goto. Phys. Rev. B **72**, 064446 (2005).
- [11] J. Kaštil, Z. Arnold, O. Isnard, Y. Skourski, J. Kamarád, J.P. Itié. J. Magn. Magn. Mater. **424**, 416 (2017).
- [12] E.G. Gerasimov, R.Y. Umetsu, N.V. Mushnikov, A. Fujita, T. Kanomata. J. Phys.: Condens. Matter **19**, 486202 (2007).
- [13] E.G. Gerasimov, M.I. Kurkin, A.V. Korolyov, V.S. Gaviko. Physica B **322**, 297 (2002).
- [14] E.G. Gerasimov, N.V. Mushnikov, P.B. Terentev, K.A. Yazovskikh, I.S. Titov, V.S. Gaviko, Rie Y. Umetsu. J. Magn. Magn. Mater. **422**, 237 (2017).
- [15] M. Hofmann, S.J. Campbell, S.J. Kennedy. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3241 (2000).
- [16] M. Hofmann, S.J. Campbell, S.J. Kennedy, X.L. Zhao. J. Magn. Magn. Mater. **176**, 279 (1997).
- [17] E.G. Gerasimov, V.S. Gaviko, V.N. Neverov, A.V. Korolyov. J. Alloys Comp. **343**, 14 (2002).
- [18] E.G. Gerasimov, Yu.A. Dorofeev, V.S. Gaviko, A.N. Pirogov, A.E. Teplykh, Junghwan Park, C.S. Choi, Unggill Kong. Phys. Met. Metallogr. **94**, 161 (2002).
- [19] N.V. Mushnikov, E.G. Gerasimov, P.B. Terentev, V.S. Gaviko, K.A. Yazovskikh, A.M. Aliev. J. Magn. Magn. Mater. **440**, 89 (2017).
- [20] N.V. Mushnikov, E.G. Gerasimov. J. Alloys Comp. **676**, 74 (2016).
- [21] T. Shigeoka, N. Iwata, H. Fujii, T. Okamoto. J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, 1343 (1986).
- [22] Guoxing Li, Jianli Wang, Zhenxiang Cheng, Qingyong Ren, Chunsheng Fang, Shixue Dou. Appl. Phys. Lett. **106**, 182405 (2015).