

УДК 537.622.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ © 2024 г. Л. А. Сташкова^{a,*}, Е. Г. Герасимов^{a,b}, Н. В. Мушников^{a,b}^a Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия^b Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: lshreder@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено исследование температур магнитных фазовых переходов в сплавах $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0-1$). В области составов x от 0 до 0.3 на температурной зависимости ДСК-сигнала обнаружены λ -образные эндотермические пики вблизи температуры 300 К, связанные с магнитным фазовым переходом из ферромагнитной в слоистую антиферромагнитную структуру, и слабые аномалии в интервале температур от 458 К для $x = 0$ до 323 К для $x = 0.3$ при разупорядочении слоистой антиферромагнитной структуры. Один яркий эндотермический пик, соответствующий разупорядочению межплоскостной антиферромагнитной слоистой структуры, обнаружен в соединении YMn_2Si_2 . По полученным данным построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ в интервале температур 270–600 К. Показано, что дифференциальная сканирующая калориметрия может быть с успехом использована для определения температур различных магнитных фазовых переходов в редкоземельных интерметаллидах.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, магнитные фазовые переходы, магнитная фазовая диаграмма, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0015323024040112, EDN: WQKGNV

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения RM_2X_2 (R – редкоземельный элемент или Y; M – $3d$ -, $4d$ - или $5d$ -переходный металл; X – Si или Ge) кристаллизуются в объемно-центрированную тетрагональную структуру типа ThCr_2Si_2 (пространственная группа $I4/mmm$) [1]. В этой структуре моноатомные слои различных элементов укладываются вдоль кристаллографической оси c в строгой последовательности $-M-X-R-X-M-$. Считается, что слоистая структура ответственна за широкое разнообразие физических свойств, присущих этим соединениям [2–4]. На основе магнитных измерений RM_2X_2 установлено, что упорядочение атомов R , обладающих магнитными моментами, возникает при низкой температуре, обычно менее 60 К [5]. Среди всех M -элементов в данных соединениях только марганец несет магнитный момент. Типичные температуры магнитного упорядочения Mn составляют 300–500 К. Если расстояние между ионами марганца в слое оказывается больше некоторого критического значения $d_c \approx 0.285$ нм, в подрешетке Mn наблюдается ферромагнитный порядок, а при меньших

расстояниях – антиферромагнитный [6, 7]. В соединениях с кремнием RMn_2Si_2 ферромагнитное упорядочение наблюдается только для $R = \text{La}$, тогда как для всех остальных R – антиферромагнитное упорядочение при температурах, когда подрешетка R разупорядочена [6]. Замещение немагнитного La немагнитным Y позволяет плавно изменять межатомные расстояния и тем самым следить за трансформацией магнитных структур, возникающих исключительно в подрешетке Mn.

Изучение структуры и магнитных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ показало, что при изменении x в этой системе реализуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой ThCr_2Si_2 [8]. При концентрации иттрия $x < 0.2$ наблюдается ферромагнитный порядок, при $x > 0.2$ – антиферромагнитный. Магнитное поведение $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ предполагает наличие спин-стеклового состояния, сопровождающегося изменением знака межслойного обменного взаимодействия при изменении температуры [8, 9].

Методом дифракции нейтронов в системе $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ обнаружены четыре различные магнитоупорядоченные структуры, схематически изображенные на рис. 1 [10].

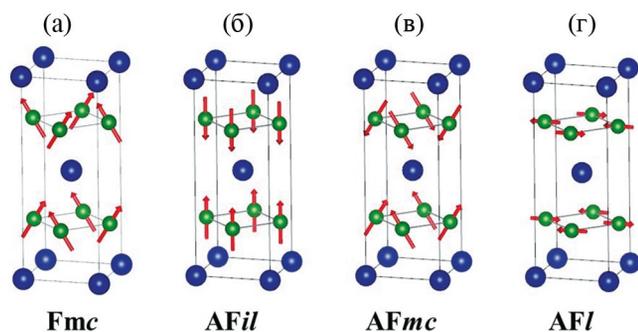


Рис. 1. Магнитные структуры соединений (а) LaMn_2Si_2 при $T < 310$ К, (б) YMn_2Si_2 , (в) $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и (г) LaMn_2Si_2 при $T > 310$ К по данным работы [10]. Большие сферы – атомы La и Y, маленькие сферы – атомы Mn. Атомы Si не показаны.

Соединение LaMn_2Si_2 при $T < 310$ К имеет скошенную ферромагнитную структуру с ферромагнитной компонентой вдоль оси c и антиферромагнитной компонентой в базисной плоскости – “ferromagnetic canted”, Fmc, согласно терминологии, введенной в работе [11] (рис. 1а). В интервале температур от 310 до 460 К в этом соединении реализуется антиферромагнитная слоистая структура, “antiferromagnetic layered”, AFI (рис. 1г) [12]. В соединении YMn_2Si_2 ниже температуры Нееля $T_N = 510\text{--}515$ К все атомы Mn в слое упорядочены ферромагнитно коллинеарно вдоль c -оси, в то время как магнитные моменты соседних слоев Mn ориентированы в противоположные стороны. Такая структура получила название “antiferromagnetic interplane layered”, AFil (рис. 1б). В области промежуточных составов при значениях x от 0.2 до 0.4 обнаружена антиферромагнитная структура “antiferromagnetic canted”, AFmc, с антиферромагнитными компонентами как вдоль c -оси, так и в базисной плоскости (рис. 1в), которая для составов вблизи $x = 0.2$ сосуществует с ферромагнитной структурой Fmc [13].

Магнитные фазовые переходы между различными магнитными структурами могут происходить при изменении концентрации, температуры или магнитного поля. Обычно в области таких переходов наблюдаются сильные эффекты в поведении электросопротивления [14, 15], магнитоstriction [15, 16], магнитотепловых свойств [17, 18], что привлекательно для практических приложений. Поэтому знание точной температуры переходов имеет важное значение для практики. Температуру или критическое поле перехода между антиферромагнитной и ферромагнитной фазами можно легко определить, используя обычные магнитные измерения. Но фазовые переходы между различными анти-

ферромагнитными фазами или между антиферромагнитной и парамагнитной фазами очень слабо проявляются в магнитных измерениях. Наиболее сложно определять температуру Нееля T_N фазы AFI. При измерении высокотемпературной магнитной восприимчивости обнаруживается лишь слабая аномалия в области T_N на температурных зависимостях обратной магнитной восприимчивости [5, 19]. Исследования магнитной нейтронографии [12, 13, 20] и эффекта Мессбауэра [21–23] позволяют однозначно идентифицировать наличие магнитоупорядоченного или неупорядоченного состояния, однако эти методы трудоемки и финансово затратны. Небольшие аномалии вблизи T_N были обнаружены при исследовании температурных зависимостей электросопротивления [5, 24] и теплового расширения [5, 25]. В работе [26] при исследовании температурной зависимости теплоемкости SmMn_2Ge_2 были обнаружены два пика, соответствующие переходам ферромагнетик – антиферромагнетик и антиферромагнетик – парамагнетик. Следовательно, эти переходы сопровождаются тепловыми эффектами.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является наиболее простым и легко доступным методом определения тепловых аномалий, возникающих в материале в области структурных и магнитных фазовых переходов. В то же время в литературе найдены единичные работы, содержащие калориметрические исследования соединений RMn_2X_2 [3, 27–29]. Для того чтобы восполнить этот пробел и установить чувствительность калориметрических методов для определения температур магнитных фазовых переходов, в настоящей работе проведен ДСК-анализ интерметаллидов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0\text{--}1$) в широком интервале температур.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.15, 0.2, 0.25, 0.26, 0.27, 0.3$ и 1) были приготовлены из чистых исходных компонент методом индукционной плавки в алундовых тиглях в атмосфере аргона. Для получения гомогенного состояния образцы отжигали в течение 1 недели при температуре 1000°C в атмосфере аргона с последующей закалкой в воду.

Данные по дифференциальной сканирующей калориметрии были получены с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в атмосфере азота особой чистоты (99.9996%) при нагреве в интервале температур 270 – 600 К со скоростью 5 и 10 К/мин.

Измерения проводили на поликристаллических образцах в виде одного куска сплава массой ~50 мг с плоской поверхностью для обеспечения теплового контакта с дном тигля, а также на порошковых образцах, что позволяло увеличить массу навески до 70–100 мг и увеличить абсолютное значение теплового эффекта. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного пакета NETZSCH Proteus Analysis®. Калибровка прибора по температуре и чувствительности проведена по точкам плавления индия (429.6 К), олова (504.9 К), висмута (544.4 К) и цинка (692.5 К).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что в соединении LaMn_2Si_2 магнитный фазовый переход между ферромагнитной структурой Fmс и плоскостной антиферромагнитной структурой AF/ происходит при температуре $T_c = 303\text{--}310$ К [5, 9, 30], а разупорядочение структуры AF/ наблюдается при $T_N = 470 \pm 10$ К [10, 23, 25]. На рис. 2а приведена кривая ДСК (поток тепла W в зависимости от температуры T), полученная при сканировании образца LaMn_2Si_2 в форме одного куска в корундовом тигле со скоростью 10 К/мин. Тепловой поток W при температуре около 311 К испытывает четко выраженную эндотермическую λ -образную аномалию, характерную для фазовых переходов 2-го рода. При детальном рассмотрении обнаруживается еще одна аномалия вблизи 460 К, которая может быть связана с тепловым эффектом в T_N . Наглядно эту аномалию можно видеть на температурной зависимости первой производной от теплового потока $dW/dT(T)$, также приведенной на рис. 2а.

Чтобы более продемонстрировать тепловой эффект при температуре Нееля, были предприняты попытки использования порошковых образцов большей массы, тигля из сплава платина-родий и уменьшения скорости съемки. На рис. 2б показаны кривые ДСК для порошкового образца, нагреваемого в Pt/Rh тигле со скоростью 5 К/мин. Из сравнения с данными рис. 2а видно, что λ -образный эндотермический пик вблизи T_c стал более узким и интенсивным, абсолютная величина теплового эффекта превращения увеличилась от 0.3 до 0.5 Дж/г, а температура минимума сместилась в область более высоких температур, до 308 К. Эффект смещения эндотермического пика обусловлен наличием термического запаздывания — отставания температуры образца от температуры нагревателя [31, 32], которое оказывается тем больше, чем больше скорость нагрева.

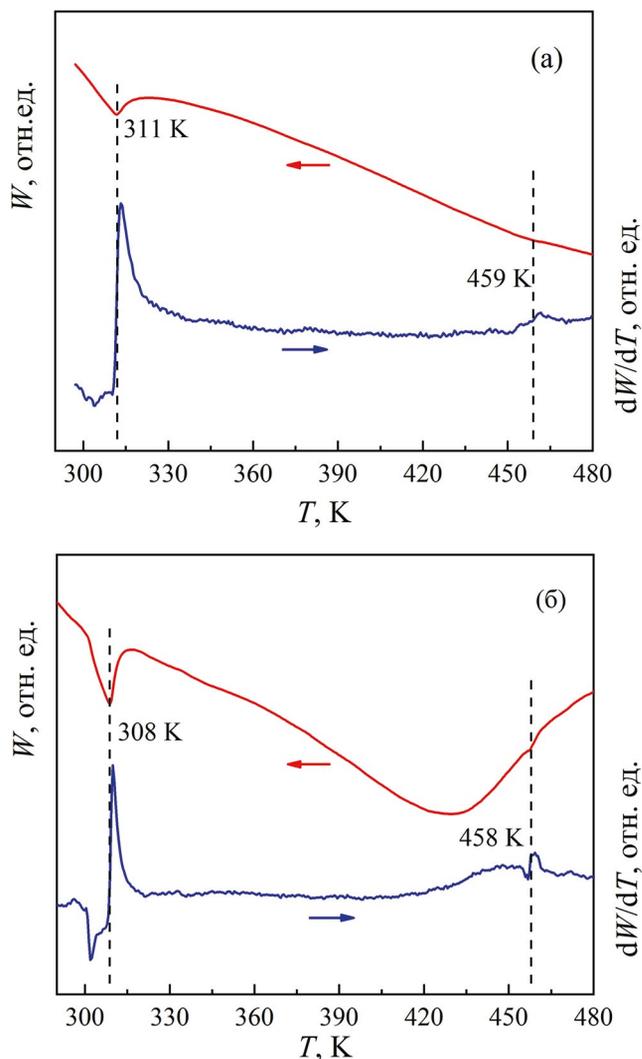


Рис. 2. Кривые ДСК и первые производные ДСК-сигнала по температуре соединения LaMn_2Si_2 : (а) образец в виде куска, корундовый тигель, скорость нагрева 10 К/мин, (б) порошковый образец, тигель Pt/Rh, скорость нагрева 5 К/мин.

Широкий минимум на кривой $W(T)$ вблизи температуры 430 К (рис. 2б) является приборной базовой линией; он наблюдается на кривой ДСК пустого Pt/Rh тигля и не связан с состоянием образцов. При использовании корундового тигля данная аномалия отсутствует.

Высокотемпературный минимум при температуре Нееля 458 К, хотя и остается слабым, все же более отчетливо проявляется на зависимости первой производной сигнала ДСК от температуры (см. рис. 2б). Таким образом, использование порошкового образца, Pt/Rh тигля и уменьшение скорости нагрева позволяет увеличить абсолютную величину теплового эффекта превращения и зафиксировать слабые пики, связанные с магнитными фазовыми переходами. С учетом

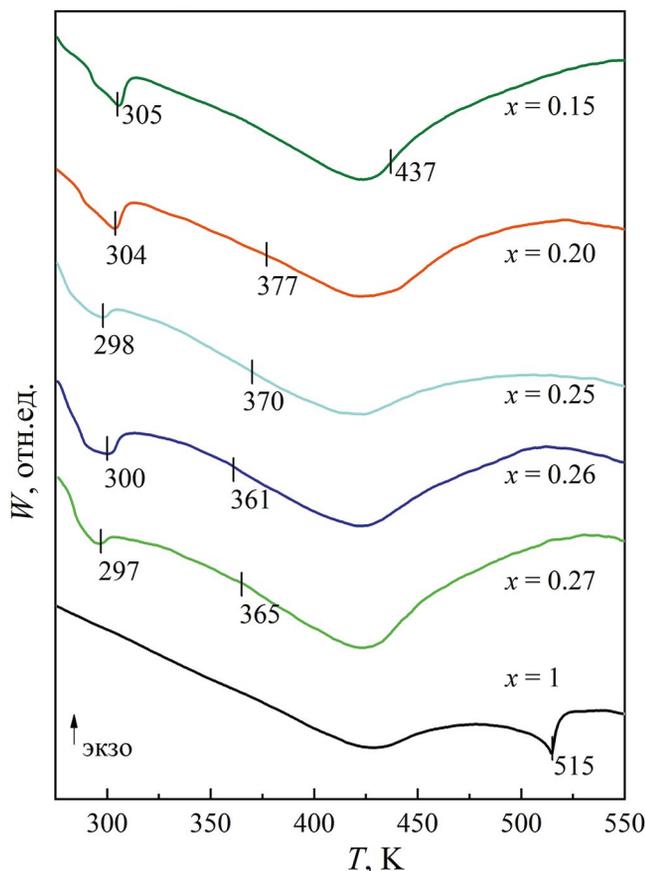


Рис. 3. Кривые ДСК-соединений $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0.15-1$). Штрихами показаны температуры магнитных фазовых переходов, определенные из зависимостей $dW/dT(T)$.

экспериментально определенных оптимальных условий съемки кривых ДСК, измерения остальных исследуемых составов были проведены на порошковых образцах со скоростью сканирования 5 К/мин с использованием Pt/Rh тигля.

На рис. 3 приведены Кривые ДСК порошковых образцов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ с $x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.26, 0.27$ и 1. На всех кривых кроме $x = 1$ наблюдается эндотермический минимум при температуре T_c фазового перехода ферромагнетик–антиферромагнетик. Абсолютная величина теплового эффекта данных превращений составляет 0.4–0.7 Дж/г, что существенно меньше величин изменения энтальпии при структурных фазовых переходах 1-го рода. Согласно результатам ДСК, T_c незначительно уменьшается с ростом концентрации иттрия от 305 К для $x = 0.15$ до 297 К для $x = 0.27$.

Магнитный фазовый переход антиферромагнетик–парамагнетик для составов с концентрацией иттрия от 0.15 до 0.27 практически не проявляется на зависимостях $W(T)$. Однако на зависимостях первой производной от теплового

потока $dW/dT(T)$ можно выделить слабые пики, которые могут быть связаны с тепловыми эффектами при T_N . Положение этих пиков на температурной шкале показано соответствующими отметками на рис. 3. В соединении с $x = 0.15$ температура Нееля составляет 437 К, и ее значение уменьшается до 363 К с ростом концентрации иттрия в сплаве до $x = 0.27$.

На кривой ДСК соединения YMn_2Si_2 наблюдается лишь один четко выраженный λ -образный эндотермический пик при температуре 515 К. Форма пика соответствует фазовому переходу 2-го рода. Согласно данным магнитных измерений [8], нейтронографии [10] и эффекта Мессбауэра [23] эта температура практически совпадает с температурой T_N разупорядочения антиферромагнитной фазы AFil . Тепловой эффект превращения фазы AFil в парамагнитную составляет –1.5 Дж/г.

Для практических приложений особенно важны составы вблизи трикритической точки на фазовой диаграмме, в которой сходятся линии магнитных фазовых переходов ферромагнетик–антиферромагнетик, ферромагнетик–парамагнетик и антиферромагнетик–парамагнетик. В области трикритической точки магнитная структура оказывается наиболее чувствительной к приложению магнитного поля [33], что позволяет в относительно малых полях получать значительные магнитокалорические и магнитоупругие эффекты. Согласно магнитной фазовой диаграмме $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, опубликованной в [23], трикритическая точка примерно соответствует концентрации иттрия $x = 0.3$.

Кривые ДСК и первые производные сигнала ДСК по температуре соединения $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

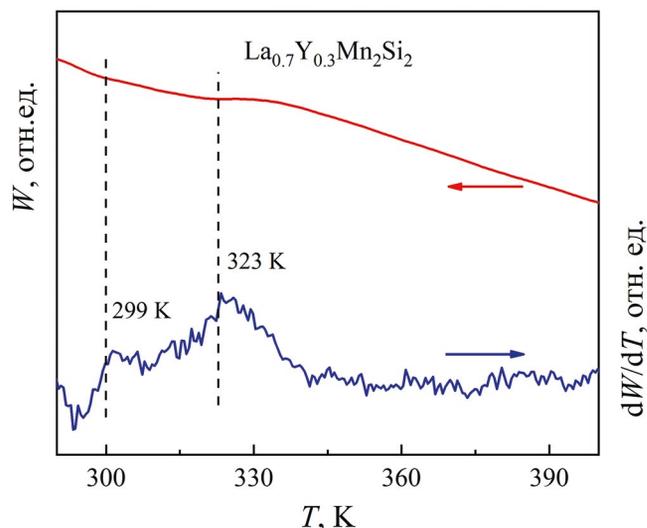


Рис. 4. Кривые ДСК и первые производные ДСК-сигнала по температуре соединения $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$.

приведены на рис. 4. На зависимости $W(T)$ видны слабые перегибы в области температур 295–330 К. На температурной зависимости первой производной от теплового потока $dW/dT(T)$ эти перегибы проявляются в форме двух пиков, что позволяет выделить две температуры перехода: 299 К и 323 К. Логично было бы пик при 299 К связать с магнитным фазовым переходом между ферромагнитной и антиферромагнитной фазами. Однако данные магнитных измерений [8, 34] однозначно указывают на антиферромагнитное состояние $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ во всем температурном интервале магнитного упорядочения. Учитывая данные нейтронной дифракции [20], можно предположить, что пик при 299 К соответствует переходу из фазы AFil в фазу AFI (либо AFmc), а пик при 323 К – переходу из фазы AFI (либо AFmc) в парамагнитную фазу. Для уточнения типа магнитных структур необходимо проведение нейтрон-дифракционного исследования. Следует отметить, что переход между двумя антиферромагнитными фазами ранее не фиксировали в интерметаллидах RMn_2X_2 .

Магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, полученная по результатам исследования ДСК в данной работе, приведена на рис. 5. На этом же рисунке представлены значения температур магнитных фазовых переходов, полученных из измерений магнитной восприимчивости и намагниченности [8, 15], нейтронной дифракции [10, 13, 20] и эффекта Мессбауэра [23]. Видно, что определенные нами значения температур перехода из ферромагнитной фазы Fmc в антиферромагнитную AFI при $x < 0.3$, а также температуры разупорядочения антиферромагнитных фаз находятся в разумном согласии с результата-

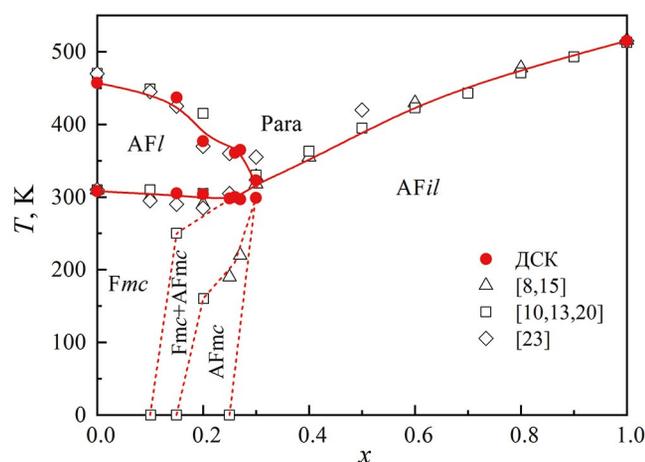


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, построенная на основе исследования ДСК, а также на основе литературных данных по магнитной восприимчивости [8, 15], нейтронной дифракции [10, 13, 20] и эффекта Мессбауэра [23].

ми предыдущих исследований. Небольшое отличие температур T_c , определенных из исследования эффекта Мессбауэра, по-видимому, связано с тем, что мессбауэровские эксперименты были выполнены на образцах, в которых часть марганца была замещена изотопом ^{57}Fe .

Часть магнитной фазовой диаграммы при $x < 0.3$ и $T < 300$ К построена только качественно на основе литературных данных и нуждается в уточнении. Сосуществование ферро- и антиферромагнитной фаз, вероятно, связано с локальной флуктуацией состава сплава и чрезвычайно высокой чувствительностью обменных взаимодействий к изменению межатомного расстояния. Наличие в образцах обменных взаимодействий разного знака может приводить к возникновению состояния спинового стекла и/или фрустрированного магнитного состояния, что проявляется в магнитных измерениях [8, 9], а также приводит к уширению мессбауэровских спектров [23]. Для понимания причин изменений обменных взаимодействий в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ оказываются полезными и исследования электронной структуры с использованием фотоэмиссионной спектроскопии [35]. Для уточнения магнитной фазовой диаграммы необходимо проведение измерений магнитных свойств и нейтронной дифракции составов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ вблизи трикритической точки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые предпринята попытка определения температур магнитных фазовых переходов в соединениях RMn_2Si_2 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве объекта исследования выбрана система $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, в которой ранее методом дифракции нейтронов были обнаружены четыре магнитоупорядоченные фазы. Имеющиеся данные о температурном интервале стабильности этих структур позволили связать отдельные пики на кривых ДСК с магнитными фазовыми переходами в системе.

Установлено, что температуры фазовых переходов от скошенной ферромагнитной структуры Fmc к слоистой антиферромагнитной структуре AFI и от межплоскостной антиферромагнитной слоистой структуры AFil в парамагнитное состояние очень хорошо могут быть определены в экспериментах ДСК. На кривых ДСК наблюдаются ярко выраженные λ -образные эндотермические пики. Абсолютная величина теплового эффекта при этих переходах составляет 0.4–1.5 Дж/г.

Магнитные фазовые переходы из слоистой антиферромагнитной структуры AFI в парамаг-

нитное состояние для составов с $x < 0.3$ практически не проявляются на температурных зависимостях сигнала ДСК, но достаточно четко прослеживаются на зависимостях первой производной от теплового потока по температуре.

Для состава $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, наиболее близко по концентрации расположенного к трикритической точке фазовой диаграммы, на температурной зависимости первой производной от теплового потока обнаружены два близко расположенных пика, один из которых предположительно может быть связан с фазовым переходом между двумя антиферромагнитными фазами: AFil и AFI (либо AFmc). Такие переходы ранее не регистрировали в соединениях RMn_2Si_2 .

Магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, полученная по результатам исследования ДСК, совпадает с фазовыми диаграммами, построенными по литературным данным. Следовательно, дифференциальная сканирующая калориметрия является легко доступным методом, который может быть использован для точного определения температур магнитных фазовых переходов, наблюдаемых в интерметаллидах RMn_2Si_2 .

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-12-00265, <https://rscf.ru/project/23-12-00265/>, ИФМ УРО РАН). Калориметрические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УРО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ban Z., Sikirca M.* The crystal structure of ternary silicides ThM_2Si_2 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ and Cu) // *Acta Cryst.* 1965. V. 18. P. 594–599.
2. *Shatrak M.* ThCr_2Si_2 structure type: the “perovskite” of intermetallics // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 272. P. 198–209.
3. *Fang C., Li G., Wang J., Hutchison W.D., Ren Q.Y., Deng Z., Ma G., Dou S., Campbell S.J., Cheng Z.* New insight into magneto-structural phase transitions in layered TbMn_2Ge_2 -based compounds. *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 45814–14.
4. *Sapkota A., Ueland B.G., Anand V.K., Sangeetha N.S., Abernathy D.L., Stone M.B., Niedziela J.L., Johnston D.C., Kreyssig A., Goldman A.I., McQueeney R.J.* Effective one-dimensional coupling in the highly frustrated square-lattice itinerant magnet $\text{CaCo}_{2-y}\text{As}_2$ // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. P. 147201–5.
5. *Szytuła A., Leciejewicz J.* Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type // *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / Ed. by K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam. 1989. V. 12. Ch. 83. P. 133–211.
6. *Szytuła A.* Magnetic properties of ternary intermetallic rare-earth compounds // *Handbook of magnetic materials* / Ed. by K.H.J. Buschow. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam. 1991. V. 6. Ch. 2. P. 85–180.
7. *Baranov N.V., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V.* Magnetism of compounds with a layered crystal structure // *Phys. Met. Metal.* 2011. V. 112. No. 7. P. 711–744.
8. *Sampathkumaran E.V., Chaughule R.S., Gopalakrishnan K.V., Malik S.K., Vijayaraghavan R.* Magnetic properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ system // *J. Less-Common Met.* 1983. V. 92. P. 35–40.
9. *Chaughule R.S., Radhakrishnamurty C., Sampathkumaran E.V., Malik S.K., Vijayaraghavan R.* AC magnetic susceptibility and hysteresis studies on $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ intermetallic compounds // *Mat. Res. Bull.* 1983. V. 18. P. 817–821.
10. *Ijjaali I., Venturini G., Malaman B., Ressouche E.* Neutron diffraction study of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ solid solution ($0 \leq x \leq 1$) // *J. Alloys Compounds.* 1998. V. 266. P. 61–70.
11. *Venturini G., Welter R., Ressouche E., Malaman B.* Neutron diffraction study of $\text{Nd}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{Mn}_2\text{Si}_2$: A SmMn_2Ge_2 -like magnetic behaviour compound // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 150. P. 197–212.
12. *Hofmann M., Campbell S.J., Kennedy S.J., Zhao X.L.* A neutron diffraction study of LaMn_2Si_2 (10–473 K) // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. V. 176. P. 279–287.
13. *Hofmann M., Campbell S.J., Kennedy S.J.* Competing magnetic interactions in $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ – coexistence of canted ferromagnetism and antiferromagnetism // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 486202–9.
14. *VanDover R.B., Gyorgy E.M., Cava R.J., Krajewski J.J., Felder R.J., Peck W.F.* Magnetoresistance of SmMn_2Ge_2 : A layered antiferromagnet // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 6134–6137.
15. *Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Koyama K., Kanomata T., Watanabe K.* Positive magneto-resistance and large magnetostriction at first-order antiferro–ferromagnetic phase transitions in RMn_2Si_2 compounds // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20. P. 445219–6.
16. *Mushnikov N.V., Gerasimov E.G.* Magnetostriction of $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ compound // *J. Alloys Compounds.* 2016. V. 676. P. 74–79.
17. *Emre B., Dincer I., Elerman Y., Aksoy S.* An investigation of magnetocaloric effect and its implementation in critical behavior study of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ compounds // *Solid State Sci.* 2013. V. 22. P. 1–7.
18. *Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S., Yazovskikh K.A., Aliev A.M.* Magnetic phase transitions and magnetocaloric effect in layered intermetallic $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ compound // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 440. P. 89–92.
19. *Gerasimov E.G., Umetsu R.Y., Mushnikov N.V., Fujita A., Kanomata T.* Magnetic anisotropy of $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

- compound // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 486202–9.
20. Kennedy S.J., Kamiyama T., Oikawa K., Campbell S.J., Hofmann M. Mixed magnetic phases in $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ – high resolution diffraction // *Appl. Phys. A.* 2002. V. 74. Suppl. P. S880–S882.
 21. Nowik I., Levi Y., Felner I., Bauminger E.R. New multiple magnetic phase transitions and structures in RMn_2X_2 , X = Si or Ge, R = rare earth // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 147. P. 373–384.
 22. Nowik I., Felner I., Bauminger E.R. A non-magnetic Fe probe of multiple magnetic phase transitions in $\text{RMn}_2\text{Si}_2\text{Ge}_x$, R = rare earth // *Il Nuovo Cimento.* 1996. V. 18D. P. 275–280.
 23. Campbell S.J., Cadogan J.M., Zhao X.L., Hofmann M., Li H.S. Magnetic transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ – Mössbauer investigation (4.2–520 K) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. V. 11. P. 7835–7850.
 24. Подгорных С.М., Казанцев В.А., Герасимов Е.Г. Анализ магнитных вкладов в тепловое расширение соединения SmMn_2Ge_2 // *ФММ.* 2000. Т. 90. № 6. С. 49–57.
 25. Подгорных С.М., Казанцев В.А., Герасимов Е.Г. Тепловое расширение соединений RMn_2X_2 (R = Y, La, Sm; X = Si, Ge) в области перехода в магнитоупорядоченное состояние // *ФММ.* 2003. Т. 96. № 2. С. 62–67.
 26. Slaski M., Szytuła A. Specific heat of SmMn_2Ge_2 : evidence of a magnetic phase transition at T_N // *J. Alloys Compounds.* 2004. V. 363. P. L12–L13.
 27. Kervan S., Kılıç A., Gencer A. AC susceptibility, XRD and DSC studies of $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ silicides // *Physica B: Condens. Matter.* 2004. V. 344. P. 195–200.
 28. Kervan S., Kılıç A., Aksu E., Gencer A. Magnetic behavior in $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ silicides by XRD, DSC and AC susceptibility measurements // *Phys. Stat. Sol. (b).* 2005. V. 242. P. 3195–3200.
 29. Lin S.D., Chen X.L., Wang J., Zhu C.F., Rong M.H., Rao G.H., Zhou H.Y. Magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{Nd}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ alloy // *Advanced Mater. Research.* 2017. V. 1142. P. 47–52.
 30. Gerasimov E.G., Kurkin M.I., Korolyov A.V., Gaviko V.S. Magnetic anisotropy and ferro-antiferromagnetic phase transition in LaMn_2Si_2 // *Phys. B.* 2002. V. 322. P. 297–305.
 31. Illers K.H. Die Ermittlung Des Schmelzpunktes von Kristallinen Polymeren Mittels Wärmeflusskalorimetrie (DSC) // *Europ. Polymer J.* 1974. V. 10. P. 911–916.
 32. Сташкова Л.А., Мушников Н.В., Гавико В.С., Протасов А.В. Калориметрические исследования фазовых превращений в сплавах Fe–Ni // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 10. С. 1038–1045.
 33. Mushnikov N.V., Kuchin A.G., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S., Serikov V.V., Kleinerman N.M., Vershinin A.V. Magnetic phase transitions in $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$, $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$, $\text{Lu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{17}$, and $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_x\text{Al}_{0.12-x})_{13}$ intermetallic compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 383. P. 196–202.
 34. Gerasimov E.G., Kanomata T. Gaviko V.S. Interrelation between electronic structure and interatomic distances for RMn_2X_2 compounds // *Physica B.* 2007. V. 390. P. 118–123.
 35. Кузнецова Т.В., Корх Ю.В., Гребенников В.И., Раздвинчик Д.И., Пономарева Е.А., Герасимов Е.Г., Мушников Н.В. Исследование электронных состояний и магнитной доменной структуры слоистых интерметаллидов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.25$) методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии и магнитно-силовой микроскопии // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 5. С. 482–490.

Calorimetric Studies of Phase Transformations in the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ System

L. A. Stashkova^{1,*}, E. G. Gerasimov^{1,2}, N. V. Mushnikov^{1,2}

¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: lshreder@imp.uran.ru

Differential scanning calorimetry (DSC) is used to determine the magnetic phase transformation temperatures of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0–1$) alloys. For the compositions with x from 0 to 0.3, the temperature dependences of DSC signal exhibit λ -like endothermic effects observed near 300 K, which are related to the magnetic phase transition from the ferromagnetic to layered antiferromagnetic structure, and weak anomalies, which are observed in a temperature range of from 458 K for the composition with $x = 0$ to 323 K for the composition with $x = 0.3$ upon disordering of the layered antiferromagnetic structure. A clear endothermic peak corresponding to the disordering of interplane antiferromagnetic layered structure was found for the YMn_2Si_2 . The data obtained are used to construct the magnetic phase diagram of the $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ system in a temperature range of 270–600 K. The differential scanning calorimetry is shown to be successfully used for the determination of temperatures of various magnetic phase transformations in rare-earth intermetallic compounds.

Keywords: rare-earth intermetallic compounds, magnetic phase transitions, magnetic phase diagram, differential scanning calorimetry