

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 538.9

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДА LaMn_2Si_2 МЕТОДАМИ
СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
И МАГНИТНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. Ю. В. Корх^{a,*}, Е. А. Пономарева^a, А. В. Дружинин^{a,b},
Е. Г. Герасимов^{a,b}, Н. В. Мушников^{a,b}, Т. В. Кузнецова^{a,b}

^a Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^b Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) впервые получены рамановские спектры соединения LaMn_2Si_2 . Проведено исследование изменения спектральных характеристик комбинационного рассеяния в температурном интервале 263–553 К. Определена высокая чувствительность метода рамановской спектроскопии к изменению магнитного состояния, вызванного температурным воздействием. Обнаружено изменение спектральных характеристик моды колебаний атомов марганца вблизи температур Кюри и Нееля. Методом магнитно-силовой микроскопии исследованы особенности магнитной микроструктуры на поверхности LaMn_2Si_2 при комнатной температуре. Обнаружено изменение типа магнитной доменной структуры в соединении LaMn_2Si_2 при охлаждении от 298 К до 263 К.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, слоистые редкоземельные интерметаллиды, магнитная доменная структура, магнитно-силовая микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323024030064, EDN: WUAAEH

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды на основе редкоземельных и переходных металлов вызывают значительный интерес благодаря наличию нескольких магнитных фазовых переходов. Тройные редкоземельные интерметаллиды LaMn_2Si_2 обладают уникальными магнитными свойствами, обусловленными обменным взаимодействием между ионами марганца и редкоземельными атомами [1, 2]. Данное соединение является ферромагнетиком с угловой магнитной структурой при температуре ниже $T_C = 305$ К и имеет антиферромагнитное упорядочение при температуре до $T_N = 470$ К. Существенное влияние на магнитные свойства таких систем оказывает внутрислойное расстояние между атомами марганца, которые располагаются в атомных плоскостях (слоях), чередующихся вдоль тетрагональной c -оси в определенной последовательности: $-\text{Mn}-\text{Si}-\text{R}-\text{Si}-\text{Mn}-$ [3].

Метод комбинационного рассеяния света (КРС), или рамановская спектроскопия, основанный на облучении материалов монохроматическим светом и анализе рассеянного излучения, позволяет получать информацию о спектральных характеристиках внутримолекулярных и межмолекулярных колебаний, особенностях кристаллической решетки, фазовых переходах, процессах кристаллизации, химическом составе исследуемых веществ [4, 5]. В настоящее время рамановская спектроскопия широко применяется в различных отраслях науки и техники для изучения структуры материалов. Интерес представляет исследование чувствительности рамановской спектроскопии к изменению колебательных и структурных свойств соединения LaMn_2Si_2 при различных температурах.

Соединение LaMn_2Si_2 кристаллизуется в тетрагональной слоистой кристаллической структуре типа ThCr_2Si_2 (пространственная группа $I4/mmm$, точечная группа D_{4h}). Существует огра-

ниченное количество работ о спектральных данных КРС в подобных кристаллических структурах [6–8]. Для соединения LaMn_2Si_2 исследования рамановских спектров, насколько нам известно, ранее не проводили.

Для визуализации изменения локальной магнитной доменной структуры LaMn_2Si_2 при изменении температуры в работе использован метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Благодаря высокой чувствительности и разрешению магнитно-силовая микроскопия в настоящее время становится одной из наиболее популярных методов исследования поверхности магнитных материалов бесконтактным способом [9–11].

В настоящей работе выполнены сравнительные исследования температурного поведения основных параметров линий в спектрах КРС и исследование влияния температуры на магнитную доменную структуру соединения LaMn_2Si_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединение LaMn_2Si_2 было получено из исходных чистых компонентов La, Mn и Si методом индукционной плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом в вакууме при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 1 недели. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$. Согласно результатам рентгеновского фазового анализа, все образцы являются однофазными и кристаллизуются в тетрагональную структуру типа ThCr_2Si_2 , постоянные решетки при комнатной температуре опубликованы ранее [2, 12].

Исследования спектров КРС выполнены на конфокальном рамановском микроскопе Confotec MR200 (SOL Instruments) при использовании зеленого лазера ($\lambda = 532$ нм) с мощностью возбуждающего излучения 76 мВт при времени экспозиции 30 с и количестве усреднений 5. Использовали следующие параметры измерений КРС: объектив $40\times$ (Olympus) с апертурой 0.75, дифракционная решетка 1200/600 линий, пинхолл 100 мкм. Пространственное разрешение рамановского микроскопа составляет 0.44 мкм, спектральное разрешение 1.4 см^{-1} .

Рамановские спектры при различных температурах получены с помощью термостоллика, точность поддержания температуры составляет 1 К.

Магнитная доменная структура образца LaMn_2Si_2 изучена с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Solver Next в режиме магнитно-силовой микроскопии. Измерения проводили в окружающей среде при температурах 273, 283 и 290 К и влажности 25–30%. Намагниченные кремниевые зонды с CoCr-покрытием с радиусом кривизны менее 30 нм и резонанс-

ной частотой кантилевера 75 кГц и силовой константой 1–5 Н/м использованы для визуализации магнитной структуры поверхности образца в двухпроходном полуконтактном режиме. В первом проходе поверхность сканировали в полуконтактном режиме с амплитудой колебаний зонда около 4–5 нм. Затем зонд отводили на расстояние $d_z = 300$ нм от поверхности образца (расстояние между поверхностью и зондом в каждой точке сканирования поддерживали постоянным) и образец сканировали относительно записанного профиля рельефа на первом проходе. Дальнейшие магнитные силы, вызывающие притяжение и отталкивание магнитного зонда от различных полюсов магнитных доменов образца, вызывают фазовый сдвиг колебаний магнитного кантилевера во время второго прохода и определяют распределение z -компоненты градиента силы магнитного взаимодействия зонда с образцом, при этом исключается влияние рельефа поверхности образца на результаты магнитно-силового сканирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рамановская микроскопия

Для тетрагональной кристаллической структуры типа ThCr_2Si_2 , к которой относится соединение LaMn_2Si_2 , из 12 характерных для нее оптических фононов, раман-активными будут следующие моды $A_{1g} + B_{1g} + 2E_g$ [7]. При этом A_{1g} включает в себя только колебания атомов Si, мода B_{1g} – колебания только атомов Mn, двум фононам E_g соответствуют колебания атомов Mn и Si. Моды, соответствующие смещениям атомов лантана – раман-неактивные [6]. На рис. 1 показано схематическое изображение колебаний раман-активных фононных мод в LaMn_2Si_2 .

Рамановские спектры, измеренные на LaMn_2Si_2 при различной температуре, показаны на рис. 2. Спектры КРС при комнатной температуре 298 К и при охлаждении до температуры 263 К, представлены на рис. 2а. На рис. 2б приведены спектры КРС LaMn_2Si_2 при нагревании в температурном интервале от 296 К до 553 К. Указанные температурные интервалы были выбраны с целью выявления особенностей спектральных характеристик комбинационного рассеяния света при охлаждении LaMn_2Si_2 и при магнитных фазовых переходах: из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное и парамагнитное состояния.

Из рис. 2 видно, что в спектрах КРС LaMn_2Si_2 при различных температурах обнаружены пики, соответствующие основным рамановским модам колебаний структуры типа ThCr_2Si_2 [7, 8] в следующих областях частот: A_{1g} ($364\text{--}380\text{ см}^{-1}$), B_{1g} ($157\text{--}175\text{ см}^{-1}$), моды $E_g^{(1)}$ ($98\text{--}102\text{ см}^{-1}$) и $E_g^{(2)}$ ($266\text{--}268\text{ см}^{-1}$). Кроме того, в спектрах при-

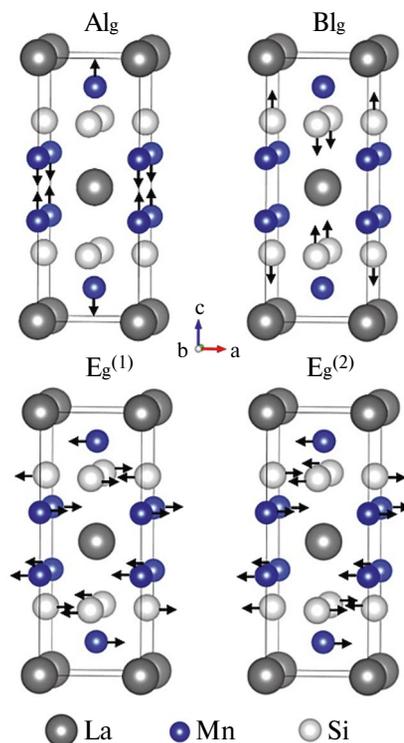


Рис. 1. Тетрагональная кристаллическая структура и схематическое изображение колебаний раман-активных фоновых мод в LaMn_2Si_2 .

существуют дополнительные пики, вызванные колебаниями атомов La (область частот $72\text{--}73\text{ см}^{-1}$), марганца ($639\text{--}643\text{ см}^{-1}$) и кремния (области частот $522\text{--}525$ и $986\text{--}990\text{ см}^{-1}$), а также окислением поверхности образца на воздухе (пики на частотах $480\text{--}482$ и $725\text{--}726\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям связей Mn–O [13, 14], пики на частоте $845\text{--}848\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям связей Si–O [15]). Интерпретация спектров КРС приведена в табл. 1.

Таблица 1. Частоты, выделенные на спектрах КРС LaMn_2Si_2

Частота, см^{-1}	Интерпретация
72–73	Колебания атомов La
98–102	E_{g1} мода ThCr_2Si_2 (Mn и Si)
157–175	B_{1g} мода ThCr_2Si_2 (Mn)
217–220	Колебания атомов Mn
266–268	E_{g2} мода ThCr_2Si_2 (Mn и Si)
364–380	A_{1g} мода ThCr_2Si_2 (Si)
480–482	Колебания связей Mn–O
522–525	Колебания атомов Si
639–643	Колебания атомов Mn
725–726	Колебания связей Mn–O
845–848	Колебания связей Si–O
986–990	Колебания атомов Si

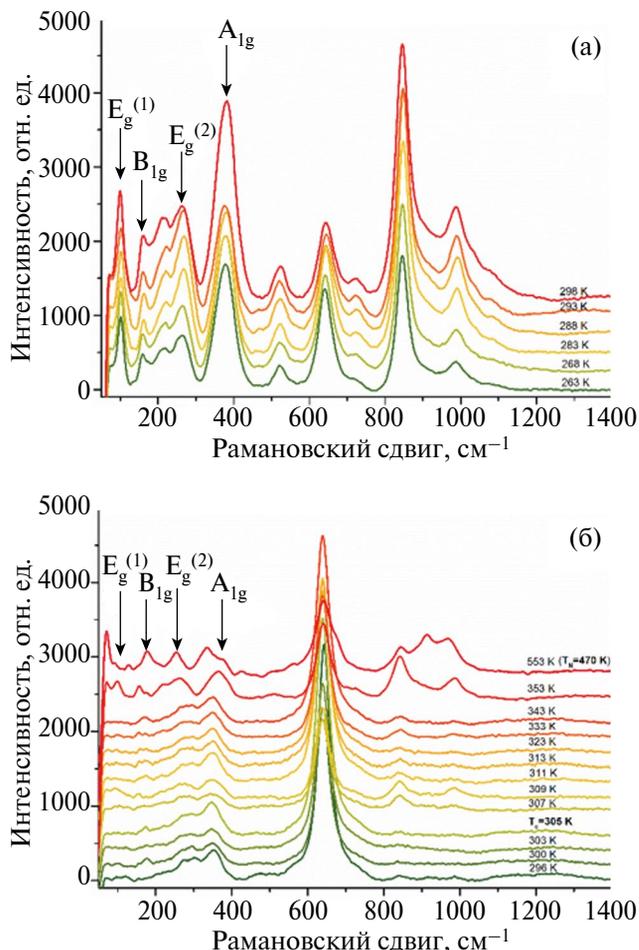


Рис. 2. Спектры КРС LaMn_2Si_2 при температурах $263\text{--}298\text{ К}$ (а) и $T = 296\text{--}553\text{ К}$ (б).

Различие в спектрах можно объяснить различной концентрацией элементов в пределах области детектирования (диаметр лазерного пучка составляет около 0.8 мкм). Для спектров первого типа обнаружено, что интенсивность, ширина и положение максимумов мод $E_g^{(1)}$ и A_{1g} не меняется при температурах ниже комнатной, что может говорить о нечувствительности данных мод к снижению температуры (рис. 2а).

При этом заметно существенное увеличение интенсивности всех пиков при $T = 298\text{ К}$. Из рис. 2б видно уширение всех мод колебаний A_{1g} , B_{1g} , $E_g^{(1)}$ и $E_g^{(2)}$ и существенный сдвиг вправо, в сторону больших частот, максимумов моды A_{1g} , соответствующей колебаниям атомов кремния в составе ThCr_2Si_2 -подобной структуры. Подобный сдвиг в сторону больших частот с ростом температуры может быть связан с возникновением сжимающих напряжений и укорочением химических связей. Интерес представляет исследование изменения полной ширины на половине высоты (FWHM) пика, соответствующего колебаниям марганца в области частот $639\text{--}643\text{ см}^{-1}$

вблизи температур магнитного фазового перехода при 305 К.

Для этого соответствующие пики (в увеличенном масштабе представлены на рис. 3) были аппроксимированы с помощью функции Лоренца и определены значения FWHM. Зависимость FWHM от температуры представлена на рис. 4. Обнаружен резкий скачок параметра FWHM при температуре $T = 307$ К, что может указывать на локальное разупорядочение структуры, а также на изменение электрон-фононного взаимодействия между атомами, связанного с переходом LaMn_2Si_2 из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние при данной температуре.

Обнаружено резкое уменьшение интенсивности данного пика в интервале температур 307–309 К (рис. 5), что также подтверждает локальное разупорядочение в подрешетке марганца, происходящее вблизи температуры Кюри при переходе в антиферромагнитное состояние.

Магнитный переход при температуре 470 К сопровождается резким увеличением параметра FWHM при температуре 553 К до 49.8 см^{-1} , в то время как в интервале 296–340 К данный параметр изменяется в пределах $37\text{--}43.9 \text{ см}^{-1}$. Уширение пика на частоте $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ при нагревании до температур выше температуры Нееля, а также существенное снижение интенсивности данного пика при 553 К указывает на более существенное разупорядочение в подрешетке марганца при переходе из антиферромагнитного состояния в парамагнитное, чем при переходе из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное.

Полученные результаты подтверждают высокую чувствительность моды колебаний атомов марганца на частоте $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ к изменениям магнитного состояния интерметаллида LaMn_2Si_2 при различных температурах, а также эффективность использования метода рамановской спектроскопии при исследовании магнитных фазовых переходов в материалах.

Магнитно-силовая микроскопия

Топография и магнитно-силовые изображения для LaMn_2Si_2 представлены на рис. 6. На топографических изображениях (рис. 6а) видны крупномасштабные изменения рельефа образца LaMn_2Si_2 . При этом МСМ-изображения демонстрируют неравномерность распределения градиента магнитных сил по поверхности образца, которая не коррелирует с особенностями топографии.

Контраст в МСМ-изображениях связан с распределением локальной намагниченности в образце. Белый цвет на МСМ-изображении соответствует более высоким значениям фазы МСМ-сигнала и большому изменению z -компо-

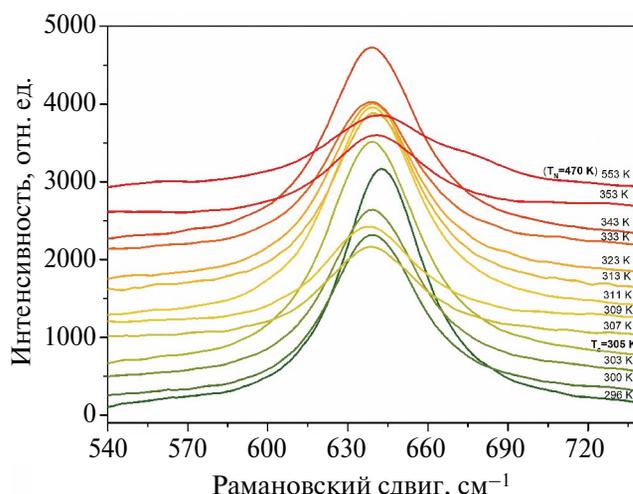


Рис. 3. Рамановские пики в области частот $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ LaMn_2Si_2 при температурах $T = 296\text{--}553$ К.

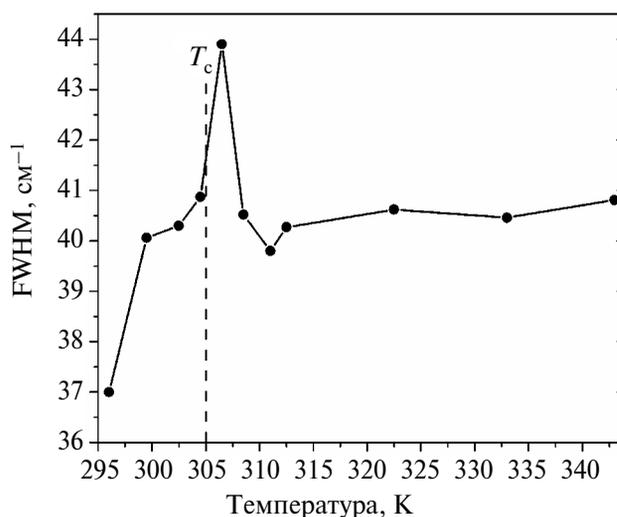


Рис. 4. Изменение полной ширины на половине максимума высоты пиков на частоте $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ вблизи температуры Кюри для LaMn_2Si_2 .

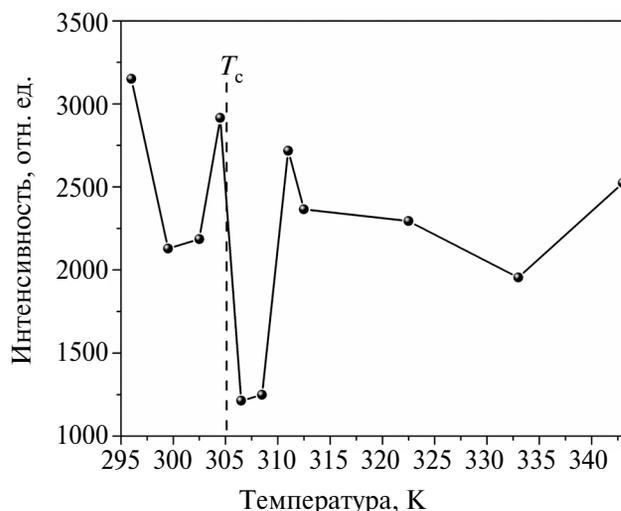


Рис. 5. Изменение интенсивности пиков на частотах $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ вблизи температуры Кюри для LaMn_2Si_2 .

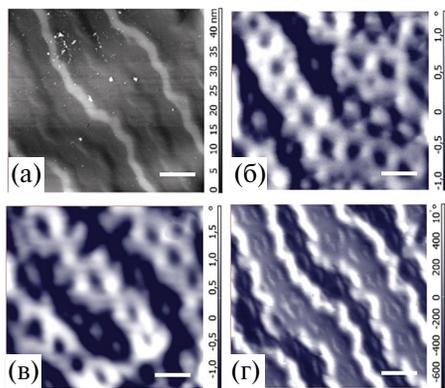


Рис. 6. Топография (а) и соответствующие магнитно-силовые изображения поверхности LaMn_2Si_2 , полученные при температуре 273 К (б), 283 К (в) и 298 К (г). Размер линии в правом нижнем углу изображений составляет 5 мкм.

ненты магнитного поля, что указывает на области с более высокой намагниченностью.

Из рис. 6б и рис. 6в видно, что в LaMn_2Si_2 при $T = 273$ К и 283 К наблюдается ярко выраженная высококонтрастная лабиринтная магнитная доменная структура наряду с цепочками кольцевых доменов различной длины. Такая сложная магнитная структура обычно характерна для одноосных ферро- и ферримагнетиков в плоскости, перпендикулярной оси легкого намагничивания, при определенных соотношениях константы магнитной анизотропии и константы обменного взаимодействия [3]. С ростом температуры количество кольцевых доменов уменьшается и в магнитной микроструктуре преобладают полосовые домены (рис. 6г). При комнатной температуре $T = 298$ К (см. рис. 6г), которая ближе к температуре Кюри, визуализируются только полосовые домены с фазовой вариацией МСМ-сигнала в 2–3 раза меньшей по амплитуде.

В целом магнитная доменная структура в соединении LaMn_2Si_2 подтверждает существование сильной одноосной магнитной анизотропии в марганцевой подрешетке [1–3]. Полученные результаты магнитно-силовой микроскопии хорошо согласуются с результатами рамановской спектроскопии, так как наглядно показывают процесс разупорядочения магнитной микроструктуры с ростом температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом комбинационного рассеяния света впервые получены рамановские спектры соединения LaMn_2Si_2 . Исследования изменения спектральных характеристик комбинационного рассеяния в интервалах температур 263–553 К, показали высокую чувствительность метода рамановской спектроскопии к изменению магнит-

ного состояния LaMn_2Si_2 при изменении температуры.

Обнаружено изменение спектральных характеристик моды колебаний атомов марганца вблизи температур Кюри и Нееля. Уширение рамановских пиков на частоте 639–643 см^{-1} , соответствующей колебаниям атомов марганца, вблизи температур Кюри и Нееля, может указывать на разупорядочение в подрешетке марганца, более существенное при переходе из антиферромагнитного состояния в парамагнитное, чем при переходе из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное.

Методом магнитно-силовой микроскопии визуализировано изменение типа магнитной доменной структуры в LaMn_2Si_2 под влиянием изменения температуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23–72–00067, <https://rscf.ru/project/23-72-00067/>).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gerasimov E.G., Kurkin M.I., Korolyov A.V., Gaviko V.S.* Magnetic anisotropy and ferro-antiferromagnetic phase transition in LaMn_2Si_2 // *Physica B*. 2002. V. 322. P. 297–305.
2. *Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S.* Magnetic structures and magnetic phase transitions in RMn_2Si_2 // *AIP Advances*. 2018. V. 8. P. 101411.
3. *Kuznetsova T.V., Korkh Y.V., Grebennikov V.I., et al.* Investigation of Electronic States and Magnetic Domain Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.25$) Layered Intermetallic Compounds by Resonant Photoemission Spectroscopy and Magnetic Force Microscopy // *Phys. Met. Metal*. 2022. V. 123. P. 451–458.
4. *Kumar C.S.S.R. (ed.)*. Raman spectroscopy for nanomaterials characterization. Springer Science & Business Media, 2012.
5. *Lewis I.R., Edwards H.* Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line. CRC press, 2001.
6. *Yamanaka S., Kajiyama M., Sivakumar S.N., and Fukuoaka H.* Strong electron-phonon coupling and enhanced phonon Grüneisen parameters in valence-fluctuating metal EuPd_2Si_2 // *High Press. Res.* 2004. V. 24. P. 481.
7. *Cooper S.L., Klein M.V., Fisk Z., and Smith J.L.* Raman scattering study of the electronic and vibrational excitations in CeCu_2Si_2 // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34(9). P. 6235.
8. *Antal A., Knoblauch T., Singh Y., Gegenwart P., Wu D., and Dressel M.* Optical properties of the iron-pnictide analog BaMn_2As_2 // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86 (1). P. 014506.

9. Schwarz A., Wiesendanger R. Magnetic sensitive force microscopy // *Nano Today*. 2008. V. 3. Issues 1–2. P. 28–39.
10. Kazakova O., Puttock R., Barton C., Corte-León H., Jaafar M., Neu V., Asenjo A. Frontiers of magnetic force microscopy // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 060901.
11. Cheong S.-W., Fiebig M., Wu W., Chapon L., Kiryukhin V. Seeing is believing: Visualization of antiferromagnetic domains // *NPJ Quantum Mater.* 2020. V. 5. № 3.
12. Gerasimov E.G., Gaviko V.S., Neverov V.N., Korolyov A.V. Magnetic phase transitions and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 343. P. 14–25.
13. Iliev M.N., Abrashev M.V., Laverdière J., Jandl S., Gospodinov M.M., Wang Y.Q., and Sun Y.Y. Distortion-dependent Raman spectra and mode mixing in RMnO_3 perovskites (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y) // *Physical Review B*. 2006. V. 73(6). P. 064302.
14. Bernardini S., Bellatreccia F., Casanova Municchia, Della Ventura G., and Sodo A. Raman spectra of natural manganese oxides // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2019. V. 50(6). P. 873–888.
15. Borowicz P., Latek M., Rzodkiewicz W., Łaszcz A., Czerwinski A., and Ratajczak J. Deep-ultraviolet Raman investigation of silicon oxide: thin film on silicon substrate versus bulk material // *Adv. Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2012. V. 3(4). P. 045003.

Temperature Studies of the LaMn_2Si_2 Intermetallide by the Raman Spectroscopy and Magnetic Force Microscopy Methods

Yu. V. Korkh^{1,*}, E. A. Ponomareva¹, A. V. Druzhinin^{1,2},
E. G. Gerasimov^{1,2}, N. V. Mushnikov^{1,2}, T. V. Kuznetsova^{1,2}

¹ Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, 620108 Russia

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

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

Abstract – Raman spectra of the LaMn_2Si_2 compound were obtained for the first time by Raman spectroscopy. The change of Raman spectral characteristics in the temperature range of 263–553 K was investigated. The high sensitivity of the Raman spectroscopy method to a change in the magnetic state caused by a temperature influence has been determined. A change in the spectral characteristics of the vibration mode of manganese atoms near the Curie and Neel temperatures has been revealed. The magnetic force microscopy technique was used to investigate the surface features of the LaMn_2Si_2 compound at room temperature. A change in the type of magnetic domain structure in LaMn_2Si_2 after cooling from 298 to 263 K has been found.

Keywords: Raman spectroscopy, layered rare-earth intermetallides, magnetic domain structure, magnetic force microscopy