

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 535.375.5

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА
 $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ МЕТОДАМИ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ,
МАГНИТНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕЗОНАНСНОЙ
ФОТОЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. Ю. В. Корх^{a,*}, Е. А. Пономарева^a, В. И. Гребенников^a, Е. Г. Герасимов^{a,b},
Р. Г. Чумаков^c, Н. В. Мушников^{a,b}, Т. В. Кузнецова^{a,b}

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

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

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

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии визуализированы особенности магнитной микроструктуры $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 293 К. На магнитно-силовых изображениях обнаружено наличие малоконтрастных магнитных доменов. Экспериментально обнаружено изменение спектральных характеристик комбинационного рассеяния света при охлаждении $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ до температуры 263 К. Исследована электронная структура $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Резонансы на 3*d*- и 4*d*-уровнях демонстрируют разные свойства валентных электронов. С помощью резонанса 3*d*–4*f* ($M_{4.5}$ -край поглощения) Dy определено распределение 4*f*-состояний диспрозия в валентной полосе. Фотоэмиссия при гигантском резонансе Dy 4*d*–4*f* ($N_{4.5}$ -край поглощения) определяется вкладом всех состояний в валентной полосе за счет резкого включения кулоновского взаимодействия. Определены энергии La 5*p*, 4*f*, Dy 4*f* и Mn 3*d*-состояний в валентной полосе.

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

DOI: 10.31857/S0015323024050064, EDN: XWWZJS

ВВЕДЕНИЕ

Тройные интерметаллические соединения RM_2X_2 , где R – редкоземельный (РЗ) металл, M – 3*d*-, 4*d*- или 5*d*-переходный металл, X – Si или Ge, обладают уникальными физическими свойствами, такими как высокая температура магнитного упорядочения, большая объемная магнитострикция и тяжелофермионная сверхпроводимость, магнитокалорический эффект [1]. Данные соединения, являющиеся естественными сверхрешетками, кристаллизуются в объемноцентрированную тетрагональную структуру типа ThCr_2Si_2 (пространственная группа $I4/mmm$), состоящую из

чередующихся атомных слоев –R–X–M–X–R– перпендикулярно оси *c*. Соединения RM_2X_2 , где M=Mn, характеризуются уникальным набором магнитных фазовых переходов из-за необычной корреляции между внутрислоевым расстоянием Mn–Mn и межслоевым распределением магнитных моментов Mn [1, 2]. Критическое расстояние, при котором происходит переход ферромагнетик-антеферромагнетик, для внутрислоевых атомов Mn составляет $d_c \approx 0.285–0.287$ нм при комнатной температуре. Как правило, при $d_{\text{Mn–Mn}} > d_c$ слои Mn ферромагнитно упорядочены вдоль оси *c*, тогда как при $d_{\text{Mn–Mn}} < d_c$ они упорядочены антиферромагнитно. Внутрислоевое расстояние Mn–Mn может быть изменено как

внешним давлением, так и замещением R-металла в квазитройных соединениях [3], что может приводить к усилению R–Mn и R–R обменного взаимодействия, к изменению энергетического спектра электронов и магнитных свойств [4–6]. Внутри слоя марганца магнитные моменты образуют скошенную ферромагнитную структуру. В интерметаллидах RMn_2Si_2 атом переходного металла обладает локализованным магнитным моментом, и в марганцевой подсистеме возникает магнитное упорядочение при сравнительно высоких температурах [1].

Многокомпонентные редкоземельные интерметаллиды являются сложными электронными системами, в которых сочетаются подсистема локализованных $4f$ -электронов и подсистема коллективизированных $3d$ -электронов. В твердых телах $4f$ -электроны сохраняют локализацию на редкоземельных атомах, тогда как $5d$ - и $5p$ -электроны этих атомов частично или полностью коллективизированы. Установлено, что большая величина намагниченности насыщения, гигантские величины магнитокристаллической анизотропии и анизотропной магнитострикции интерметаллидов обусловлены локализованными $4f$ -электронами R3-ионов.

В настоящей работе представлены результаты исследования электронной и доменной структуры, динамики решетки и морфологии поверхности многокомпонентного редкоземельного интерметаллида $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$. Частичное замещение атомов лантана атомами диспрозия, имеющими меньший радиус, приводит к постепенному уменьшению параметров решетки и объема элементарной ячейки соединения $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$. При $x=0.27$ внутрислойное расстояние Mn–Mn достигает порогового значения, при котором состояние систем становится близким к критическому. Благодаря высокой чувствительности и разрешению методы магнитно-силовой микроскопии и рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)) становятся одними из наиболее эффективных методик для исследования магнитной доменной структуры и оптических характеристик материалов бесконтактным способом [7–11]. Метод рамановской спектроскопии широко распространён в настоящее время для исследования качества кристаллов, структурного состояния и идентификации входящих в вещество фаз и химических связей между составляющими его атомами и молекулами [7, 8]. Интерес представляет исследование чувствительности метода рамановской спектроскопии к изменению магнитного состояния $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при охлаждении ниже темпера-

туры Кюри ($T=290$ – 300 К), при котором исследуемое соединение становится ферромагнетиком. В данной работе впервые получены спектры КРС для соединения $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и исследованы их спектральные особенности при различных температурах. Методом магнитно-силовой микроскопии исследована магнитная микроструктура образца. Для изучения электронных состояний применяли метод резонансной фотоэмиссионной спектроскопии (RPES) с использованием синхротронного излучения. Данный метод позволяет изучить локализацию и особенности поведения $4f$ -электронов в валентной полосе (ВП), которые определяют магнитные и электронные свойства соединений, содержащих редкоземельные элементы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Интерметаллическое соединение $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ было получено из исходных чистых компонентов La, Dy, Mn и Si методом индукционной плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом при $T = 1293$ К в течение одной недели. Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение является однофазным и имеет структуру типа ThCr_2Si_2 . Рентгеноструктурный анализ показал, что тетрагональная ось c для всех образцов направлена перпендикулярно плоскости пластин, при этом в плоскости пластин наблюдается небольшое смещение осей a [12].

Для характеристики образца использованы методы рамановской спектроскопии и магнитно-силовой микроскопии. Исследования неупругого рассеяния света на оптических фонах (рамановское рассеяние) выполнено на конфокальном рамановском микроскопе Confotec MR200 (SOL Instruments) при использовании зеленого лазера ($\lambda = 532$ нм) с мощностью возбуждающего излучения 24 мВт при времени экспозиции 20 с и количестве усреднений 5. Используются следующие параметры съемки спектров КРС: объектив $40\times$ (Olympus) с апертурой 0.75, дифракционная решетка 1200/600 линий, пин-холл 100 мкм. Пространственное разрешение рамановского микроскопа составляет 0.44 мкм, спектральное разрешение 1.4 см^{-1} .

Метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ), реализованный на базе сканирующего зондового микроскопа Solver Next, использован для визуализации магнитной доменной структуры соединения. Измерения проводили на воздухе при температуре 293 К и влажности 20–25% с помощью специальных кремниевых кантилеверов с хромокобальтовым покрытием, с радиусом кривизны острия зондов менее

30 нм, с резонансной частотой около 75 кГц и силовой константой 1–5 Н/м. Для получения МСМ-изображений образцов использована двухпроходная методика, которая позволяет визуализировать неоднородность магнитных сил, действующих на зонд со стороны образца, при этом исключается влияние рельефа поверхности образца на результаты магнитно-силового сканирования. Для достижения максимальной чувствительности метода с помощью пьезодрайвера возбуждаются колебания магнитного кантилевера на резонансной частоте системы зонд-образец. На первом проходе сканируемой строки определяется рельеф по полуконтактному методу. На втором проходе зондовый датчик движется над образцом по траектории, соответствующей рельефу, так что расстояние между ним и поверхностью в каждой точке поддерживается постоянным, чтобы исключить влияние рельефа поверхности (в данном эксперименте $dz = 300$ нм). Наличие градиента дальнедействующей магнитной силы, вызывающей притяжение и отталкивание магнитного зонда от различных полюсов магнитных доменов образца, приводит к изменению резонансной частоты и сдвигу фазы колебаний кантилевера. С помощью регистрации изменений фазы колебаний магнитного зонда формируется МСМ-изображение распределения z -составляющей градиента магнитных сил по поверхности образца.

Фотоэмиссионные спектры были получены на канале “НаноФЭС” Курчатовского источника синхротронного излучения. Канал имеет монохроматор с плоскими решетками, позволяющий

снимать фотоэлектронные спектры и спектры рентгеновского поглощения в энергетическом диапазоне 25–1500 эВ. Спектрометр экспериментальной станции “НаноФЭС” оснащен полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 225 с двумерным позиционно-чувствительным детектором на основе микроканальной пластины и ПЗС-камеры [13]. Образец $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ был сколот манипулятором *in-situ* в камере подготовки спектрометра. Контроль за чистотой сколотой поверхности проводили путем измерения спектральных линий $1s$ -кислорода и углерода. Давление в рабочей камере поддерживали не хуже $5 \cdot 10^{-10}$ мбар.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Магнитно-силовая микроскопия

Топография поверхности и магнитно-силовое изображение образца $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ приведены на рис. 1. На топографическом изображении (рис. 1а) видны перепады высот рельефа поверхности в интервале 0–30 нм, а также сколы слоев, расстояния между которыми составляют около 1 мкм. На МСМ-изображении (рис. 1б) видна неоднородная магнитная структура, не связанная с рельефом образца. Контраст на магнитно-силовых изображениях связан с распределением намагниченности в образце. Светлые участки соответствуют более высоким значениям фазы МСМ-сигнала и большему изменению z -компоненты магнитного поля, что указывает на области с более высокой намагниченностью.

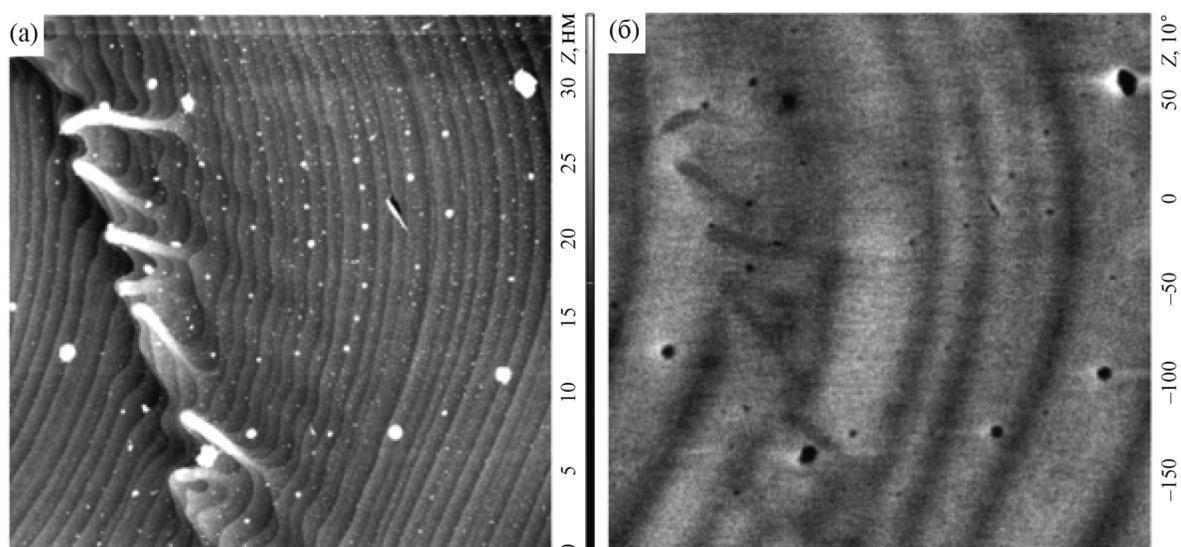


Рис. 1. Топография (а) и соответствующее магнитно-силовое изображение (б) поверхности $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа при комнатной температуре. Размер изображений 30×30 мкм².

На рис. 16 видно слабоконтрастное периодическое полосовое изменение интенсивности на МСМ-изображении для соединения $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$, являющегося парамагнетиком при $T=300$ К. Ширина светлых полос варьируется от 2 до 5 мкм. Наличие такой слабоконтрастной периодической полосовой доменной структуры связано с тем, что МСМ-исследование проводили при температуре 293 К, при которой данное соединение еще оставалось ферромагнетиком, а также может быть связано с магнитной анизотропией или наличием микровключений различных фазовых составляющих в данном образце.

Рамановская микроскопия

Соединения RMn_2X_2 (R – редкоземельный металл, X=Si или Ge) кристаллизуются в тетрагональной кристаллической структуре типа ThCr_2Si_2 (точечная группа $D4h$, пространственная группа $I4/mmm$). Из 12 оптических фононов, характерных для этой структуры, раман-активными будут моды $A_{1g}+B_{1g}+2E_g$ [14], 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, а моды, соответствующие смещениям атомов лантана – раман-неактивные [15]. Интерес вызывает исследование влияния частичного замещения атомов лантана атомами Dy в ThCr_2Si_2 -подобной структуре LaMn_2Si_2 на колебательные свойства соединения.

Спектры КРС $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при комнатной температуре 298 К и при охлаждении до тем-

пературы 263 К (ниже T_c), приведены на рис. 2. Сравнение частот спектров КРС при разных температурах, а также их интерпретация приведена в табл. 1. Необходимо подчеркнуть, что спектры КРС-соединений типа $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ получены впервые, и описаний подобных спектров в литературе авторами работы не обнаружено.

На спектрах КРС $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ в охлажденном состоянии и при комнатной температуре обнаружены пики, соответствующие основным рамановским модам колебаний структуры типа ThCr_2Si_2 [14–16]: A_{1g} (326, 333 cm^{-1}), B_{1g} (163, 159 cm^{-1}), моды E_{g1} , (102, 114 cm^{-1}) и E_{g2} , (204, 212 cm^{-1}). Кроме того, на спектрах присутствуют дополнительные пики, вызванные колеба-

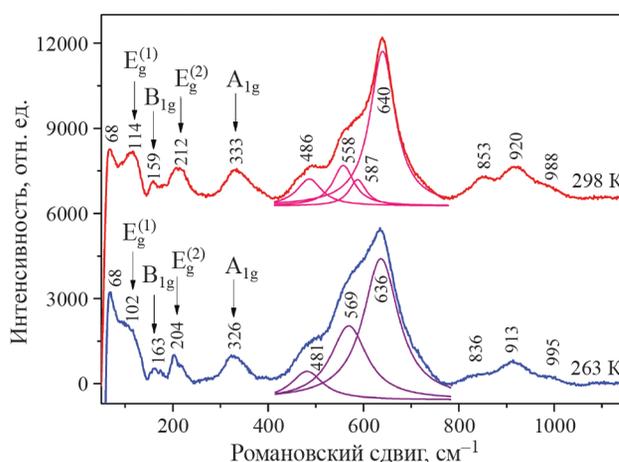


Рис. 2. Спектры КРС $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при температуре 263 и 298 К.

Таблица 1. Основные частоты, полученные из спектров КРС образца $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

Частота, cm^{-1}		Интерпретация
263 К	298 К	
68	68	Колебания атомов La
102	114	E_{g1} -мода ThCr_2Si_2 (колебания атомов Mn и Si)
163	159	B_{1g} -мода ThCr_2Si_2 (колебания атомов Mn)
204	212	E_{g2} -мода ThCr_2Si_2 (колебания атомов Mn и Si)
326	333	A_{1g} -мода ThCr_2Si_2 (колебания атомов Si)
481	486	Колебания связи Mn–O
569	558	Колебания атомов Dy
–	587	Dy_2O_3
636	640	Колебания атомов Mn
836	853	Колебания связей Si–O
913	920	Колебания атомов Si
995	988	Колебания атомов Si

ниями атомов Dy (область частот 558–569 см⁻¹) [17], отдельными колебаниями атомов лантана (пик в области низких частот при 68 см⁻¹), марганца (636–640 см⁻¹) и кремния (область частот 913–988 см⁻¹). Пики на частоте 481–486 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей Mn–O [18], связаны с окислением поверхности образца на воздухе. Пики КРС на частоте 587 см⁻¹ вызваны колебаниями Dy₂O₃ [19], и пики на частоте 836–853 см⁻¹ соответствуют колебаниям связей Si–O [20]).

В методе рамановской спектроскопии такие параметры как интенсивность, ширина рамановских пиков, форма их огибающей, величина сдвига максимумов пиков позволяют судить о степени упорядоченности кристаллической структуры исследуемых соединений. Для оценки влияния температуры на колебательные свойства и степень упорядоченности кристаллической структуры исследуемого соединения необходимо провести анализ формы, положений и сдвигов спектральных линий КРС. Из рис. 2 видно, что для La_{0.73}Dy_{0.27}Mn₂Si₂ при температурах 263 К и 298 К наиболее интенсивным является пик в диапазоне частот 636–640 см⁻¹. Огибающая данного пика является совокупностью пиков, форма которых задается функцией Лоренца (показаны на рис. 2) с частотами, соответствующими колебаниям как атомов марганца, так и атомов диспрозия, при этом колебания атомов марганца являются наиболее интенсивными. При охлаждении до 263 К огибающая данных пиков имеет более широкую сглаженную форму за счет более интенсивного пика на 569 см⁻¹, соответствующего колебаниям атома диспрозия, что говорит о более упорядоченном состоянии подрешетки Dy при охлаждении, чем при комнатной температуре. Также при охлаждении существенно снижены интенсивности E_{g1}-моды структуры типа ThCr₂Si₂ на частоте 102 см⁻¹, в которой участвуют атомы Mn и Si, и интенсивности пиков на частотах выше 900 см⁻¹, соответствующих колебаниям атомов кремния. Наблюдается сужение пика E_{g2}-моды структуры типа ThCr₂Si₂, сужается и увеличивается интенсивность пика, соответствующего колебаниям атомов лантана, что указывает на более упорядоченное распределение атомов La, чем при комнатной температуре.

При 263 К обнаружен сдвиг в сторону меньших частот максимумов почти всех рамановских пиков для La_{0.73}Dy_{0.27}Mn₂Si₂ (кроме B_{1g}-моды) по сравнению с 298 К, что может указывать на удлинение химических связей и возникновение растягивающих напряжений в кристаллической решетке соединения, а также на изменение

электрон-фононного взаимодействия между атомами при охлаждении. Полученные данные показывают высокую чувствительность метода рамановской микроскопии к изменению структурного состояния La_{0.73}Dy_{0.27}Mn₂Si₂ при различных температурах.

Резонансная фотоэмиссионная спектроскопия

Исследование электронных состояний поверхности La_{0.73}Dy_{0.27}Mn₂Si₂ проведено с помощью метода резонансной фотоэмиссионной спектроскопии. Энергию фотонов $h\nu$ изменяли в области возбуждения переходов $2p \rightarrow 3d$ ($h\nu \sim 630\text{--}700$ эВ) в марганце, переходов $4d \rightarrow 4f$ ($\sim 100\text{--}200$ эВ) и $3d \rightarrow 4f$ ($\sim 800\text{--}1280$ эВ) в редкоземельных атомах La и Dy.

На рис. 3 показаны фотоэмиссионные спектры валентной полосы La_{0.73}Dy_{0.27}Mn₂Si₂, полученные при резонансном возбуждении La $3d \rightarrow 4f$ -переходов. На рис. 4 приведены аналогичные спектры, полученные на L_{2,3}-краях возбуждения Mn ($2p \rightarrow 3d$ -переходы). На рис. 5 показана трансформация фотоэмиссии из валентной полосы при переходе энергии возбуждающих фотонов через Dy M₅ ($3d_{5/2} \rightarrow 4f$)-край поглощения.

Рентгеновский спектр поглощения на M_{4,5} и на L_{2,3}-краях исследуемых элементов состоит из двух линий, связанных с поглощением фотонов на расщепленных спин-орбитальным взаимодействием внутренних уровнях $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$, $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ соответственно.

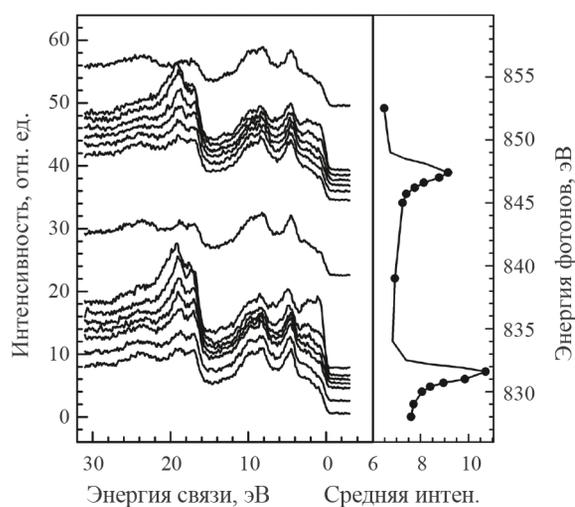


Рис. 3. Резонанс на La M_{4,5}-краях поглощения. Нормированные на среднее значение фотоэмиссионные спектры валентной полосы La_{0.73}Dy_{0.27}Mn₂Si₂ (слева), полученные при энергиях возбуждения, показанных точками на зависимости их средней интенсивности от энергии фотонов (справа).

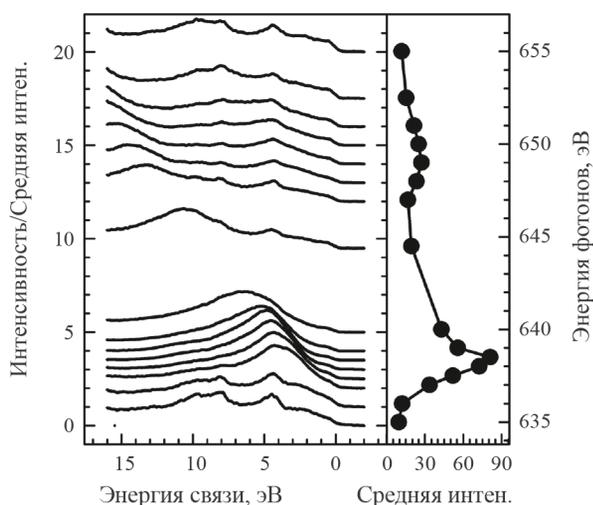


Рис. 4. Mn $L_{2,3}$ -резонанс. Нормированные на среднюю интенсивность спектры валентной полосы. Соответствующие энергии возбуждения показаны точками на зависимости средней интенсивности фотоэмиссии от энергии фотонов (спектр поглощения).

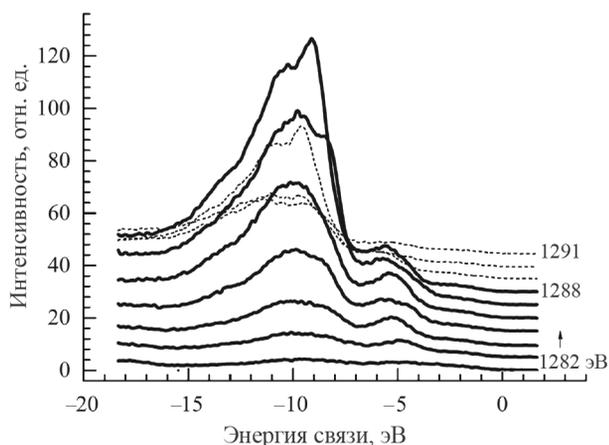
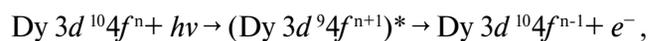


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ при прохождении энергиями фотонов (1282–1291 эВ) Dy M_{5-} -края поглощения (переход $3d_{5/2} \rightarrow 4f$). Спектры после прохождения резонанса изображены штриховыми линиями.

При резонансном возбуждении сильно меняется форма спектра валентной полосы. Так на La $M_{4,5}$ -крае (рис. 3) при росте интегральной интенсивности в 1.4 раза, интенсивность выхода электронов вблизи уровня Ферми возрастает в 2.7 раза. Фотоэмиссия из $5p$ -состояний с энергией связи 17 и 19 эВ увеличивается почти в 5 раз (после вычитания неупругого фона). Это указывает на сильное взаимодействие атомных La $5p$ -состояний с электроном, перешедшим из внутреннего уровня в валентную полосу. Энергия связи атома La $3d_{5/2}$ равна 836 эВ. Сдвиг резонанса на 4.4 эВ за счет притяжения электрона и дырки в промежуточном состоянии.

Фотоэмиссионные спектры при прохождении порога возбуждения вблизи Mn $L_{2,3}$ -края (возбуждение $2p_{3/2}, p_{1/2} \rightarrow 3d$) показаны на рис. 4. При резонансе общий выход фотоэлектронов увеличивается в 8.5 раз. Сильно изменяется форма спектра, возникает мощный максимум в области 5 эВ, переходящий в оже-линию при энергии возбуждения 640 эВ и выше. При прохождении по энергии возбуждения L_2 -края марганца также наблюдается увеличение фотоэмиссии из валентной полосы, но оно существенно меньше, чем на L_3 -крае, в основном, из-за более короткого времени жизни дырки на $2p_{1/2}$ -уровне вследствие заполнения ее электроном из вышележащих $2p_{3/2}$ -состояний (переход Костера–Кронига).

Резонансное поведение спектров обусловлено процессами виртуального фотовозбуждения вблизи порога поглощения $3d-4f$ с последующим распадом возбужденных состояний через прямые и не прямые фотоэмиссионные процессы. Для Dy такие процессы могут быть описаны следующим образом:



где (*) обозначает возбужденное состояние, p соответствует числу электронов, заполняющих уровень $4f$ ($n = 10$ для состояний Dy^{3+}). Полученное конечное состояние точно такое же, которое возникает результате прямой фотоэмиссии $4f$ -электрона из валентной полосы. Фотопоглощение на локализованных внутренних уровнях многократно превышает фотопоглощение на делокализованных валентных состояниях, поэтому резонансная эмиссия значительно превышает вероятность прямого выхода электронов из валентных полос (сравните кривые 1282 эВ и 1288 эВ на рис. 5). Резонансная фотоэмиссия проявляет высокую чувствительность к заполнению $4f$ -оболочки и степени окисления редкоземельного элемента. Резонансный пик в трехвалентном диспрозии при 1288 эВ очень чувствителен к химическому окружению иона Dy и может определять концентрацию ионов Dy^{2+} и Dy^{3+} [21].

На рис. 5 изображены рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы, полученные при энергии возбуждения от 1282 до 1291 эВ с шагом 1 эВ. Спектры равномерно смещены по вертикали. Максимальная интенсивность наблюдается при энергии фотонов 1288 эВ, далее идет равномерный спад, соответствующие спектры изображены штриховыми линиями. Поглощение фотона сопровождается переходом $3d_{5/2}$ -электрона Dy в валентные $4f$ -состояния. Возникает долгоживущее возбужденное состояние, которое распадается путем обратного

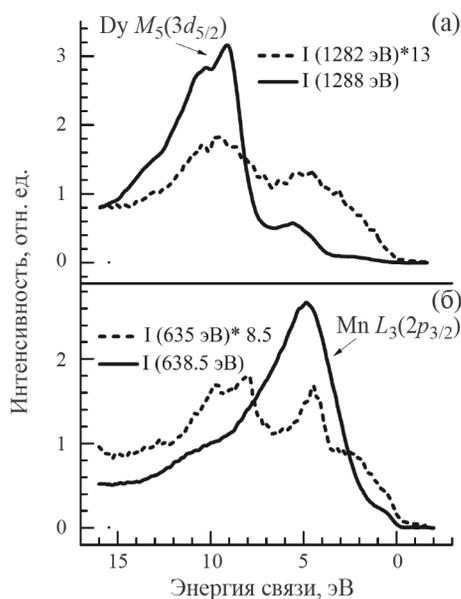


Рис. 6. (а) Спектры валентной полосы, полученные при энергии фотонов 1282 эВ (штриховая линия) и 1288 эВ (сплошная линия, при резонансном возбуждении Dy $3d_{5/2}$ -уровня), нормированные на их среднее значение 2.36 и 30.46 единиц соответственно; (б) Спектры, полученные при энергии фотонов 635 эВ (штриховая линия) и 638.5 эВ (сплошная линия, при резонансном возбуждении Mn $2p_{3/2}$ -уровня).

перехода на $3d_{5/2}$ -уровень с выбросом второго электрона в свободные состояния за счет очень сильного кулоновского взаимодействия хорошо локализованных на атоме электронов. Кулоновское взаимодействие электронов во много раз сильнее взаимодействия электрона с электромагнитной волной, тем более большей частоты. В результате интегральная фотоэмиссия при возбуждении с энергией 1288 эВ возрастает в 13 раз по сравнению с нерезонансным значением при $h\nu=1282$ эВ. Рост максимума с энергией связи 10 эВ во много раз больше. Хорошо видно, что f -состояния диспрозия формируют валентную полосу в этой области.

Для более детального анализа изменений формы валентной полосы на рис. 6 попарно приведены фотоэмиссионные спектры — до резонанса и при резонансном возбуждении соответствующих уровней. Интенсивность резонансного спектра при возбуждении Dy $3d_{5/2}$ -уровня в 13 раз больше (рис. 6а). Энергия связи атома Dy равна 1292.6 эВ. Энергия промежуточного состояния на 4.6 эВ ниже разности одноэлектронных энергий за счет притяжения электрона и дырки. Хорошо видно, что f -электроны диспрозия дают основной вклад в валентную полосу в окрестности 10 эВ. Интенсивность резонансного спектра

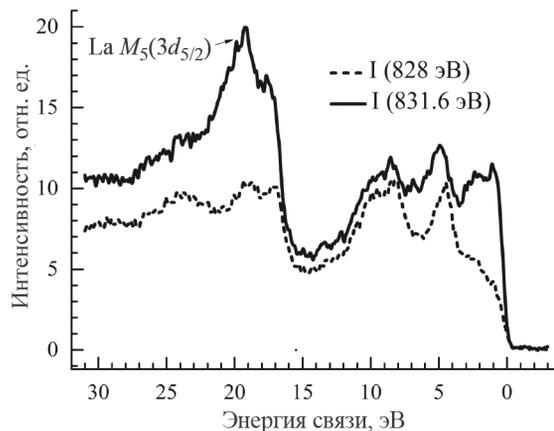


Рис. 7. Фотоэмиссионные спектры валентной полосы, полученные при энергии фотонов 828 эВ (штриховая линия) и 831.6 эВ (сплошная линия, при резонансном возбуждении La $3d_{5/2}$ -уровня).

при резонансном возбуждении Mn $2p_{3/2}$ -уровня в 8.5 раз больше нерезонансного (рис. 6б). Энергия связи Mn $2p_{3/2}$ -уровня равна 638.7 эВ. Поле Mn $2p$ дырки хорошо экранировано, нет сдвига энергии в промежуточном состоянии, d -состояния марганца локализованы в окрестности 5 эВ.

Фотоэмиссионные спектры валентной полосы при резонансном возбуждении La показаны на рис. 7. Интенсивность фотоэмиссии в резонансном режиме существенно больше, вблизи уровня Ферми, указывая на то, что здесь сосредоточены состояния лантана. Кроме того, значительно увеличивается выход фотоэмиссии из локализованных La $5p$ -состояний 19.3 и 16.8 эВ, которые оказываются сильно взаимодействуют с валентными электронами. Энергия связи уровня La $3d_{5/2}$ равна 836 эВ, наблюдается сдвиг резонанса на 4.4 эВ за счет притяжения электрона и дырки в промежуточном состоянии.

Резонансные спектры, измеренные при переходах Dy $4d-4f$ ($N_{4,5}$ -край поглощения) и Dy $3d-4f$ ($M_{4,5}$ -край поглощения) представлены на рис. 8. Известно, что по сравнению с $M_{4,5}$ -краем поглощения Dy, спектр $N_{4,5}$ -края поглощения имеет сингулярно расширенную и асимметричную форму (подобно Фано резонансу), в отличие от переходов $3d-4f$, которые имеют резкую резонансную структуру атомных мультиплетных переходов только с гауссовым и лоренцевым уширениями их дискретных энергетических состояний. Этот эффект связан с локализованными возбужденными состояниями в континуум.

Как видно из рис. 8, фотоэмиссионные спектры валентной полосы сильно отличаются. При поглощении фотона $3d$ -электрон Dy возбуждается в незанятые $4f$ -состояния валентной полосы, и при обратном переходе вылетают в ос-

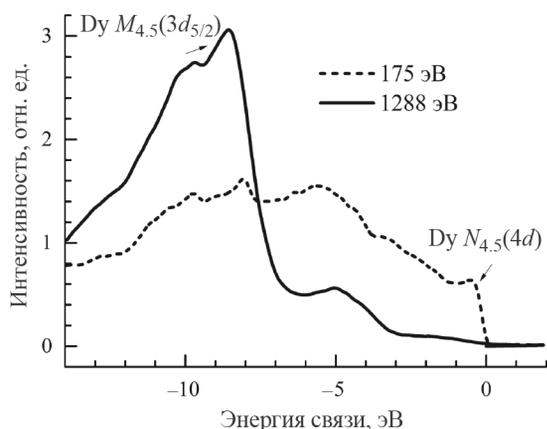


Рис. 8. Фотоэмиссионные спектры валентной полосы, полученные при энергии фотонов 175 эВ (штриховая линия, при резонансном возбуждении Dy $4d$ -уровня) и 1288 эВ (сплошная линия, при резонансном возбуждении Dy $3d_{5/2}$ -уровня), нормированные на их среднее значение.

новном $4f$ -электроны валентной полосы. Dy $4d$ -электрон переходит в совсем другие состояния, так называемые состояния “гигантского резонанса”, энергия которых на 20 эВ больше энергии валентной полосы.

Кулоновский распад таких состояний приводит к эмиссии валентных электронов всех типов, по всей валентной полосе. Как обычно, на резкое включение электрического поля (внезапное рождение дырки на внутреннем уровне) наиболее сильно реагируют электроны с малой энергией, поэтому фотоэмиссия электронов с энергией Ферми значительно усиливается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнитно-силовой микроскопии при комнатной температуре визуализирована магнитная доменная микроструктура соединения $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$.

Получены спектры комбинационного рассеяния света в $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при различных температурах. Показана высокая чувствительность метода рамановской спектроскопии к изменению температуры. Обнаружен сдвиг рамановских пиков в сторону меньших частот, а также сужение и рост интенсивности пиков колебаний атомов лантана и диспрозия, что может указывать на большую упорядоченность структуры при охлаждении ниже температуры Кюри.

Установлены основные закономерности формирования электронной структуры при частичном замещении атомов лантана атомами диспрозия в соединении $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$. В спектрах резонансной фотоэмиссии на $M_{4.5}(3d)$

и $N_{4.5}(4d)$ -краях поглощения проявляются различные свойства валентных электронов.

С помощью резонанса Dy $3d-4f$ определены энергии $4f$ -состояний диспрозия в валентной полосе. Поглощение фотонов с энергией 175 эВ переводит Dy $4d$ в состояние “гигантского резонанса”, кулоновский распад которого усиливает фотоэмиссию из всех состояний валентной полосы. При этом особенно увеличивается выход электронов с энергией в окрестности уровня Ферми. Определены энергии La $5p$ -, $4f$ -, Dy $4f$ - и Mn $3d$ -состояний в валентной полосе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-72-00067 <https://rscf.ru/project/23-72-00067/>) с использованием уникального научного оборудования Курчатовского источника синхротронного излучения. Исследования доменной структуры выполнены в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szytula A.* Handbook of Magnetic Materials. 1991. V. 6, ed. K. H.J. Buschow. Amsterdam: Elsevier.
2. *Fujii H., Okamoto T., Shigeoka T. and Iwata N.* Reentrant ferromagnetism observed in SmMn_2Ge_2 // Solid State Commun. 1985. V. 53. № 8. P. 715–717.
3. *Gerasimov E.G., Mushnikov N.V. and Goto T.* Pressure effect on magnetic phase transitions in $\text{La}_{0.73}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 6. P. 064446.
4. *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.
5. *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.
6. *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.
7. *Dieing T., Hollricher O., Toporski J. (ed.).* Confocal Raman microscopy. Springer, 2011. T. 158.
8. *Kumar C.S. S. R. (ed.).* Raman spectroscopy for nanomaterials characterization. Springer Science & Business Media, 2012.
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., Dorofeev Yu.A., Pirogov A.N., Gaviko V.S. and Mushnikov N.V.* Magnetic phase transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds // *Journal of Physics: Conference Series.* 2010. V. 200. 032018.
13. *Lebedev A.M., Menshikov K.A., Nazin V.G., Stankevich V.G., Tsetlin M.B., Chumakov R.G.* NanoPES Photoelectron Beamline of the Kurchatov Synchrotron // *Radiation Source Journal of Surface Investigation.* 2021. V. 15(5). P. 1039.
14. *Yamanaka S., Kajiyama M., Sivakumar S.N., and Fukuoka 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.
15. *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 // *Physical Review B.* 1986. V. 34(9). P. 6235.
16. *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.
17. *Abrashev M.V., Todorov N.D., Geshev J.* Raman spectra of R_2O_3 (R – Rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. № 10. P. 103101.
18. *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) // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73(6). P. 064302.
19. *Jinqiu Y.U., Lei C.U.I., Huaqiang H.E., Shihong Y.A. N., Yunsheng, H. U., Hao W.U.* Raman spectra of RE_2O_3 (RE= Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis // *J. Rare Earths.* 2014. V. 32(1). P. 1–4.
20. *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 // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology.* 2012. V. 3(4). P. 045003.
21. *Silly M.G., Charra F., Lux F., Lemerrier G., Sirotti F.* The electronic properties of mixed valence hydrated urupium chloride thin film // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 18403.

A STUDY OF RARE EARTH INTERMETALLIDE $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ BY RAMAN SPECTROSCOPY, MAGNETIC FORCE MICROSCOPY AND RESONANCE PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

Yu. V. Korkh^{1,*}, E. A. Ponomareva¹, V. I. Grebennikov¹, E. G. Gerasimov^{1,2}, R. G. Chumakov³,
N. V. Mushnikov^{1,2}, T. V. Kuznetsova^{1,2}

^aMihev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108, Russia

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

^cNational Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

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

The features of the magnetic microstructure of $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ at 293 K have been visualized by atomic force and magnetic force microscopy. Magnetic force images reveal the presence of low-contrast magnetic domains. The change of Raman spectral characteristics of light scattering in the process of cooling $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ to a temperature of 263 K is experimentally detected. The electronic structure of $\text{La}_{0.73}\text{Dy}_{0.27}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ is investigated by resonance photoemission spectroscopy with the use of the synchrotron radiation. Resonances at 3d and 4d levels of electronic structure show different properties of valence electrons. Using the 3d–4f ($M_{4.5}$ absorption edge) resonance, the distribution of 4f states of dysprosium in the valence band is determined. Photoemission upon the giant Dy 4d–4f ($N_{4.5}$ absorption edge) resonance is determined by the contribution of all states in the valence band due to the sudden involvement of the Coulomb interaction. The energies of La and 4f levels of La, the 4f level of Dy, and the 3d level of Mn in the valence band have been determined.

Keywords: Raman spectroscopy, layered rare earth intermetallides, magnetic domain structure, magnetic force microscopy, resonant photoemission, electronic structure