

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.915

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

© 2022 г. Т. В. Кузнецова<sup>a, b, \*</sup>, Ю. В. Корх<sup>a</sup>, В. И. Гребенников<sup>a</sup>, Д. И. Радзивончик<sup>a</sup>,  
Е. А. Пономарева<sup>a</sup>, Е. Г. Герасимов<sup>a, b</sup>, Н. В. Мушников<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: kuznetsova@ifmlrs.uran.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 11.01.2022 г.

Принята к публикации 17.01.2022 г.

Методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения исследованы электронные состояния на поверхности интерметаллидов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , установлены основные закономерности формирования электронной структуры при частичном замещении атомов лантана на самарий. Исследована зависимость формы спектров валентных полос с изменением энергии фотонов вблизи краев поглощения внутренних уровней компонентов. Изучены процессы прямого и двухступенчатого рождения фотоэлектронов, упругого и неупругого каналов распада состояний с испусканием высокоэнергетических электронов за счет внутриатомного кулоновского взаимодействия. Методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии исследованы особенности поверхности соединений при комнатной температуре. Показано наличие сложной магнитной доменной структуры в соединении  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и при частичном замещении лантана на самарий.

**Ключевые слова:** резонансная фотоэмиссионная спектроскопия, слоистые редкоземельные интерметаллиды, электронная структура, магнитная доменная структура, магнитно-силовая микроскопия

**DOI:** 10.31857/S0015323022050060

ВВЕДЕНИЕ

Тройные редкоземельные интерметаллиды типа  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  (R – редкоземельный металл) обладают уникальными магнитными свойствами, обусловленными обменным взаимодействием между редкоземельными ионами и ионами марганца [1–3]. Существование разнообразия магнитных структур и магнитных фазовых переходов вызывает большой интерес к исследованию их физических свойств и позволяет рассматривать данные соединения как перспективные функциональные материалы для магнитокалорических и магнито-стрикционных приложений [4–6]. Интерметаллиды  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  имеют тетрагональную слоистую кристаллическую структуру типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ). Существенное влияние на магнитные свойства таких систем оказывает внутрислойное расстояние между атомами марганца, атомы которого располагаются в атомных плоскостях (слоях), чередующихся вдоль

тетрагональной  $c$ -оси в определенной последовательности:  $-\text{Mn}-\text{Si}-\text{R}-\text{Si}-\text{Mn}-$ . При увеличении внутрислойного расстояния между атомами марганца выше критического значения  $d_c \approx 0.287$  нм ( $a \approx 0.406$  нм) наблюдается ферромагнитное межслойное упорядочение магнитных моментов Mn, а при  $d < d_c$  – антиферромагнитное. При замещении La другими редкоземельными элементами в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$  с ростом концентрации  $x$  можно целенаправленно уменьшать внутрислойные Mn–Mn расстояния и усиливать R–Mn и R–R обменные взаимодействия, тем самым влияя на магнитные свойства и энергетический электронный спектр. Целью данной работы является исследование электронных состояний на поверхности интерметаллидов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , установление основных закономерностей формирования электронной структуры при частичном замещении атомов лантана атомами самария.

Одним из наиболее информативных методов изучения электронных состояний является резонансная фотоэмиссионная спектроскопия (RPES). Данный метод позволяет детально исследовать локализацию  $4f$ -электронов в валентной полосе (ВП), которые определяют поведение магнитных и электронных свойств редкоземельных интерметаллических соединений. Данный метод является поверхностно-чувствительным, поэтому подготовке и анализу поверхности образцов было уделено особое внимание.

Для исследования топографии поверхности и ее локальных свойств в работе использована атомно-силовая микроскопия (АСМ) и магнитно-силовая микроскопия (МСМ) [7–9]. В настоящее время благодаря высокой чувствительности и разрешению магнитно-силовая микроскопия становится одной из наиболее популярных методик для визуализации магнитной доменной структуры исследуемых материалов бесконтактным способом [10, 11]. В связи с развитием технологий возникает потребность в изучении не только объемных свойств магнитных материалов, но и их поверхности. Практический интерес вызывает определение влияния замещения La атомами самария в системе  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  на магнитные, электронные свойства и доменную структуру поверхности образцов при комнатной температуре.

Поэтому одной из целей данной работы является исследование магнитной доменной структуры  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  методом магнитно-силовой микроскопии, которые выполнены на данных системах впервые с использованием метода МСМ.

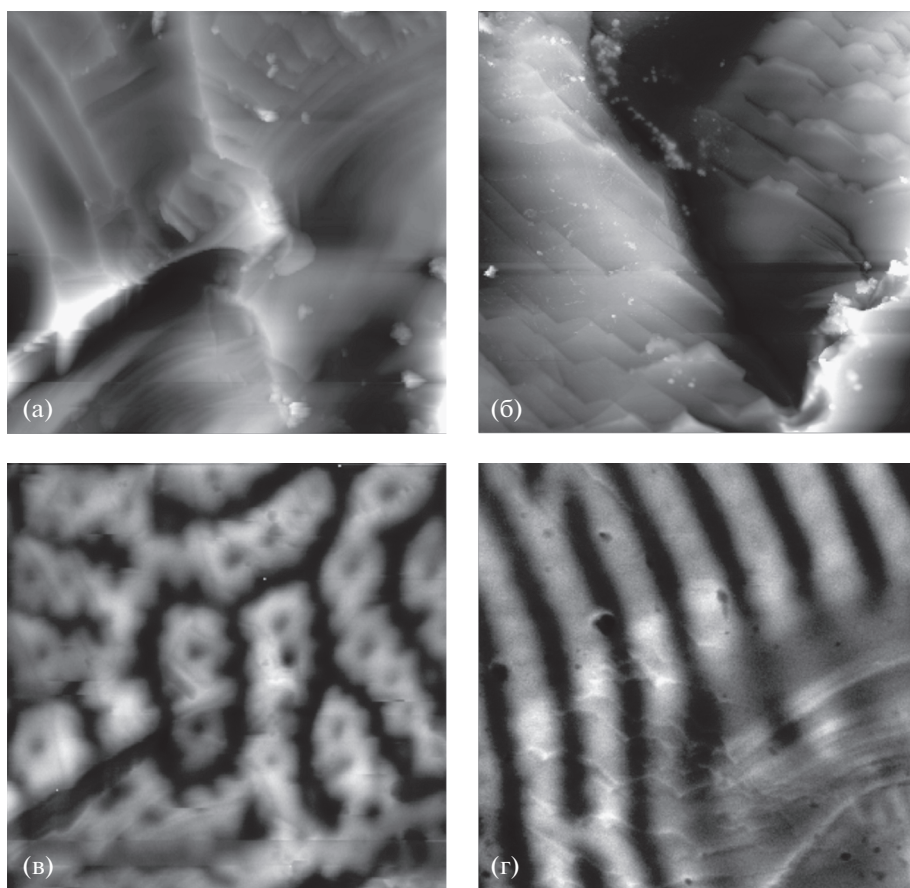
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Интерметаллические соединения  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  были получены из исходных компонентов методом индукционной плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом в вакууме при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 1 недели. Чтобы свести к минимуму испарение летучих соединений при плавлении, чистые компоненты добавляли в тигель из оксида алюминия с избытком, не превышающим 3%. 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 структуру типа  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Постоянные решетки при комнатной температуре опубликованы ранее [3–5].

Измерения рентгеновских спектров поглощения (XANES) и резонансной фотоэмиссии (RPES) соединений  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  проводили в Российско-Германской лаборатории (RGL) на синхротронном источнике BESSY II в Центре

им. Гельмгольца (Берлин, Германия). Для получения чистой поверхности образец перед измерениями раскалывали *in-situ* в подготовительной камере в условиях сверхвысокого вакуума. Чистоту поверхности образца контролировали путем измерения фотоэлектронных спектров линии  $\text{O } 1s$  и пика углерода в обзорных спектрах до и после эксперимента. Калибровку шкалы энергий проводили путем измерения фотоэмиссионной линии  $\text{Au } 4f_{7/2}$  (84.0 эВ) золотой фольги. Энергетическое разрешение составляло приблизительно 0.2 эВ и варьировали в зависимости от выбора дифракционной решетки и желаемого диапазона энергий. Давление в основной камере оставалось не хуже  $2 \times 10^{-10}$  Торр. Спектры XANES были получены в режиме полного электронного выхода (TEY) и откалиброваны с использованием соответствующих спектров поглощения чистых металлов. Все измерения проводили при комнатной температуре. XANES спектры были записаны вблизи  $L_{2,3}$  краев Mn ( $2p \rightarrow 3d$ ),  $N_{4,5}$  ( $4d \rightarrow 4f$ ) и  $M_{4,5}$  ( $3d \rightarrow 4f$ ) краев редкоземельных элементов.

Метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ), реализованный на базе сканирующего зондового микроскопа Solver Next, был использован для визуализации магнитной структуры образцов. Измерения проводили на воздухе при контролируемой температуре  $20^\circ\text{C}$  и влажности 20–25% с помощью специальных кремниевых кантилеверов с хромкобальтовым покрытием, с радиусом кривизны острия зондов менее 30 нм, с резонансной частотой 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 возбуждали колебания магнитного кантилевера на резонансной частоте системы зонд–образец. На первом проходе сканируемой строки определяли рельеф по полуконтактному методу. На втором проходе зондовый датчик двигался над образцом по траектории, соответствующей рельефу, так, что расстояние между ним и поверхностью в каждой точке поддерживали постоянным, чтобы исключить влияние рельефа поверхности (в данном эксперименте  $dz = 300$  нм). Наличие градиента действующей магнитной силы, вызывающей притяжение и отталкивание магнитного зонда от различных полюсов магнитных доменов образца, приводит к изменению резонансной частоты, а, следовательно, и к сдвигу фазы колебаний кантилевера. С помощью регистрации изменений фазы колебаний магнитного зонда формируется МСМ-



**Рис. 1.** Топография (верхний ряд) и соответствующие магнитно-силовые изображения (нижний ряд) для образцов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  (а, в),  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  (б, г), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа при комнатной температуре. Размер изображений  $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ .

изображение распределения  $z$ -составляющей градиента магнитных сил по поверхности образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изображения топографии поверхности и магнитно-силовые изображения исследуемых образцов приведены на рис. 1. На топографиях (рис. 1а, 1б) видны крупномасштабные особенности рельефа поверхности, в то время как на МСМ-изображениях (рис. 1в, 1г) видна неоднородная магнитная структура, не связанная с рельефом образца. Контраст на магнитно-силовых изображениях связан с распределением намагниченности в образце. Из рис. 1в, г видно, что для соединений  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , являющихся ферромагнетиками при комнатной температуре (см. табл. 1), наблюдается ярко выраженная лабиринтная магнитная доменная структура, обычно существующая в одноосных ферро- и ферримангнетиках в плоскости, перпендикулярной оси легкого намагничивания. В соединении  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ , наряду с лабиринтной магнитной структурой, просматривается так-

же сложная доменная структура в виде цепочек кольцевых доменов. Такие структуры могут наблюдаться в одноосных ферро- и ферримангнетиках в плоскости, перпендикулярной оси легкого намагничивания при определенных соотношениях магнитной анизотропии и константы обменного взаимодействия.

Для сравнения уровня магнитного контраста и фазового сдвига осциллирующего магнитного кантилевера, а также для оценки размеров доменов на рис. 2 приведены типичные профили сечения магнитного рельефа поверхности образцов. Большое изменение фазы соответствует большему изменению  $z$ -компоненты магнитного поля и, соответственно, большему контрасту на МСМ-изображениях. Из рисунка видно, что в соединении  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  существует высококонтрастная магнитная доменная структура с шириной доменов около  $5 \text{ мкм}$ . Такой же размер доменов, но меньший магнитный контраст наблюдается в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . В целом, магнитная доменная структура, реализующаяся в соединениях  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , подтверждает существование

**Таблица 1.** Магнитные свойства исследуемых образцов

Соединение	$\text{LaMn}_2\text{Si}_2$	$\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$
Магнитное состояние при $T = 293$ К	Ферромагнетик с угловой магнитной структурой	Ферромагнетик с угловой магнитной структурой
Температура Кюри, К	305	305
Температура Нееля, К	470	405

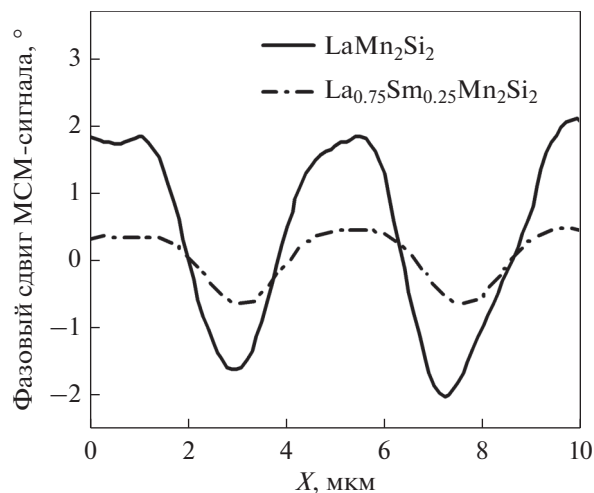
сильной одноосной магнитной анизотропии в подрешетке марганца [2]. Частичное замещение атомов лантана атомами самария не приводит к изменению магнитной анизотропии подрешетки марганца, поэтому размеры магнитных доменов остаются неизменными. Небольшое различие в типе магнитной доменной структуры соединений может быть обусловлено как небольшим уменьшением внутрислойных Mn–Mn-обменных взаимодействий в  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , где температура Нееля оказывается меньше, чем в  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  (табл. 1), так и разной степенью ориентации образцов относительно оси легкого намагничивания.

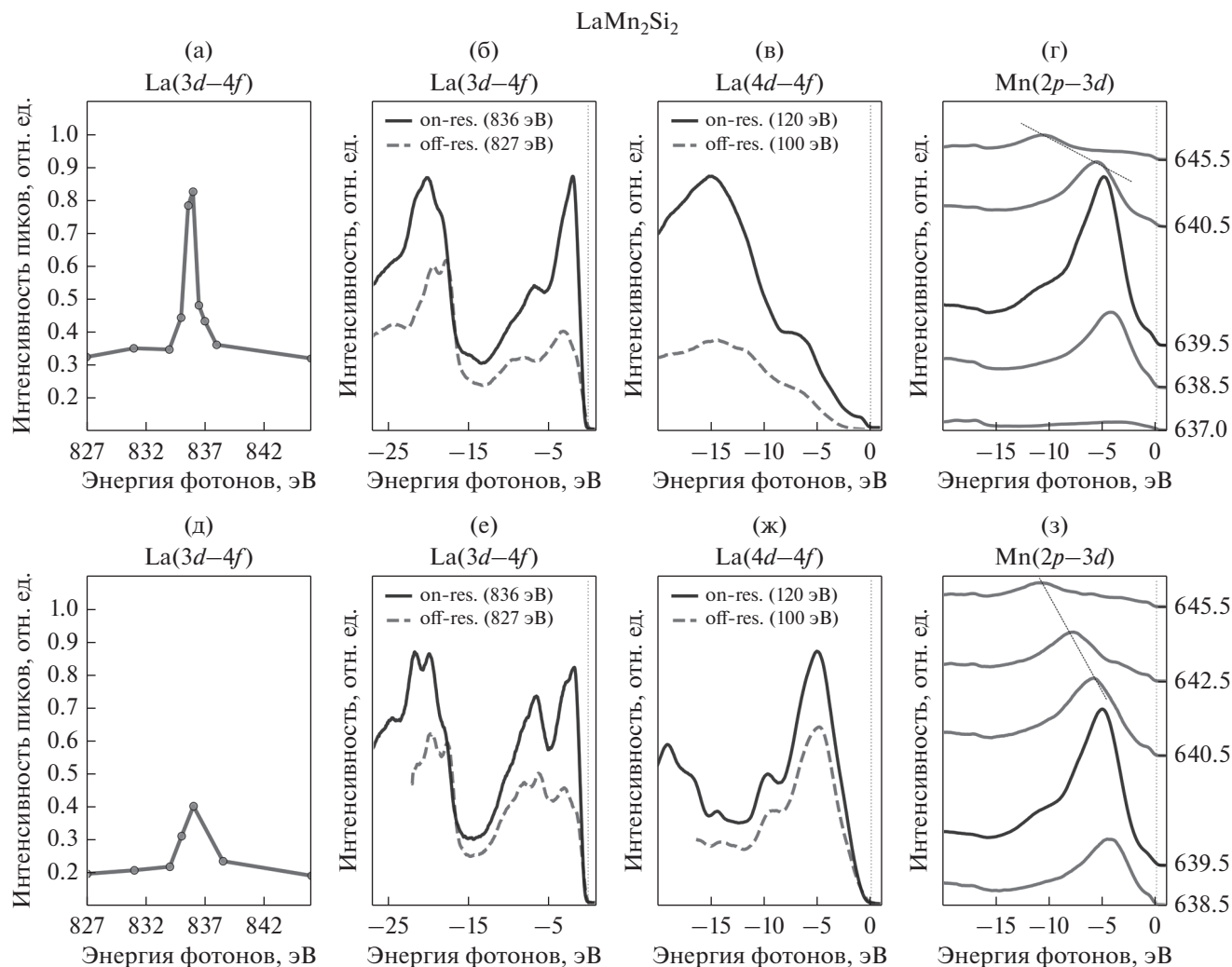
Информацию об электронных состояниях поверхности можно получить с помощью метода резонансной фотоэмиссионной спектроскопии. В эксперименте энергию возбуждения  $h\nu$  настраивают на прохождение резонансного электронного перехода, например,  $2p-3d$  для переходного металла ( $h\nu \sim 600-800$  эВ) или  $4d-4f$  ( $\sim 100-200$  эВ) и  $3d-4f$  ( $\sim 800-1200$  эВ) для редкоземельных атомов, с целью избирательного локального возбуждения электронных состояний в конкретном выбранном атоме. Глубина выхода электронов, покидающих кристалл, сильно зависит от их кинетической энергии и лежит в пределах  $\sim 1-20$  Å для энергий фотонов от 50 до 1500 эВ [12]. Это означает, что в кристалле с периодом решетки порядка нескольких ангстрем, фотоэмиссионный (ФЭ) эксперимент позволяет исследовать не более десяти монослоев. При этом интенсивность фотоэмиссии от поверхностных слоев будет непропорционально выше, чем из более глубоких слоев.

На рис. 3 представлены результаты исследований электронных состояний на поверхности интерметаллидов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Первоначально для обоих соединений были получены XANES спектры, записанные вблизи  $L_{2,3}$  краев Mn ( $2p \rightarrow 3d$ ), вблизи  $N_{4,5}$  ( $4d \rightarrow 4f$ ) и  $M_{4,5}$  ( $3d \rightarrow 4f$ ) краев редкоземельных элементов La и Sm. Каждый спектр поглощения на  $M_{4,5}$  крае редкой земли и на  $L_{2,3}$  крае Mn состоит из двух линий, связанных с поглощением на расщепленных спин-орбитальным взаимодействием внутренних уровнях  $3d_{5/2}$  и  $3d_{3/2}$ ,  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  соответственно. На рис. 3а, 3д показаны максимумы

спектров резонансной фотоэмиссии (RPES) в зависимости от энергии возбуждения вблизи  $M_5$  края поглощения лантана в соединениях  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Максимальное значение достигается при возбуждении  $h\nu = 836$  эВ, соответствующем  $M_5$  максимуму поглощения на рис. 3а, 3д. На рис. 3б, 3е показаны спектры валентной полосы (ВП)  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , полученные при энергиях фотонов  $h\nu$ , совпадающих с максимумом  $M_5$  края поглощения (резонансный режим), а также в нерезонансном случае при  $h\nu = 827$  эВ.

При резонансе на возбужденных атомах выход фотоэлектронов из валентных состояний многократно усиливается и изменяет форму спектра. На рис. 3б, 3е (энергия фотонов  $h\nu = 836$  эВ совпадает с энергией связи La  $3d_{5/2}$  уровня) показано энергетическое распределение заполненных валентных  $5d$ -состояний лантана, которые имеют два максимума при 6 и 1 эВ, и  $4f$ -состояний, которые локализируются в верхней части ВП. Резонансное усиление фотоэмиссии объясняется сильным перекрытием волновых функций La  $4f$ , La  $5d$ , Mn  $3d$  в  $R-T$  металлических соединениях. При достижении порога возбуждения внутреннего уровня открывается дополнительный канал электронной эмиссии, связанный с заполнением обра-

**Рис. 2.** Профиль сечения магнитного рельефа поверхности исследуемых образцов.

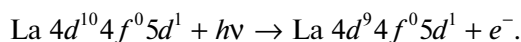


**Рис. 3.** (а) Максимумы спектров резонансной фотоэмиссии (RPES) в зависимости от энергии возбуждения вблизи  $M_5$  края поглощения La в соединении  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ; (б, в) рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  вне и в резонансном режиме La (переход  $3d \rightarrow 4f$ ), вне и в резонансном режиме La ( $4d \rightarrow 4f$ ), соответственно; (г) рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  вблизи  $L_3$  края Mn ( $2p \rightarrow 3d$ ); (д–з) те же самые диапазоны энергий для  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  соответственно.

зовавшейся дырки валентным электроном и выбросом второго электрона из образца. Складываясь с прямой фотоэмиссией из валентной полосы, этот канал увеличивает выход фотоэлектронов из возбужденного атома, явно указывая на энергетическое положение его состояний. Для изучения каналов распада мы измерили фотоэлектронные спектры La, используя энергии фотонов ниже, на уровне и выше основного гигантского резонанса. На рис. 3в, 3ж показаны спектры валентной полосы (ВП)  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ , полученные при энергиях фотонов  $h\nu = 120$  эВ, совпадающих с максимумом  $N_5$  края поглощения (резонансный режим), а также в нерезонансном случае при  $h\nu = 100$  эВ. На рис. 3в видно, что на пороге возбуждения La  $4d$  уровня 120 эВ в спектре валентной полосы усиливаются пики с энергией связи

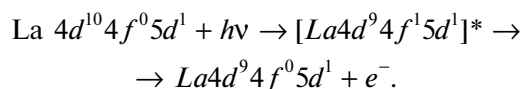
около 1, 6, 15 эВ, что дополнительно подтверждает то, что они сформированы состояниями лантана. Такое усиление фотоэмиссии при энергиях фотонов, близких к порогу  $4d-4f$ , и резонансное поведение фотоэмиссионных спектров лантана обусловлено процессом фотовозбуждения (вблизи области поглощения  $4d-4f$ ) с последующим распадом возбужденных состояний через прямые и непрямые фотоэмиссионные процессы. Для La эти процессы могут быть описаны следующим образом:

1) Прямой фотоэмиссионный процесс с поглощением фотона с переходом валентного электрона в свободное состояние





2) Непрямой процесс, при котором фотон поглощается на одном из внутренних уровней атома с забросом электрона в незанятое валентное состояние, а затем этот возбужденный электрон заполняет образовавшуюся дырку, передавая энергию одному из валентных электронов, который покидает образец и регистрируется детектором

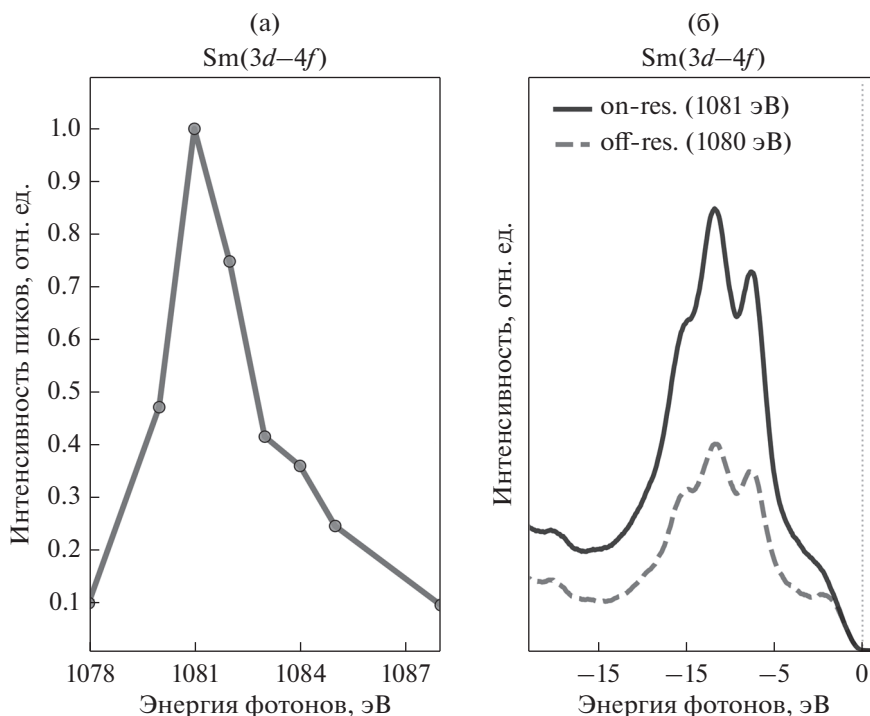


При энергиях фотонов, соответствующих  $4d$ -возбуждениям La, наблюдается явное усиление  $5p$ -состояний La с энергией связи около 17 эВ (рис. 3б, 3в, 3е, 3ж). Максимальная интенсивность, обусловленная явлением гигантского резонанса с энергией связи 16–17 эВ, наблюдается при энергии фотонов 120 эВ. Для металлического лантана  $4d$ – $4f$  резонанс имеет место при 119 эВ [13]. Кроме того, был обнаружен небольшой вклад от  $2p$ -состояний кислорода с энергией связи около 7 эВ, но он оставался постоянным. На рис. 3б, 3е в фотоэлектронных спектрах присутствует дублет  $5p$ -лантана с энергией связи для  $5p_{3/2}$  уровня  $E = 17 \pm 0.2$  эВ (спиновое расщепление  $2 \pm 0.2$  эВ). Эти результаты согласуются с данными для возбуждения  $4d \rightarrow 4f$  в металлическом лантане [14]. Стоит отметить, что вблизи  $E_F$  наблюдается малое количество  $f$ -состояний лантана, что можно считать проявлением твердотельного эффекта. Похожую ситуацию наблюдали ранее в тяжело-фермионном соединении  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  [15], где количество  $f$ -электронов на атом La в валентной полосе оценивали как 0.15,  $d$ -электронов – 0.94. Таким образом, в ряде соединений с лантаном необходимо учитывать (в том числе при расчетах) наличие небольшого количества  $f$ -состояний в ВП вблизи уровня Ферми, которые нельзя сравнивать со свободными атомными конфигурациями. Кроме того, положение возбужденных  $f$ -состояний, полученное, например, с помощью фотоэмиссионной спектроскопии, не может быть определено непосредственно сопоставлением с расчетным положением незанятых  $f$ -состояний. Аналогично работам [16, 17], при сравнении  $3d$ – $4f$  и  $4d$ – $4f$  резонансных спектров, полученных из одного и того же образца, можно наблюдать существенное изменение электронной структуры поверхности (рис. 3б, 3в). Этот факт объясняет давнее расхождение между экспериментальными результатами и результатами модельных расчетов и демонстрирует необходимость учета поверхностных эффектов при теоретическом описании систем, содержащих редкоземельные элементы.

Рассмотрим поведение фотоэмиссионных спектров при прохождении порога возбуждения вблизи Mn  $L_3$ -края (возбуждение  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ ). Соответствующие резонансные спектры для двух соединений

показаны на рис. 3г, 3з. Под действием фотона  $2p$ -электрон переходит в незанятое состояние, образуя при этом  $2p$ -дырка порождает дополнительные каналы распада. В частности, возбужденный электрон может вернуться обратно в исходное  $2p$ -состояние. Выделяющаяся энергия передается валентному электрону, который ничем не отличается от валентного электрона, непосредственно поглотившего фотон. Это приводит к усилению фотоэмиссии из валентной полосы на резонансной частоте при энергии возбуждения  $h\nu = 639.5$  эВ. Интенсивность максимума с энергией связи около 3 эВ возрастает в несколько раз при изменении энергии фотонов от 637 до 640 эВ. Одна из причин такого большого усиления заключается в том, что полузаполненная оболочка из пяти  $3d$ -электронов с одинаковыми спиновыми проекциями, согласно правилу Хунда, создает благоприятные условия для возвращения возбужденного электрона на  $2p$ -уровень из-за сохранения проекции спина [18]. При больших энергиях фотонов, начиная с  $h\nu = 640.5$  эВ, включается Оже-канал распада возбужденного состояния, который проявляется как линейная зависимость энергии связи максимума от фотонной энергии, на рис. 3г, 3з эта зависимость выделена пунктирной линией. При поглощении фотона большой энергии внутренний  $2p$ -электрон переходит в протяженные состояния, перекрытие которых с Mn  $2p$ -состоянием мало и обратный переход маловероятен, и начинается  $L_3V$ -Оже-переход. Сохранение спиновой проекции в процессе поглощения рентгеновского излучения и фотоэмиссии определяют величину резонансной эмиссии. Ранее в работах [18, 19] нами было показано, что чем больше атомный спин, тем сильнее резонанс. Покажем, что данное правило применимо для соединения  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ .

На рис. 4а показаны максимумы спектров резонансной фотоэмиссии (RPES) в зависимости от энергии возбуждения вблизи  $M_5$  края поглощения самария (возбуждение  $3d_{5/2} \rightarrow 4f$ ) в соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Максимальное значение достигается при энергии возбуждения  $h\nu = 1081$  эВ, соответствующей  $M_5$  максимуму поглощения. Рассмотрим процессы, сопровождающие переход электронов из состояний Sm  $3d$  в состояния Sm  $4f$ . Под действием фотона основной  $3d$ -электрон переходит в незанятое состояние с энергией  $E^*$ , создавая два канала рассеяния. В первом случае возбужденный электрон возвращается в свое исходное  $3d$ -состояние с испусканием фотоэлектрона. Этот упругий канал усиливает прямую фотоэмиссию. Во втором канале  $3d$ -дырка заполняется валентным электроном, и энергия передается другому валентному электрону, который регистрируется. Таким образом, конечное состояние содержит возбужденный электрон с энергией  $E^*$  и две дыр-



**Рис. 4.** (а) Максимумы спектров резонансной фотоэмиссии (RPES) в зависимости от энергии возбуждения вблизи  $M_5$  края поглощения Sm в соединении  $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$ ; (б) рентгеновские фотоэмиссионные спектры валентной полосы  $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$  при энергии фотонов  $h\nu = 1080$  и  $1081$  эВ до и в резонансном режиме Sm ( $3d \rightarrow 4f$ ), соответственно.

ки в валентной зоне. Эксперимент ясно показывает, что на атоме самария реализуется первый сценарий. На рис. 4б показаны спектры валентной полосы  $La_{0.75}Sm_{0.25}Mn_2Si_2$ , полученные при энергиях фотонов  $h\nu$ , совпадающих с максимумом  $M_5$  края поглощения (резонансный режим), а также до резонанса при  $h\nu = 1080$  эВ. Интенсивность выхода фотоэмиссии из состояний с энергией связи 8 эВ возрастает на порядок по сравнению с допороговым значением при  $h\nu = 1078$  эВ. Парциальная плотность состояний самария имеет два выраженных максимума с энергией связи 6 и 8 эВ. Зависимость фотоэмиссии от энергии фотонов в окрестности  $M_5$ -края лантана (рис. 3а, 3д) примерно такая же, как в самарии, но усиление при резонансе существенно меньше. Это объясняется тем, что лантан имеет всего один валентный электрон, который может быть эффективно выброшен при обратном  $4f \rightarrow 3d$ -переходе возбужденного электрона (в самарии 6 электронов). Вследствие спиновой поляризации 6 состояний Sm  $4f^{\uparrow}$  заняты, а все состояния Sm  $4f^{\downarrow}$  остаются незанятыми. Согласно закону сохранения проекции спина, при поглощении фотона образуются преимущественно дырки  $3d^{\downarrow}$ , и только возбужденный электрон  $4f^{\downarrow}$  с большой вероятностью (шесть валентных электронов  $4f^{\uparrow}$  не подходят по спину) может заполнить дырку.

Усиление фотоэмиссии из валентной полосы, наблюдаемое при  $3d-4f$ -резонансе, можно использовать для изучения изменения валентности редкоземельных ионов, таких как Yb, Ce, Sm, Eu, Tm в различных соединениях на поверхности [16, 20–24]. Так, например, Sm, претерпевает изменение валентности от  $3^+$  до  $2^+$  на поверхности [24–26]. В нашем случае, на рис. 4б резонансный спектр ФЭ, снятый при энергии фотонов, соответствующей максимальному поглощению на  $M_5$ -крае, как и ожидалось, показывает основной вклад от  $4f^5$ , и малую составляющую  $4f^6$ , конечные состояния, которых соответствуют фотоэмиссии из трехвалентного объема и двухвалентных поверхностных атомов соответственно. Относительная интенсивность двухвалентной компоненты пренебрежимо мала по сравнению с трехвалентным объемным фотоэмиссионным сигналом. Это можно объяснить тем, что при таких высоких энергиях фотоэлектронов вклад поверхности в спектре фотоэмиссии составляет порядка 10–20%. В случае  $4d-4f$ -резонанса, двухвалентная конфигурация резонирует сильнее при более низкой энергии фотона, чем трехвалентная. Такие явления флуктуации валентности имеют место в редкоземельных соединениях [27], в которых близость  $4f$ -уровня к уровню Ферми приводит к нестабильности зарядовой конфигурации (валентности)

и/или магнитного момента, что требует проведения дополнительных исследований, включая термодинамические и спектроскопические эксперименты.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнитно-силовой микроскопии при комнатной температуре в соединениях  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  и  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  впервые визуализирована магнитная доменная структура.

С помощью резонансной фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхротронного излучения исследованы электронные состояния на поверхности интерметаллидов  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ . Установлены основные закономерности формирования электронной структуры при частичном замещении атомов лантана атомами самария. Определены парциальные вклады  $\text{La } 5d$ ,  $4f$ ,  $\text{Sm } 4f$  и  $\text{Mn } 3d$  состояний в валентной полосе. В соединении  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  резонансные спектры в области  $4f$ -уровня, измеренные при энергии фотонов, соответствующей максимальному поглощению на  $M_5$  крае, демонстрируют, что основной вклад в ВП происходит от объемных  $\text{Sm } 3^+$  состояний.

Изучены процессы прямого и двухступенчатого рождения фотоэлектронов, упругого и неупругого каналов распада этих состояний с испусканием высокоэнергетических электронов. При резонансе на атомах лантана и самария реализуется упругий канал резонансного усиления фотоэмиссии, а в случае марганца появляется дополнительный канал распада возбужденного состояния. При энергиях фотонов, превышающих на несколько эВ  $L_3$ -край возбуждения  $\text{Mn}$ ,  $2p$ -электрон может переходить не только в  $3d$ -состояния, но и в примыкающий к ним континуум свободных состояний. При этом возбужденный электрон уносит избыточную энергию, и  $2p$ -дырка заполняется посредством обычного  $L_3IV$ -Оже-перехода.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Спин” № АААА-А18-118020290104-2, “Квант” № АААА-А18-118020190095-4, “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5) и при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-02-00541. Исследования доменной структуры выполнены в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Авторы благодарят Российско-Германскую лабораторию (RGBL) на синхротронном источнике BESSY II за предоставление пучкового времени и О.Ю. Вилкова за помощь при проведении измерений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pandey S., Siruguri V., Rawat R. Effect of Tb substitution in naturally layered  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$ : magnetic, magnetocaloric, magnetoresistance and neutron diffraction study // J. Phys. Condens. Matter. 2020. V. 32. P. 035807.
2. Gerasimov E.G., Kurkin M.I., Korolyov A.V., Gaviko V.S. Magnetic anisotropy and ferro-antiferromagnetic phase transition in  $\text{LaMn}_2\text{Si}_2$  // Physica B. 2002. V. 322. 297–305.
3. Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S. Magnetic structures and magnetic phase transitions in  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  // AIP Advances. 2018. V. 8. P. 101411.
4. Gerasimov E.G., Dorofeev Yu.A., Gaviko V.S., Pirogov A.N., Teplykh A.E., Park Junghwan, Park J.G., Choi C.S., Kong Unggiri. Magnetic Structure and Magnetic Properties of the Intermetallic  $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  Compound // Phys. Met. Metal. 2002. V. 94. P. 161–169.
5. 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.
6. 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 and Compounds. 2016. V. 676. P. 74–79.
7. Hartmann U.: Annu. Rev. Mater. Sci. 1999. V. 29. P. 53.
8. Martin Y., Wickramasinghe H.K. Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. № 20. P. 1455–1457.
9. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учеб. пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Российская академия наук, Институт физики микроструктур, г. Нижний Новгород, 2004.
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. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications in Solid States Science. Springer Series in Solid-State Sciences. V. 82. (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
13. Mickevicius S., Grebinskij S., Bondarenka V., Tvardauskas H., Senulis M., Lisauskas V., Šliužiene K., Vengalis B., Baškys E., Johnson R.L. Resonant photoemission of  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  thin films // Lithuanian J. Phys. 2010. V. 50. P. 241–246.
14. Sairanen O.-P., Aksela S., Kivimaki A. Resonance Auger and autoionization processes in solid lanthanum after  $4d \rightarrow 4f$  resonant excitation by synchrotron radiation // J. Phys. Cond. Matter. 1991. V. 3. P. 8707.
15. Jarlborg T., Braun H.F., Peter M. Structural Properties and Band Structure of Heavy Fermion Systems:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  and  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  // Phys. B Condensed Matter. 1983. V. 52. P. 295–301.
16. Weschke E., Laubschat C., Simmons T., Domke M., Strebel O., Kaindl G. Surface and bulk electronic struc-



- ture of Ce metal studied by high-resolution resonant photoemission // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. P. 8304.
17. *Molodtsov S.L., Kucherenko Yu., Vyalikh D.V., Behr G., Starodubov A., Laubschat C.* Strong hybridization of 4f states of heavy rare earths in intermetallic compounds // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 193101.
  18. *Гребенников В.И., Кузнецова Т.В., Кучин А.Г.* Изучение *d*- и *f*-состояний в интерметаллидах  $GdNi_{5-x}Cu_x$  методом резонансной фотоэмиссии // *Изв. РАН, сер. физ.* 2015. V. 79. С. 149.
  19. *Grebennikov V.I., Kuznetsova T.V., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V.* Effects of spin polarization on resonant photoemission from *d-f* states in  $TbNi_2Mn_x$  compounds // *EPJ Web of Conferences*. 2018. V. 185. P. 04008.
  20. *Silly M. G., Charra F., Lux F., Lemerrier G., Sirotti F.* The electronic properties of mixed valence hydrated europium chloride thin film // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 18403.
  21. *Yamamoto K., Horiba K., Taguchi M., Matsunami M., Kakakura N., Chainani A., Takata Y., Mimura K., Shiga M., Wada H., Senba Y., Ohashi H., Shin S.* Temperature-dependent Eu 3*d*-4*f* X-ray absorption and resonant photoemission study of the valence transition in  $EuNi_2(Si_{0.2}Ge_{0.8})_2$  // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72, P. 161101(R).
  22. *Chuang C.W., Tegomo Chiogo B.D., Malterre D., Chuang P.-Y., Cheng C.-M., Pi T.-W., Chang F.-H., Lin H.-J., Chen C.-T., Kuo C.-N., Lue C.-S., Chainani A.* Resonant photoemission spectroscopy of the ferromagnetic Kondo system  $CeAgSb_2$  // *Electron. Struct.* 2021. V. 3. P. 034001.
  23. *Fernandez L., Blanco-Rey M., Castrillo-Bodero R., Ilyn M., Ali K., Turco E., Corso M., Ormaza M., Gargiani P., Valbuena M.A., Mugarza A., Moras P., Sheverdyayeva P.M., Kundu A.K., Jugovac M., Laubschat C., Ortega J.E., Schiller F.* Influence of 4f filling on electronic and magnetic properties of rare earth-Au surface compounds // *Nanoscale*. 2020. V. 12(43). P. 22258–22267.
  24. *Orlowski B.A., Kowalski B.J., Pietrzyk M., Buczko R.* *Acta Phys. Pol. A*. 2008. V. 114. P. S103–S114.
  25. *Orlowski B.A., Guziejewicz E., Reszka A., Pietrzyk M.A., Kowalski B.J., Johnson R.L.* Fano resonance photoemission study of Sm on  $Pb_{0.97}Ge_{0.03}Te$  crystal // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. V. 175. P. 108080.
  26. *Guziejewicz E., Orlowski B.A., Kowalski B.J., Kowalik I.A., Reszka A., Wachnicki L., Gieraltowska S., Godlewski M., Johnson R.L.* Gd and Sm on clean semiconductor surfaces—Resonant photoemission studies // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 282. P. 326–334.
  27. *Lawrence J.M., Riseborough P.S., Parks R.D.* Valence fluctuation phenomena // *Rep. Prog. Phys.* 1981. V. 44. P. 1–84.