

УДК 538.958

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $RCuGe$ ($R = Dy, Ho$)

© 2020 г. Ю. В. Князев^{1, *}, А. В. Лукоянов^{1, 2}, Ю. И. Кузьмин¹, С. Гупта³, К. Г. Суреш³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³Индийский технологический институт Бомбея, Мумбаи, Индия

*E-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Представлены результаты исследований электронной структуры и оптических свойств интерметаллидов $DyCuGe$ и $HoCuGe$. Выполнены спин-поляризованные вычисления зонных спектров в рамках приближения локальной спиновой плотности с учетом сильных электронных взаимодействий в $4f$ -оболочке редкоземельного иона. В широком спектральном интервале исследованы оптические свойства, интерпретация которых проведена на основе рассчитанных плотностей электронных состояний.

DOI: 10.31857/S0367676520090197

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению свойств интерметаллидов RTX (R – редкоземельный металл, T и X – d - и p -элементы) в последние годы значительно возрос благодаря их большому прикладному потенциалу и широкому спектру физико-химических характеристик (см. обзоры [1–3] и ссылки в них). Было синтезировано и изучено большое количество таких сплавов, показано, что уникальность их физических свойств зависит от особенностей гибридизации $4f$ -электронов редкоземельных металлов (РЗМ) с электронами переходных металлов. К соединениям такого типа относятся экваторные интерметаллиды $RCuGe$ ($R = Dy, Ho$) с гексагональной кристаллической структурой. Исследование магнитных свойств [4] показывает, что данные материалы являются антиферромагнетиками (АФМ) ниже температур Нееля T_N , соответственно равных 6.0 К ($DyCuGe$) и 6.1 К ($HoCuGe$). Эти соединения обладают большими магнетокалорическими и магниторезистивными эффектами, максимальные значения которых достигаются вблизи температур магнитного упорядочения [5]. В данной работе мы фокусируем внимание на изучении электронной структуры данных соединений. С этой целью проведены теоретические *ab initio* расчеты зонного спектра и выполнены экспериментальные исследования оптических свойств.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Соединения $DyCuGe$ и $HoCuGe$ кристаллизуются в гексагональной кристаллической структуре типа $LiGaGe$ (пространственная группа симметрии $P6_3mc$). Параметры решетки определены в работе [5]. Электронная структура данных интерметаллидов вычислена в рамках метода $LSDA + U$ [6], который в приближении электронной спиновой плотности учитывает поправку на сильные электронные корреляции в $4f$ -оболочках редкоземельных ионов. Использовался пакет программ TB-LMTO-ASA [7]. В соответствии с экспериментом [4] моделировалось АФМ упорядочение магнитных моментов атомов РЗМ. Для учета сильных электронных корреляций в рамках метода были использованы величины параметров кулоновского U и обменного J взаимодействий, равные $U = 5.8$ (Dy), 6.5 (Ho) эВ и $J = 0.7$ эВ, соответственно. Данные значения были ранее получены для Dy и Ho в [8, 9].

На рис. 1а представлены результаты расчетов полных плотностей электронных состояний $N(E)$ соединений $DyCuGe$ и $HoCuGe$ для двух взаимно противоположных спиновых направлений (\uparrow и \downarrow). На рис. 1б–1г приведены парциальные плотности для $4f$ -, $5d$ -, $6p$ -электронов $Dy(Ho)$, $3d$ -, $4p$ -электронов Cu и $4p$ -, $4s$ -электронов Ge . Заполненные и свободные $4f$ -состояния редкоземельных металлов формируют узкие максимумы, локализо-

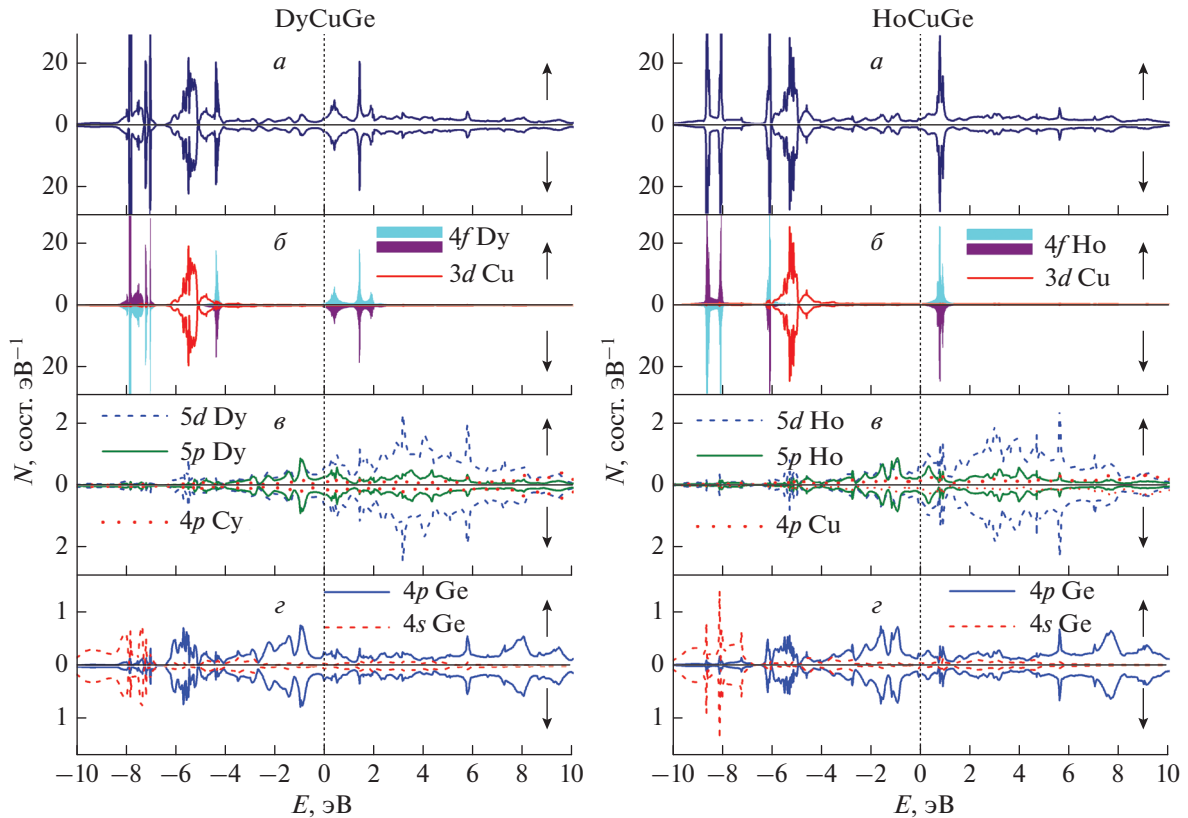


Рис. 1. Полные (а) и парциальные (б–г) плотности электронных состояний соединений DyCuGe и HoCuGe.

ванные, соответственно, ниже и выше уровня Ферми E_F . Гибридные s – p состояния формируют широкую многопиковую полосу, которая по величине и форме практически идентична в обеих спиновых подзонах. В целом, зависимости $N(E)$ для двух соединений проявляют большое сходство.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Поликристаллические образцы исследуемых соединений были получены методом дуговой плавки по технологии [4, 5]. Оптические свойства соединений исследовались эллипсометрическим методом в диапазоне длин волн $\lambda = 0.22$ – 15 мкм (интервал энергий фотонов $E = 0.083$ – 5.64 эВ). Эксперимент позволяет с большой точностью определить оптические постоянные материала – показатели преломления n и поглощения k . По значениям n и k рассчитаны действительная $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимая $\epsilon_2 = 2nk$ части комплексной диэлектрической проницаемости, оптическая проводимость $\sigma = \epsilon_2\omega/4\pi$ (ω – частота света) и отражательная способность $R = [(n - 1)^2 + k^2]/[(n + 1)^2 + k^2]$.

Зависимости n , k , ϵ_1 , σ и R соединений от энергии световой волны представлены на рис. 2 и 3. Обращает внимание сходство в поведении данных ха-

рактеристик в обоих интерметаллидах, что вполне естественно, учитывая близость строения их электронных структур. При всех частотах выполняется неравенство $k > n$. Реальная часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_1 является отрицательной, что характерно для проводящих сред. Дисперсии отражательной способности R показывает существенный рост с уменьшением энергии квантов. При $E \rightarrow 0$ величина R приближается к единице.

На вставках рис. 2а и 3а представлена оптическая проводимость соединений $\sigma(\omega)$. В данных спектрах отчетливо проявились два энергетических интервала, соответствующих различным механизмам взаимодействия электронов с электромагнитными волнами. В низкоэнергетическом диапазоне $E < \sim 0.5$ эВ резкий рост $\sigma(\omega)$ с уменьшением частоты света соответствует друдевской зависимости $\sigma \sim \omega^{-2}$, характерной для внутризонного ускорения электронов при их взаимодействии с фотонами малых энергий. Описание оптических свойств в этом спектральном интервале [10], позволяет определить такие параметры электронов проводимости, как релаксационные γ и плазменные ω_p частоты. Частота релаксации $\gamma = \epsilon_2\omega/\epsilon_1$ аддитивно оценивает вклад всех типов рассеяния электронов, а плазменная частота $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m$ (N , e , m –

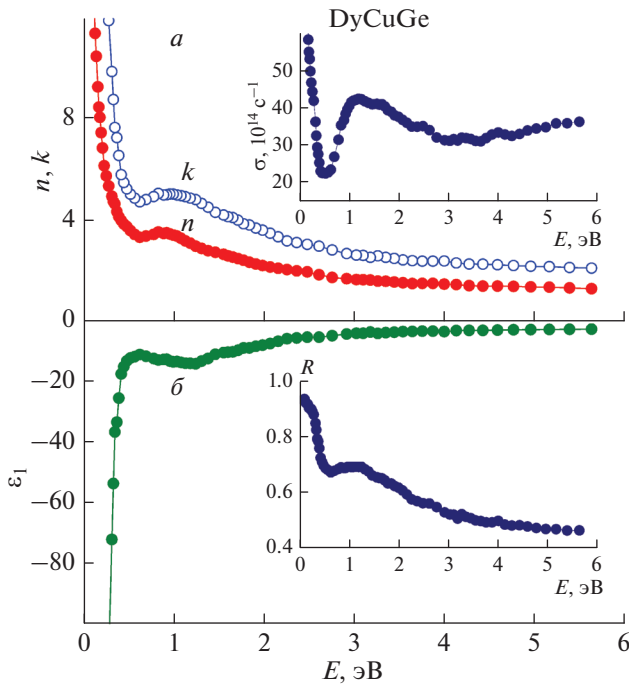


Рис. 2. Спектральные зависимости оптических постоянных n и k , оптической проводимости σ , мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_1 и отражательной способности R соединения DyCuGe.

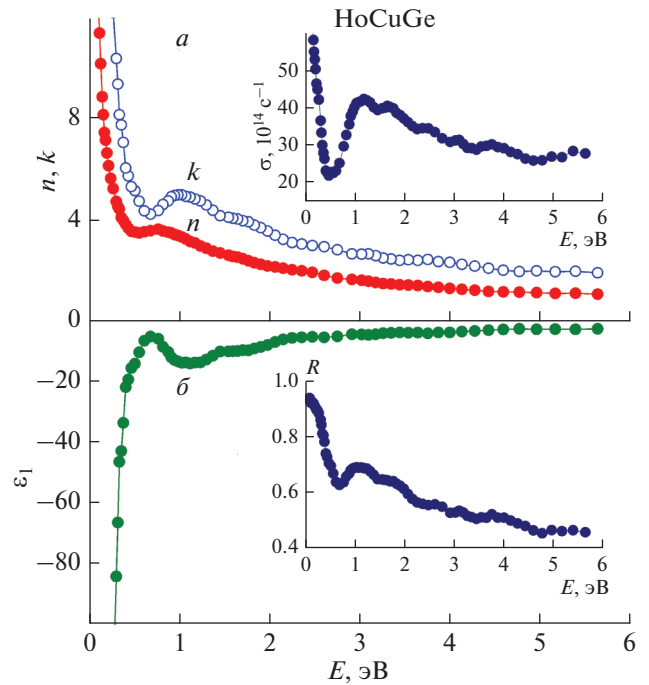


Рис. 3. Спектральные зависимости оптических постоянных n и k , оптической проводимости σ , мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_1 и отражательной способности R соединения HoCuGe.

концентрация, заряд и масса электрона) характеризует коллективные колебания электронов проводимости. В ИК области спектра эти параметры не зависят от частоты света и стабилизируются для обоих соединений при значениях, близких к $\gamma = 2 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ и $\omega_p = 5.5 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$. Полученные величины γ и ω_p позволяют выделить друдевский вклад в оптическую проводимость.

При энергиях фотонов, превышающих ~ 0.5 эВ, вид экспериментальных зависимостей $\sigma(\omega)$ указывает на доминирующую роль межзонного поглощения света. Наблюдается формирование близких по форме интенсивных абсорбционных полос, структура которых определяется реальным строением зонных спектров данных соединений. Для объяснения природы образования этих полос представляет интерес сравнить экспериментальные зависимости $\sigma(\omega)$ в области межзонного поглощения с соответствующими теоретическими кривыми, вычисленными из плотностей электронных состояний $N(E)$ (рис. 1). Такое сопоставление представлено на рис. 4. Межзонный вклад в $\sigma(\omega)$ получен вычитанием друдевской составляющей (пунктирные кривые) из экспериментальных спектров. Соответствующие теоретические зависимости рассчитаны по методу [11] с учетом правил отбора, при которых парциальные $N(E)$ должны принадлежать атомам данного типа, соответствовать определенной проекции спинов и их квантовые числа должны

отличаться на $\Delta l = \pm 1$. Вычисления показывают, что основной вклад в межзонную проводимость исследуемых соединений дают квантовые переходы $5d \rightarrow 4f$ типа. Свертки этих состояний образуют широкие полосы поглощения (штриховые линии на рис. 4), профиль которых имеет близкое сходство с рассчитанными кривыми $\sigma(\omega)$. Другие типы переходов дают значительно меньший вклад в квантовое поглощение. Сравнение показывает, что, несмотря на отсутствие полной корреляции в структурных деталях, теоретические спектры межзонных $\sigma(\omega)$ в целом воспроизводят основные особенности экспериментальных кривых. При этом интервал интенсивного поглощения света определяется квантовыми переходами между зонами, разделенными уровнем Ферми и относящимися к $5d-4f$ электронным состояниям атомов редкоземельных металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования электронной структуры и оптических свойств интерметаллических соединений DyCuGe и HoCuGe. В самосогласованных расчетах, проведенных в рамках LSDA + U метода, учитывающего сильные корреляционные взаимодействия в $4f$ -оболочках Dy и Ho, определены полные и парциальные плотности состояний для различных типов электронов. В широком ин-

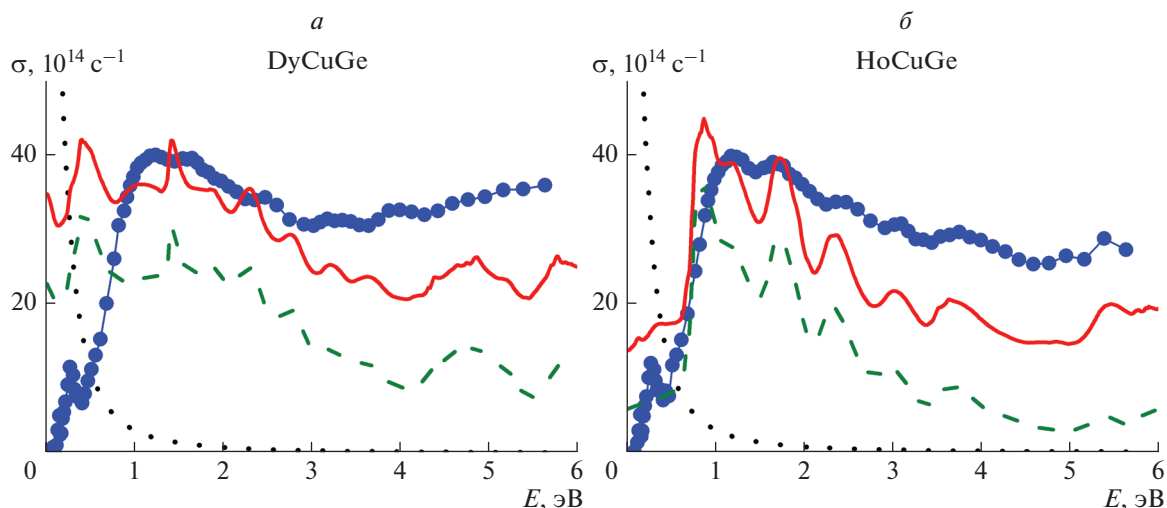


Рис. 4. Спектры межзонной оптической проводимости соединений DyCuGe (а) и HoCuGe (б). Точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет из плотностей состояний, штриховые линии показывают парциальный вклад $5d \rightarrow 4f$ электронных переходов, пунктир – друдевский вклад.

тервале длин волн эллипсометрическим методом выполнены исследования оптических свойств. С учетом результатов расчетов электронных плотностей состояний интерпретированы экспериментальные частотные зависимости межзонных оптических проводимостей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-72-10098).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta S., Suresh K.G. // J. Alloys Compounds. 2015. V. 618. P. 562.
2. Janka O., Niehaus O., Pöttgen R. et al. // Z. Naturforsch. B. 2016. V. 71. № 7. P. 737.
3. Hu Z., Bao-Gen S. // Chin. Phys. B. 2015. V. 24. № 12. Art. № 127504.
4. Baran S., Szytuła A., Leciejewicz J. et al. // J. Alloys Compounds. 1996. V. 243. P. 112.
5. Gupta S., Suresh K.G. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 391. P. 151.
6. Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I. // J. Phys. Cond. Matt. 1997. V. 9. P. 767.
7. Andersen O.K., Jepsen O. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. № 27. P. 2571.
8. Knyazev Yu.V., Lukoyanov A.V., Kuz'min Yu.I. et al. // Sol. St. Sci. 2015. V. 44. P. 22.
9. Lukoyanov A.V., Knyazev Yu.V., Kuz'min Yu.I. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 368. P. 87.
10. Носков М.М. Оптические и магнетооптические свойства металлов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. 220 с.
11. Mazin I.I., Singh D.J., Ambrosch-Draxl C. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 411.