

01,09

Электронная структура и оптические свойства соединения Pr_5Ge_3 © Ю.В. Князев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2015 г.)

Исследованы электронная структура и оптические свойства гексагонального интерметаллического соединения Pr_5Ge_3 . Проведены спин-поляризованные расчеты зонного спектра в приближении локальной электронной плотности с учетом сильных электронных корреляций в $4f$ -оболочке редкоземельного иона. В интервале длин волн $\lambda = 0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$ эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные соединения, определен ряд спектральных и электронных характеристик. Экспериментальная зависимость оптической проводимости в области квантового поглощения света интерпретирована на основе результатов расчета плотности электронных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-02-00256 и 13-02-00050 и фонда „Династия“.

1. Введение

Бинарные интерметаллические соединения R_5M_3 (R — редкоземельный металл, M — p -элемент), обладающие гексагональной кристаллической структурой, отличаются многообразием физических характеристик, представляющих интерес для исследования. В кристаллической решетке данных интерметаллидов редкоземельные атомы локализованы в двух неэквивалентных позициях, образующих различные R -подрешетки. Анизотропия внутренних магнитных взаимодействий способствует формированию неколлинеарных магнитных структур, сосуществованию ферромагнитной (ФМ) и антиферромагнитной (АФМ) фаз, приводит к метамагнитным переходам и образованию состояния спинового стекла [1–9]. Совокупность экспериментальных данных по физическим свойствам системы интерметаллидов R_5M_3 , несмотря на их простую химическую формулу, указывает на сильную взаимосвязь структурных, магнитных и зарядовых степеней свободы. Электронные, магнитные и тепловые свойства представителей данного семейства проявляют аномальное поведение вблизи температур магнитных переходов. В этих материалах обнаружены такие явления, как колоссальная магнитострикция, гигантский магнетокалорический эффект, большое магнетосопротивление, а также температурный гистерезис намагниченности и электросопротивления [10–16]. Разнообразие физических свойств указанных интерметаллидов стимулирует интерес к изучению их электронной структуры. В зонных расчетах [16–19] для ряда соединений типа R_5M_3 была определена природа электронных состояний на расстоянии нескольких электрон-вольт от энергии Ферми E_F , а также рассчитаны атомные магнитные моменты. Показана важная роль $4f$ -электронов в строе-

нии энергетических зон и формировании спектральных свойств.

В настоящей работе исследуются электронная структура и оптические характеристики одного из представителей данного семейства — соединения Pr_5Ge_3 , магнитные и кристаллические свойства которого представлены в [20,21]. Нейтронографические данные показали, что при температурах ниже $T_N \approx 18\ \text{K}$ соединение переходит в АФМ-состояние, характеризующееся плоским синусоидальным упорядочением магнитных моментов. Характер температурного поведения намагниченности в различных магнитных полях указывает на большие изменения в величине магнитной энтропии и сосуществование в окрестности T_N АФМ- и ФМ-фаз.

2. Расчет электронной структуры

Соединение Pr_5Ge_3 кристаллизуется в гексагональной магнитной структуре типа Mn_5Si_3 (пространственная группа симметрии $P6_3/mcm$). Атомы Pr занимают в элементарной ячейке две неэквивалентные кристаллографические позиции: Pr1 — $4d(1/3, 2/3, 0)$ и Pr2 — $6g(x_{\text{Ge}}, 0, 1/4)$. Атомы Ge локализованы в позициях $6g(x_{\text{Ge}}, 0, 1/2)$ (рис. 1).

Расчеты электронной структуры Pr_5Ge_3 выполнены в программе QUANTUM ESPRESSO [22] с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) версии PBE [23]. Волновые функции раскладывались по плоским волнам, взаимодействия между ионами и валентными электронами учитывались в рамках метода проекционных присоединенных волн (PAW). В расчетах были использованы PAW-потенциалы: Pr.GGA-PBE-paw-v1.0.UPF [24] и Ge.pbe-kjraw.UPF, которые были сгенерированы из кода ATOMPAW [25].

В PAW-потенциал для Pr включены $5s$ -, $6s$ -, $5p$ -, $5d$ - и $4f$ -состояния. Для учета сильных электронных корреляций $4f$ -электронов Pr была включена U -поправка в рамках метода LDA(GGA)+ U [26] для параметров прямого кулоновского $U = 2$ eV и обменного хундовского $J = 0.6$ eV взаимодействий. В расчетах моделировалось АФМ-упорядочение моментов Pr. Полученная величина спиновой поляризации $4f$ -состояний Pr соответствует магнитному спиновому моменту $2 \mu_B$ на редкоземельный ион. Для получения достаточной сходимости в цикле самосогласования был установлен энергетический предел для плоских волн, равный $60 R_y$. При интегрировании в обратном пространстве была использована сетка из $6 \times 6 \times 6$ k -точек.

Полная плотность электронных состояний $N(E)$ соединения Pr_5Ge_3 , рассчитанная для двух энергетических зон с противоположными спиновыми проекциями (\uparrow и \downarrow), представлена на рис. 2. Обращает на себя внимание почти симметричное расположение минимумов и максимумов в обеих системах зон. На этом же рисунке показаны парциальные плотности для $4f$ - и $5d$ -электронов Pr, а также для $4s$ - и $4p$ -электронов Ge. Интенсивные пики в зависимости полной плотности $N(E)$ связаны с $4f$ -зонами редкоземельного элемента, которые локализованы ниже уровня Ферми в интервале $1-2$ eV, а выше E_F — при энергиях $0.5-3$ eV. Широкая многопиковая полоса существенно меньшей интенсивности, формируемая $5d$ -электронами Pr, расположена симметрично в обеих (\uparrow и \downarrow) зонах в диапазоне

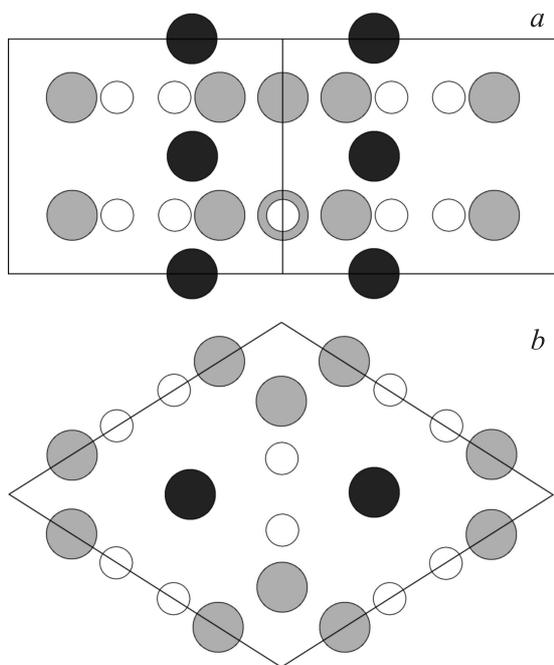


Рис. 1. Гексагональная кристаллическая структура соединения Pr_5Ge_3 . a — вид сбоку, b — вид сверху. Светлыми кружками обозначены атомы Ge (позиция $6g$), черными и серыми кружками — атомы Pr (в позициях $4d$ и $6g$ соответственно).

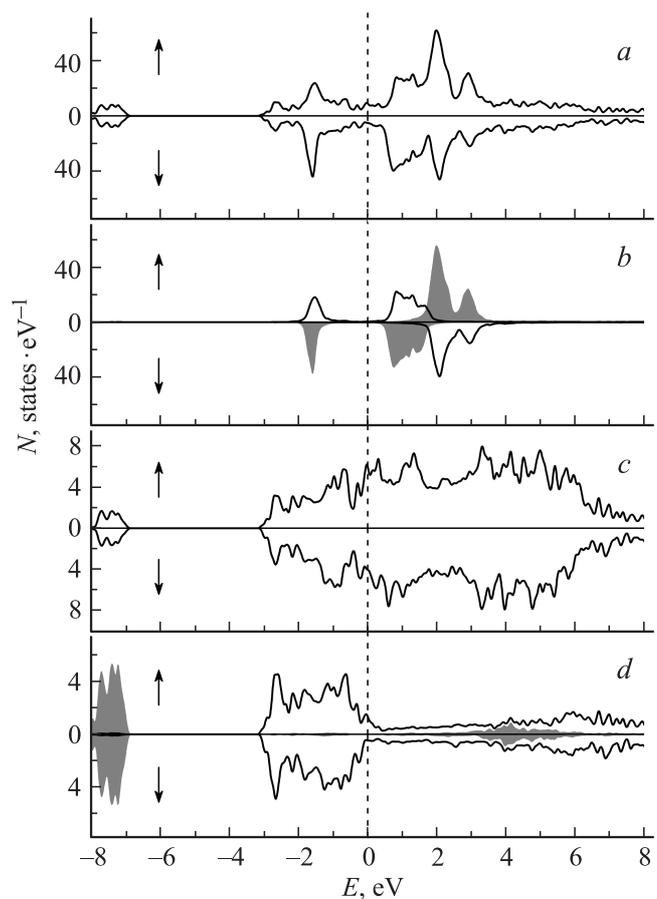


Рис. 2. Плотность электронных состояний соединения Pr_5Ge_3 : полная (a) и парциальные для $4f$ -электронов Pr (b) (сплошная линия и затемненные области соответствуют атомам Pr с противоположно направленными магнитными моментами), $5d$ -электронов Pr (c), $4s$ - (затемненные области) и $4p$ -электронов Ge (d). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

энергий от -3 до 8 eV. Вклад от $4s$ - и $4p$ -состояний Ge в полную плотность $N(E)$ мал и проявляется в основном при энергиях ниже E_F .

3. Результаты и обсуждение

Исследуемое соединение Pr_5Ge_3 было приготовлено по методу, описанному в работе [16]. Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили однофазность гексагональной структуры типа Mn_5Si_3 . Параметры кристаллической решетки, которые использовались при расчете электронной структуры, близки к значениям, полученным в [21].

Оптические свойства соединения изучались в интервале длин волн $\lambda = 0.22-15 \mu m$ ($0.083-5.64$ eV) при комнатной температуре. Эллипсометрическим методом были измерены оптические постоянные: показатели преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты поглощения $k(\lambda)$, дисперсия которых приведена на рис. 3. С увеличе-

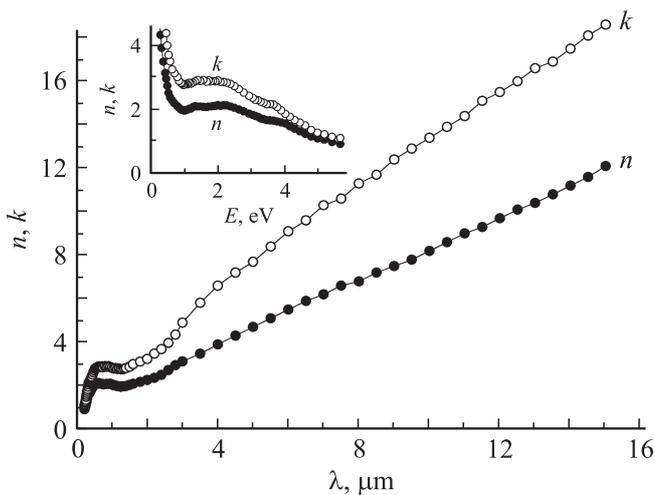


Рис. 3. Зависимость показателя преломления n и коэффициента поглощения k соединения Pr_5Ge_3 от длины световой волны. На вставке показана энергетическая зависимость n и k .

нием длины волны, за исключением коротковолновой области $\lambda < 1.3 \mu\text{m}$, данные величины монотонно возрастают, а k при всех λ превышает n . По значениям оптических постоянных вычислен ряд параметров, характеризующих оптический отклик среды: действительная $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимая $\epsilon_2 = 2nk$ части диэлектрической проницаемости, отражательная способность $R = [(n - 1)^2 + k^2] / [(n + 1)^2 + k^2]$, оптическая проводимость $\sigma = \epsilon_2 \omega / 4\pi$ (ω — частота света). Характер частотной дисперсии этих параметров, представленных на рис. 4, является типичным для сред с металлическим типом проводимости. Так, при всех значениях λ выполняется соотношение $\epsilon_1 < 0$, а R возрастает с убыванием энергии световой волны, приближаясь к единице.

Частотная зависимость оптической проводимости — наиболее чувствительного и информативного спектрального параметра, характеризующего частотную зависимость и интенсивность оптического отклика среды, — приведена на рис. 4, *a*. В отличие от статической проводимости данная величина зависит не только от плотности состояний на уровне Ферми, но и от $N(E)$ во всей исследуемой области спектра. При низких частотах (инфракрасная область) дисперсия $\sigma(\omega)$ соответствует друдевскому типу, характерному для внутриволнового ускорения носителей тока электромагнитным полем ($\sigma \sim 1/\omega^2$). В этом интервале энергий, где влияние межзонных переходов на оптические свойства минимально, из соотношений Друде были определены микрохарактеристики электронов проводимости: релаксационные γ и плазменные ω_p частоты. Их численные значения стабилизируются на длинноволновом крае исследуемого спектрального интервала и составляют $\gamma = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ и $\omega_p = 4.3 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$.

С ростом энергии света (видимая и ультрафиолетовая области) начинает доминировать механизм кванто-

вого поглощения, в результате чего низкоэнергетический спад оптической проводимости, продолжающийся до $\sim 0.6 \text{ eV}$, сменяется сначала подъемом, а затем интенсивной фундаментальной полосой поглощения с двумя широкими максимумами при 2.4 и 3.6 eV. Структура данной полосы определяется суперпозицией межзонных электронных переходов между состояниями ниже и выше E_F и напрямую зависит от строения энергетических зон изучаемого соединения. Для понимания природы формирования особенностей квантового поглощения в Pr_5Ge_3 представляет интерес сопоставить экспериментальную межзонную оптическую проводимость $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ с рассчитанной из плотности электронных состояний (рис. 2). Зависимость $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$, приведенная на рис. 5, получена вычитанием друдевского вклада $\sigma_D(\omega)$ из экспериментальной кривой: $\sigma_{\text{ib}}(\omega) = \sigma(\omega) - \sigma_D(\omega)$. Здесь же в произвольных единицах представлена межзонная оптическая проводимость, вычисленная на основе $N(E)$. При этом общая картина квантового поглощения света определяется наложением вкладов от энергетических зон с противоположно направленными спинами. Для расчета использовался метод [27], реализуемый на основе свер-

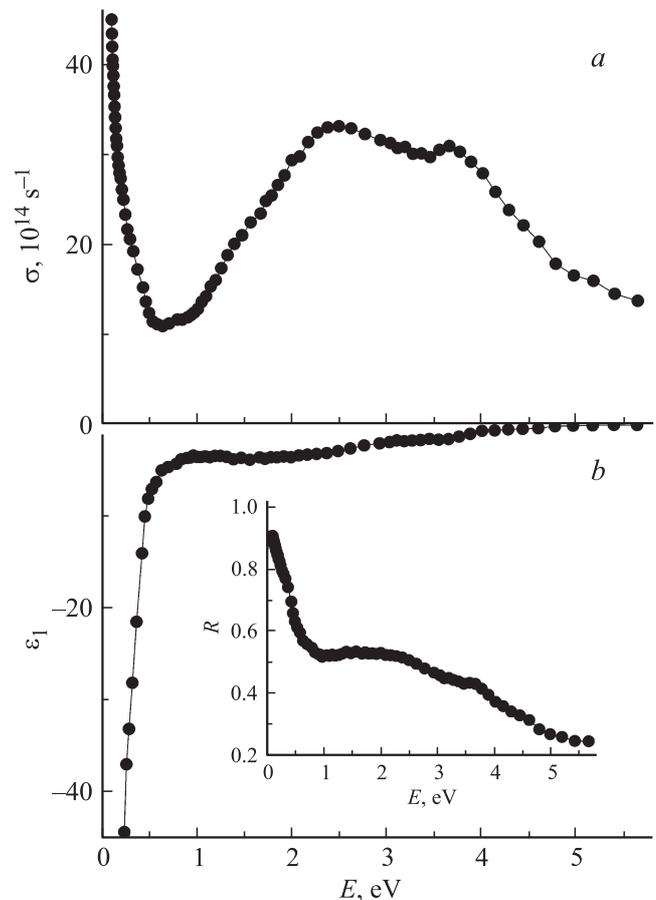


Рис. 4. Энергетическая зависимость оптической проводимости (*a*) и действительной части диэлектрической проницаемости (*b*) соединения Pr_5Ge_3 . На вставке показана отражательная способность.

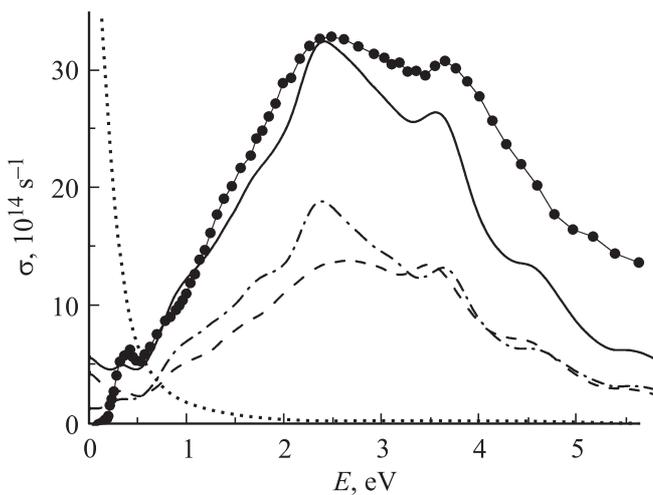


Рис. 5. Спектры межзонной оптической проводимости соединения Pr_5Ge_3 . Точки — эксперимент. Сплошная кривая — расчет из полной плотности состояний, штриховая и штрихпунктирная линии — вклады от \uparrow - и \downarrow -электронных подсистем соответственно. Пунктирная линия — д-орбитальный вклад.

ток полных плотностей электронных состояний $N_{\uparrow}(E)$ и $N_{\downarrow}(E)$ ниже и выше E_F при условии равной вероятности всех типов электронных переходов. На рис. 5 представлены также вклады в межзонную проводимость от каждой спиновой системы. Как следует из рисунка, в целом теоретическая зависимость $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$, несмотря на простую схему расчета, качественно отражает основные параметры экспериментальной кривой: общую форму и ширину полосы поглощения, ее двухпиковую структуру, а также энергии локализации максимумов.

Расчитанная зависимость $N(E)$ позволяет также идентифицировать структурные особенности полосы межзонного поглощения в Pr_5Ge_3 . Так, низкоэнергетический край поглощения в интервале до ~ 2 eV можно связать с прямыми квантовыми переходами между гибридными $5d(\text{Pr})$ -, $6s(\text{Pr})$ - и $4p(\text{Ge})$ -состояниями, разделенными уровнем Ферми. С ростом энергии фотонов на экспериментальной зависимости $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ при 2.4 и 3.6 eV появляются два максимума, которые формируются с участием $4f$ -электронов редкоземельного металла. Это переходы между смешанными $4f-5d$ зонами Pr, расположенными в интервалах 1–2 eV и 0.5–2.5 eV соответственно ниже и выше уровня Ферми. Все указанные переходы реализуются в обеих системах спин-поляризованных зон, вклады которых, согласно расчету, сопоставимы по величине. На экспериментальной кривой $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ в низкоэнергетической области при энергиях фотонов $E < 0.6$ eV наблюдается предсказываемый расчетом слабый максимум межзонного поглощения. Эту структуру можно связать с электронными переходами из зон $5d(\text{Pr})-4p(\text{Ge})$, характеризующихся наличием ниже E_F небольших пиков плотностей состояний, в $5d$ -зоны Pr непосредственно выше E_F .

4. Заключение

Проведены комплексные исследования электронной структуры и оптических свойств гексагонального соединения Pr_5Ge_3 . В самосогласованных расчетах методом LDA(GGA)+ U с учетом сильных корреляций в $4f$ -оболочке ионов Pr получены полные и парциальные спин-поляризованные плотности электронных состояний. Оптический эксперимент подтверждает результаты расчета из первых принципов. Показано, что общий ход частотной дисперсии экспериментальной межзонной оптической проводимости и элементы ее тонкой структуры удовлетворительно воспроизводятся в рамках микроскопического расчета данной функции.

Список литературы

- [1] P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.* **49**, 349 (1985).
- [2] F. Canepa, S. Cirafici, M. Napolitano. *J. Alloys Comp.* **335**, L1 (2002).
- [3] А.П. Вохмянин, Ю.А. Дорофеев. *ФТТ* **45**, 1653 (2003).
- [4] А.П. Вохмянин, Ю.А. Дорофеев, А.И. Курбаков, А.Н. Пирогов, Ю.Н. Скрыбин. *Кристаллография* **52**, 442 (2007).
- [5] A.V. Morozkin, O. Isnard, P. Henry, P. Manfrinetti. *J. Magn. Magn. Mater.* **307**, 124 (2006).
- [6] A.V. Morozkin, O. Isnard, S.A. Granovsky. *Intermetallics* **19**, 871 (2011).
- [7] T. Tsutaoka, Y. Nishiume, T. Tokunaga. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, e421 (2004).
- [8] M. Nagai, A. Tanaka, Y. Haga, T. Tsutaoka. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1775 (2007).
- [9] T. Tsutaoka, A. Tanaka, Y. Narumi, M. Iwaki, K. Kindo. *Physica B* **405**, 180 (2010).
- [10] B. Maji, K.G. Suresh, A.K. Nigam. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 506 002 (2011).
- [11] M. Doerr, M. Rotter, A. Devishvili, A. Stunault, J.J. Perenboom, T. Tsutaoka, A. Tanaka, Y. Narumi, M. Zschintzsch, M. Loewenhaupt. *J. Phys.: Conf. Ser.* **150**, 042 025 (2009).
- [12] N. Mohapatra, K. Mukherjee, K.K. Iyer, E.V. Sampathkumaran. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 496 001 (2011).
- [13] B. Maji, K.G. Suresh, A.K. Nigam. *Europhys. Lett.* **91**, 37 007 (2010).
- [14] P. Kushwaha, R. Rawat. *Solid State Commun.* **152**, 1824 (2012).
- [15] B. Maji, K.G. Suresh, X. Chen, R.V. Ramanujan. *J. Appl. Phys.* **111**, 073 905 (2012).
- [16] Ya. Mudryk, D. Paudyal, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *Phys. Rev. B* **85**, 014 116 (2012).
- [17] M. Djermouni, M. Belhadj, S. Kacimi, A. Zaoui. *Mod. Phys. Lett. B* **25**, 2427 (2011).
- [18] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, B. Maji, K.G. Suresh. *J. Alloys Comp.* **588**, 725 (2014).
- [19] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min. *Physica B* **442**, 12 (2014).
- [20] D.A. Joshi, A. Thamizhavel, S.K. Dhar. *Phys. Rev. B* **79**, 014 425 (2009).
- [21] R. Nirmala, A.V. Morozkin, A.K. Nigam, J. Lamsal, W.B. Yelon, O. Isnard, S.A. Granovsky, K.K. Bharathi, S. Quezado, S.K. Malik. *J. Appl. Phys.* **109**, 07A716 (2011).

- [22] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazza-rello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 395 502 (2009).
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [24] M. Topsakal, R.M. Wentzcovitch. *Comp. Mater. Sci.* **95**, 263 (2014).
- [25] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews. *Comput. Phys. Commun.* **135**, 329 (2001).
- [26] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [27] C.N. Berglund, W.E. Spicer. *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).