

01,09

Электронные и спектральные свойства интерметаллических соединений $RRhSn$ ($R = Gd, Tb$)

© Ю.В. Князев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹, S. Gupta³, K.G. Suresh³

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³ Department of Physics, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai, India

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2017 г.)

Проведены исследования электронной структуры и оптических свойств соединений $GdRhSn$ и $TbRhSn$. Расчеты зонного спектра с учетом спиновой поляризации выполнены в приближении локальной электронной плотности с поправкой на сильные корреляционные эффекты в $4f$ -оболочке редкоземельного металла (метод $LSDA + U$). Оптические свойства исследованы эллипсометрическим методом в широком диапазоне длин волн, определен ряд спектральных и электронных характеристик. Показано, что оптическое поглощение в данных соединениях в области межзонных переходов находит удовлетворительное объяснение в рамках проведенных расчетов плотностей электронных состояний.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (проекты № 16-52-48012 и 17-52-45056). А.В.Л. благодарит за поддержку Правительство РФ (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006).

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45371.218

1. Введение

Интерметаллические трехкомпонентные соединения, образующие семейство RTX (где R , T и X — соответственно f -, d - и p -металлы) активно исследуются в последние годы в связи с большой вариативностью их электронных и магнитных характеристик, представляющих практический интерес. В данных материалах наблюдается широкий диапазон интересных физических свойств, в частности, существование различных магнитных фаз, метамагнитных переходов, состояния спинового стекла, тяжелых фермионов, сверхпроводимости, гигантских магнеторезистивных и магнетокалорических эффектов (см. обзор [1]). Результаты исследований показывают, что природа этих свойств связана со спецификой электронной структуры таких интерметаллидов, в частности, с особенностями гибридизации локализованных $4f$ -состояний редкоземельного металла с состояниями электронов проводимости. Вблизи температур магнитных переходов, наблюдаемых в целом ряде подобных соединений, отмечается аномальное поведение электронных, магнитных и термических характеристик, в некоторых случаях сопровождающихся изменением объема или симметрии кристаллической решетки. К данному семейству относится серия интерметаллидов $RRhSn$, также обладающая при низких температурах разнообразием электронных и магнитных параметров. Все соединения указанной серии характеризуются гексагональной кристаллической структурой. Поскольку атомы Rh и Sn не обладают магнитными моментами, то

магнитные свойства этих материалов определяются моментами редкоземельных атомов при учете влияния на них кристаллического поля и обменного взаимодействия с электронами проводимости. Представителями данной серии являются интерметаллиды $GdRhSn$ и $TbRhSn$. Их структурные, электронные, магнитные и тепловые свойства изучались в работах [2–7]. Исследования температурных зависимостей электросопротивления, магнитной восприимчивости, намагниченности и теплоемкости [5,7] свидетельствуют о существовании в этих сплавах антиферромагнитного (АФМ) упорядочения с температурами Нееля T_N , равными 16.2 К ($GdRhSn$) и 18.3 К ($TbRhSn$). При низких температурах в обоих материалах обнаружены метамагнитные переходы из антиферро- в ферромагнитное состояние, индуцированные внешним магнитным полем. В соединениях наблюдаются большие значения магнетокалорического эффекта и магнетосопротивления, причем последнее меняет знак при переходе через T_N . Данная работа посвящена изучению электронной структуры данных интерметаллидов. С этой целью выполнены теоретические расчеты их зонных спектров с учетом электронных корреляций, а также проведены измерения оптических свойств в широком диапазоне длин волн.

2. Расчет электронной структуры

Интерметаллические соединения $GdRhSn$ и $TbRhSn$ кристаллизуются в гексагональной структуре типа $ZrNiAl$ с пространственной группой симметрии $P62m$

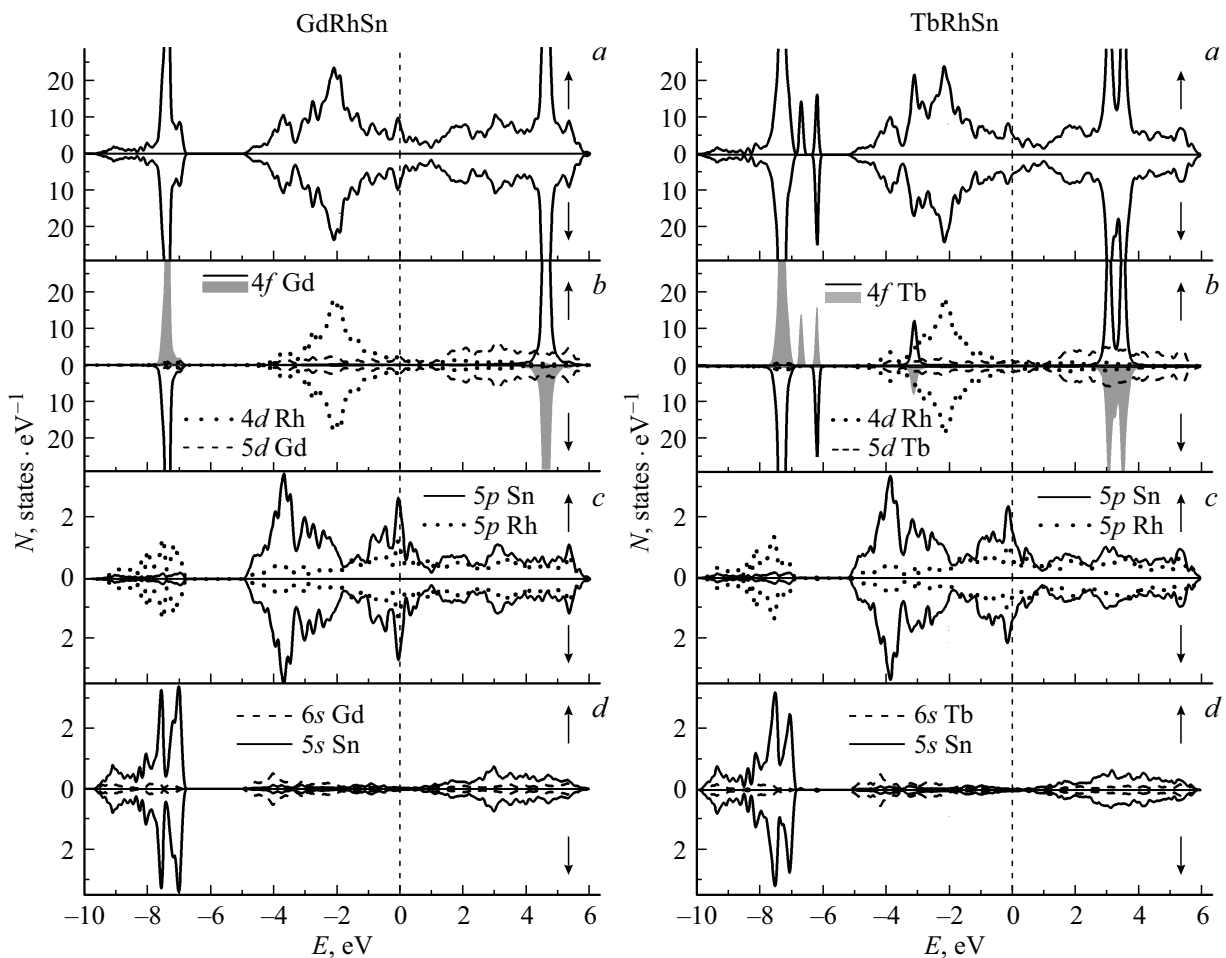


Рис. 1. Полные (a) и парциальные (b–d) плотности электронных состояний антиферромагнитных соединений GdRhSn и TbRhSn. Сплошные линии и затемненные области на панелях b соответствуют 4f-состояниям атомов Gd и Tb с противоположными направлениями спиновых моментов.

(189). Параметры кристаллической решетки составляют: $a = 7.5324(9) \text{ \AA}$, $c = 3.8916(6) \text{ \AA}$ (GdRhSn) [7] и $a = 7.401(2) \text{ \AA}$, $c = 3.7953(1) \text{ \AA}$, (TbRhSn) [5]. Элементарная ячейка содержит три формульные единицы. В соединении GdRhSn ионы Gd располагаются в позициях типа $3f$ ($x; 0; 0$), где $x_{3f} = 0.59265$, Rh1 — $2d$ ($2/3; 1/3; 1/2$), Rh2 — $1a$ ($0; 0; 0$), Sn — $3g$ ($x; 0; 1/2$), где $x_{3g} = 0.2585$. В TbRhSn ионы располагаются в тех же позициях с параметрами $x_{3f} = 0.595$ и $x_{3g} = 0.255$.

Электронная структура рассчитывалась в рамках метода LSDA + U [8] в пакете программ Quantum ESPRESSO [9] с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) версии PBE [10]. Волновые функции раскладывались по плоским волнам, взаимодействия между ионами и валентными электронами учитывались в рамках метода присоединенных плоских волн (PAW). В расчетах были использованы PAW потенциалы Gd(Tb).GGA-PBE-paw-v1.0.UPF [11], Rh.pbe-sp- k jraw_psl.0.2.3.UPF и Sn.pbe-dn- k jraw_psl.0.2.UPF, полученные из программы ATOMPAW [12]. Для получения достаточной сходимости в цикле самосогласова-

ния при расчете использовался энергетический предел для плоских волн, равный 60 Ry. Интегрирование в обратном пространстве производилось по сетке из $8 \times 8 \times 8$ k -точек. Для учета сильных электронных корреляций 4f-электронов Gd (Tb) была включена U поправка для параметров прямого кулоновского $U = 6.7(5.7) \text{ eV}$ и обменного хундовского $J = 0.7 \text{ eV}$ взаимодействия. Данные величины близки к значениям, использовавшимся для данных редкоземельных ионов ранее в работах [8,13]. В расчетах моделировалось АФМ-упорядочение моментов редкоземельных ионов. Магнитные моменты локализованы только на ионах редкоземельных металлов в согласии с результатами исследований [14], проведенных методом дифракции нейтронов. Для ионов Gd(Tb) полученные в результате самосогласованных расчетов значения спиновой поляризации соответствуют эффективному магнитному моменту 7.8 (9.7) μ_B на редкоземельный ион и находятся в хорошем согласии с экспериментальной оценкой $7.91 \mu_B$ [7] ($9.8 \mu_B$ [5] и $9.75 \mu_B$ [6]).

На рис. 1, a показаны результаты расчетов полных плотностей электронных состояний $N(E)$ соеди-

нений GdRhSn и TbRhSn для двух спиновых проекций (\uparrow и \downarrow). На рис. 1, *b–d* приведены парциальные плотности для $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -электронов Gd (Tb), $4d$ - и $5p$ -электронов Rh и $5p$ - и $5s$ -электронов Sn. Другие рассчитанные плотности состояний на рисунках не приводятся ввиду их малых интенсивностей. Следует отметить значительное сходство зависимостей как полных, так и парциальных плотностей состояний для исследуемых интерметаллидов, за исключением вкладов, рассчитанных для свободных $4f$ -состояний редкоземельных элементов. Заполненные и пустые состояния этих электронов формируют узкие интенсивные пики, локализованные в зависимостях $N(E)$ соединений соответственно в диапазоне 7–8 eV ниже уровня Ферми E_F и 4.6 eV (GdRhSn) и 3.2 eV (TbRhSn) выше E_F . Два различных типа ионов редкоземельного металла, ответственных за АФМ упорядочение магнитных моментов, дают пики при одинаковых энергиях, но в противоположных спиновых проекциях. Интервал энергий, разделяющий заполненные и свободные состояния, определяется величиной параметра U для $4f$ -оболочек Gd и Tb. $4d$ -состояния Rh практически полностью заселены и образуют широкую зону, расположенную между E_F и энергией, — 4.5 eV. Отметим, что парциальные плотности для d -, p - и s -электронов, расположенные ниже и выше E_F , имеют многопиковую структуру, которая по локализации, величине и форме практически идентична в обоих спиновых подзонах ввиду отсутствия поляризации данных состояний. Суперпозиция вкладов от этих электронных состояний формирует широкую полосу в $N(E)$ обоих соединений, расположенную в интервале энергий от –5 до 6 eV.

3. Результаты и обсуждение

Поликристаллические образцы исследуемых соединений GdRhSn и TbRhSn были получены методом дуговой плавки в атмосфере аргона из элементов, взятых в стехиометрических пропорциях. Технология приготовления данных соединений подробно описана в работах [5,7]. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили однофазность гексагональной структуры типа ZrNiAl с пространственной группой $P62m$. Параметры кристаллической решетки, полученные с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда и приведенные выше, использовались при расчетах зонной структуры. Спектральные свойства полученных сплавов исследовались при комнатной температуре в области длин волн $\lambda = 0.22–15 \mu\text{m}$, что соответствует энергетическому диапазону $E = 0.083–5.64 \text{ eV}$. Зеркальные поверхности образцов четырнадцатого класса были приготовлены с помощью механической полировки на алмазных пастах. Для измерения оптических постоянных — показателей преломления n и поглощения k , использовался поляриметрический метод, основанный на анализе эллиптичности отраженного света при условии, когда на отражающую поверхность падает плоскополяризованный свет.

С использованием значений n и k определены компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ε , а также отражательная способность R . Все указанные характеристики представлены на рис. 2. Обращает внимание почти тождественное поведение данных спектральных параметров для обоих сплавов, что не удивительно, учитывая близкое сходство их электронных структур. Ход дисперсионных зависимостей этих функций типичен для материалов, обладающих металлическим типом проводимости. Прежде всего, это проявляется в том, что во всем спектральном интервале выполняется неравенство $k > n$. При таком соотношении величин оптических постоянных реальная часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ является отрицательной, что также характерно для проводящих сред. На вставке рис. 1, *a* приводится дисперсия отражательной способности R , показывающая, что данная величина существенно возрастает с уменьшением энергии квантов и при $E \rightarrow 0$ приближается к единице.

Через мнимую часть диэлектрической проницаемости ε_2 определяется оптическая проводимость $\sigma(\omega) = \varepsilon_2\omega/4\pi$ — спектральный параметр, наиболее вы-

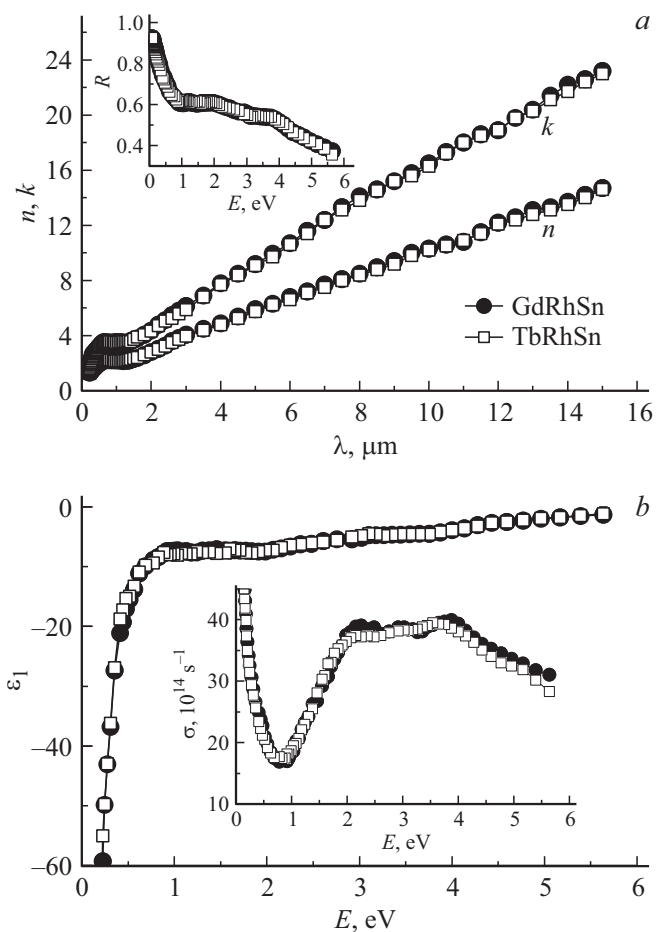


Рис. 2. Дисперсия оптических постоянных n и k и отражательной способности R (вставка) (*a*), а также действительной части диэлектрической проницаемости ε_1 и оптической проводимости σ (вставка) (*b*) соединений GdRhSn и TbRhSn.

разительно характеризующий частотную зависимость и интенсивность оптического отклика среды (вставка рис. 2, *b*). Рисунок показывает, что в экспериментальном спектре $\sigma(\omega)$ обоих соединений отчетливо проявляются два энергетических интервала, относящихся к различным механизмам взаимодействия электронов с электромагнитной волной. При энергиях $E \leq 0.7$ eV (ИК-область) резкий спад оптической проводимости с ростом ω соответствует друдевскому поведению $\sigma \sim 1/\omega^2$, характерному для внутризонного ускорения носителей тока под действием света. Описание оптических свойств в этой области спектра, основанное на линейном уравнении движения электрона в переменном электромагнитном поле, позволяет определить такие характеристики электронов проводимости, как релаксационные γ и плазменные ω_p частоты. Величина $\gamma = \varepsilon_2\omega/\varepsilon_1$ определяет суммарный вклад всех видов рассеяния электронов при их возбуждении светом, а параметр $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m$ (N , e и m — концентрация, заряд и масса электронов) характеризует частоту коллективных колебаний электронов проводимости. Численные значения соответствующих параметров близки по величине для обоих материалов и составляют $\gamma = 2.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\omega_p = 5.3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (GdRhSn) и $\gamma = 2.7 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\omega_p = 5.1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (TbRhSn).

С возрастанием энергии света (видимый и УФ-диапазоны) в зависимостях $\sigma(\omega)$ при $E > \sim 0.8$ eV наблюдается подъем, связанный с проявлением квантового характера взаимодействия электронов с электромагнитным полем. В спектрах оптической проводимости обоих соединений формируются интенсивные и близкие по форме полосы межзонного поглощения света. В этом интервале энергий частотная зависимость $\sigma(\omega)$ определяется реальным строением зонного спектра изучаемого материала. Для объяснения природы формирования полос межзонного поглощения в спектрах оптической проводимости GdRhSn и TbRhSn представляет интерес сделать сопоставление экспериментальной зависимости $\sigma(\omega)$ с соответствующей теоретической кривой, вычисленной из полной плотности электронных состояний $N(E)$. Такое сравнение представлено на рис. 3. Межзонный вклад в $\sigma(\omega)$ рассчитывался по методу, используемому в работе [15], в соответствие с которым оптическая проводимость в области квантового поглощения определяется интегральной функцией на основе сверток полных плотностей состояний выше и ниже E_F . Отметим качественный характер такого расчета, выполненного в предположении постоянного матричного элемента переходов и равной вероятности прямых и непрямых переходов. Сравнение показывает, что, несмотря на отсутствие полной корреляции в структурных деталях, теоретические спектры межзонной оптической проводимости отображают ряд особенностей, наблюдаемых на экспериментальных $\sigma(\omega)$. Так в полном соответствии с экспериментом, в расчетных зависимостях отчетливо обозначилась область повышенного межзонного поглощения, а также идентифицируется локализация двух

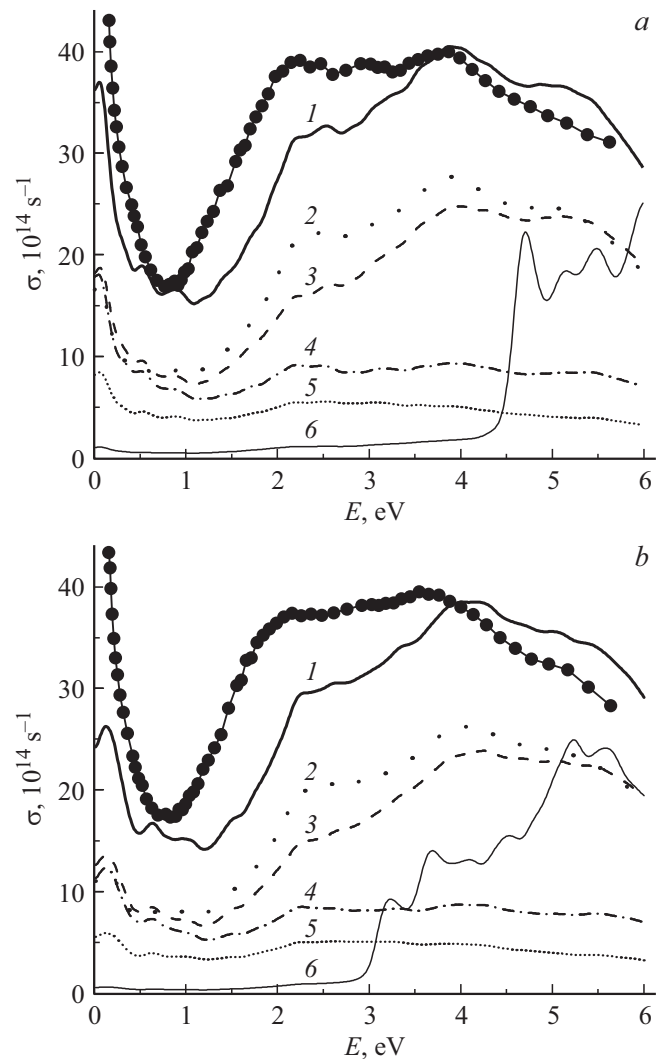


Рис. 3. Спектры оптической проводимости соединений GdRhSn и TbRhSn. Точки — эксперимент, сплошные кривые (1) — расчет из полной плотности состояний. Также показаны рассчитанные парциальные вклады от межзонных переходов с участием Rh 4*d*- (2), Gd 5*d*- (3), Sn 5*p*- (4), Rh 5*p*- (5) и Gd 4*f*- (6) электронных состояний.

основных максимумов. Вместе с тем обращает внимание ряд различий на представленных кривых, главные из которых заключаются в сдвиге края поглощения на рассчитанных зависимостях, а также несоответствие в соотношении интенсивностей двух основных пиков. Возможно, эти факторы связаны с неучтенным в расчете различием в вероятностях переходов для состояний разного типа. Кроме того, на графиках теоретических $\sigma(\omega)$ проявляется ряд мелких структур, не наблюдаемых в эксперименте. Обращает внимание, что в рассчитанных кривых $\sigma(\omega)$ отчетливо проявляется эффект усиления межзонного вклада в оптическую проводимость при низких энергиях. Появление такого вклада, согласно приведенным расчетам электронных спектров обоих соединений, обусловлено локализацией 5*p*-состояний Sn

и Rh в прифермиевской области, приводящей к образованию максимумов в плотностях состояний на E_F . Данное обстоятельство свидетельствует о том, что в обоих соединениях оптическое поглощение начинается с нулевых энергий, т.е. имеют место бесщелевые переходы. В экспериментальных зависимостях оптической проводимости данный низкоэнергетический вклад практически не проявляется, поскольку маскируется резким подъемом, связанным с друдевским поглощением света. В целом, даже в простом приближении, между отдельными элементами структуры расчетных и опытных кривых $\sigma(\omega)$ наблюдается вполне однозначное соответствие.

Проведенное исследование показывает, что полосы интенсивного поглощения света в обоих соединениях формируются, главным образом, переходами электронов в энергетических зонах, связанных с гибридами d -состояниями Rh и Gd. На рис. 3, *a, b* представлены результаты расчета наиболее значительных по величине вкладов в поглощение, связанных с электронными состояниями различных типов. Как следует из рисунков, такими являются вклады от квантовых переходов с участием $4d$ -электронов Rh, а также $4f$ - и $5d$ -электронов Gd(Tb). При этом $4f$ -состояния редкоземельных элементов причастны к формированию интенсивного поглощения только на высокочастотном участке спектра: при энергиях выше ~ 4.5 eV (GdRhSn) и ~ 3 eV (TbRhSn). На рисунках также приведены парциальные вклады в оптическую проводимость от $5p$ -электронов Sn и Rh. Вклады, связанные с другими электронными состояниями, не представлены, поскольку они дают незначительный или плавно изменяющийся по энергии вклад в суммарную $\sigma(\omega)$, существенно не меняя ее строение. Таким образом, в соответствии с проведенными расчетами зонной структуры (рис. 1), возникновение полос поглощения в изучаемых соединениях носит близкий по природе характер и объясняется, главным образом, электронными переходами в системе гибриды d -состояний Gd(Tb) $5d$ -, $4d$ - и Sn $5p$ -зон, разделенных уровнем Ферми. В области высоких энергий к таким возбуждениям добавляется вклад от переходов с указанных зон, расположенных в интервале $0-5$ eV ниже E_F в свободные $4f$ -зоны редкоземельных металлов, локализованных выше E_F . Качественное соответствие формы и особенностей экспериментальной и теоретической зависимостей $\sigma(\omega)$ позволяет, кроме того, заключить, что в исследуемом спектральном интервале вероятность оптических переходов, по-видимому, не имеет сильной зависимости от энергии, оказывая влияние в основном на тонкую структуру и интенсивность спектров.

4. Заключение

Проведены исследования электронной структуры и оптических свойств интерметаллических соединений GdRhSn и TbRhSn. В самосогласованных расчетах,

проведенных методом LSDA + U с учетом спиновой поляризации и сильных межэлектронных взаимодействий в $4f$ -оболочках Gd и Tb, определены основные параметры зонного спектра для различных электронных состояний. Методом оптической эллипсометрии определен ряд спектральных функций, характеризующих оптический отклик материалов. С учетом результатов расчетов зонных структур соединений интерпретированы частотные зависимости оптической проводимости в области интенсивных квантовых переходов, идентифицирована природа электронных состояний, связанных с формированием данных спектров. Показано качественное соответствие экспериментальных и теоретических кривых межзонной оптической проводимости.

Список литературы

- [1] S. Gupta, K.G. Suresh. *J. Alloys Comp.* **618**, 562 (2015).
- [2] K. Łątka, R. Kmiec, R. Kruk, A.W. Pacyna, M. Rams, T. Schmidt, R. Pöttgen. *Nukleonika* **48**, S35 (2003).
- [3] K. Łątka, R. Kmiec, R. Kruk, A.W. Pacyna, T. Fickenscher, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen. *J. Solid State Chem.* **178**, 2077 (2005).
- [4] K. Łątka, R. Kmiec, A.W. Pacyna, R. Pöttgen. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, L18 (2008).
- [5] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam. *J. Appl. Phys.* **112**, 103909 (2012).
- [6] J. Gurgul, K. Łątka, A.W. Pacyna, S.C. Peter, R. Pöttgen. *Intermetallics* **46**, 56 (2014).
- [7] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam, Y. Mudryk, D. Paudyal, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr. *J. Alloys Comp.* **613**, 280 (2014).
- [8] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [9] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal 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. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [11] M. Topsakal, R.M. Wentzcovitch. *Comp. Mater. Sci.* **95**, 263 (2014).
- [12] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews. *Comp. Phys. Commun.* **135**, 329 (2001).
- [13] S. Gupta, K.G. Suresh, A.V. Lukoyanov, Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min. *J. Alloys Comp.* **664**, 120 (2016).
- [14] M. Mihalik, J. Prokleška, J. Kamarád, K. Prokeš, O. Isnard, G.J. McIntyre, A. Dönni, S. Yoshii, H. Kitazawa, V. Sechovský, F.R. de Boer. *Phys. Rev. B* **83**, 104403 (2011).
- [15] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, I.A. Nekrasov. *Phys. Rev. B* **73**, 094410 (2006).