

01,09

Электронная структура соединения DyFe_2Si_2 : зонный расчет и оптические исследования

© Ю.В. Князев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 19 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 19 ноября 2019 г.

Принята к публикации 19 ноября 2019 г.

Проведены исследования электронной структуры и оптических свойств соединения DyFe_2Si_2 . 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 $\text{GGA} + U$). Оптические свойства исследованы эллипсометрическим методом в широком интервале длин волн, определен ряд спектральных и электронных характеристик. Показано, что оптическая проводимость данного соединения в области межзонного поглощения света находит удовлетворительное объяснение в рамках проведенного расчета плотности электронных состояний.

Ключевые слова: соединение DyFe_2Si_2 , оптические свойства, электронная структура.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.48997.632

1. Введение

Соединение DyFe_2Si_2 принадлежит к семейству тройных интерметаллидов RT_2X_2 (где R , T и X , соответственно, f -, d - и p -металлы), свойства которых активно исследуются в последние годы благодаря большому разнообразию их магнитных и электронных характеристик. В данных материалах наблюдается широкий спектр интересных физических свойств, в частности, многообразие магнитных фазовых диаграмм, существование сверхпроводимости, метамагнитных переходов, тяжелых фермионов, флуктуаций валентности, больших магнеторезистивных и магнетокалорических эффектов [1–9]. DyFe_2Si_2 кристаллизуется в объемноцентрированной тетрагональной кристаллической структуре типа ThCr_2Si_2 . Соединение обладает слоистой кристаллической структурой со слоями параллельными базисной плоскости, при этом атомы выстроены вдоль оси c в последовательности Dy-Si-Fe-Si-Dy [10,11]. Данный фактор является причиной сильной одноосной магнитокристаллической анизотропии. Эксперимент по дифракции нейтронов [11] показал, что магнитные моменты атомов Dy синусоидально модулированы ниже температуры Нееля $T_N = 3.8$ К. Вблизи T_N отмечается аномальное поведение температурных зависимостей магнитной восприимчивости, теплоемкости и электросопротивления, а при 2 К обнаружен индуцируемый магнитным полем метамагнитный переход из антиферро- в парамагнитное состояние [12]. Результаты исследований, проведенных методом мессбауэровской спектроскопии [10,13], показали отсутствие локализованных магнитных моментов на ионах Fe. Поэтому магнитное упорядочение

в данной системе обусловлено косвенным обменным взаимодействием между редкоземельными ионами, магнитный момент которых определяется локализованными $4f$ -электронами. Указанное обстоятельство позволило для описания магнитных свойств DyFe_2Si_2 применить двух-ионную модель [14,15] с использованием параметров кристаллического поля, полученных в [10,13]. Расчеты электронной структуры данного соединения ранее были выполнены в работе [12], в которой первопринципное моделирование зонного спектра производилось в рамках локального приближения без учета сильных электронных корреляций в ионах диспрозия. В настоящей работе для дальнейшего изучения электронных свойств DyFe_2Si_2 используется метод, сочетающий оптический эксперимент и расчеты зонной структуры в рамках *ab initio* подхода. Цель исследования — определить степень соответствия наблюдаемого оптического спектра соединения теоретической модели, учитывающей сильные электронные взаимодействия в $4f$ -оболочке редкоземельного иона.

2. Расчет электронной структуры

Соединение DyFe_2Si_2 кристаллизуется в тетрагональной структуре типа ThCr_2Si_2 с пространственной группой симметрии $I4/mmm$ (139). Кристаллическая решетка задается параметрами: $a = b = 3.912(3)$ Å, $c = 9.942(9)$ Å, $V = 152.15(31)$ Å³ [11]. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы, ионы Dy располагаются в позициях типа $2a$ (0; 0; 0), Fe — $4d$ (0; 1/2; 1/4), Si — $4e$ (0; 0; z), где $z = 0.3756(20)$ [11].

Расчет электронной структуры данного соединения производился при помощи метода $GGA + U$ [16] в рамках пакета программ Quantum ESPRESSO [17]. Обменно-корреляционный потенциал брался в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) версии Педью–Бурке–Эрнзенхофа (PBE) [18]. Волновые функции использовались в разложении по плоским волнам, а взаимодействия между валентными электронами и ионами учитывались в методе присоединенных плоских волн (PAW). Для моделирования использованы PAW потенциалы $Dy.GGA-PBE-paw-v1.0.UPF$ [19], $Fe.pbe-spn-kjraw_psl.0.2.1.UPF$ и $Si.pbe-n-kjraw_psl.0.1.1.UPF$, полученные из программы ATOMPAW [20]. Для достижения требуемой сходимости по полной энергии в цикле самосогласования 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 Dy были использованы параметры прямого кулоновского $U = 5$ eV [19] и обменного $J = 0.7$ eV [21] взаимодействий.

В проведенных $GGA + U$ расчетах моделировались антиферромагнитное и ферромагнитное упорядочения моментов ионов диспрозия. В расчетах магнитные моменты были получены только на ионах редкоземельного металла, что соответствует предыдущим исследованиям [12,15]. Ферромагнитное упорядочение оказалось менее выгодным, поскольку полная энергия при антиферромагнитном упорядочении оказывается на 5.5 meV ниже, что согласуется с экспериментальными данными [12]. Для Dy полученные в результате самосогласованных расчетов значения спиновой поляризации соответствуют эффективному магнитному моменту $5.0 \mu_B$ на редкоземельный ион. Для сравнения с экспериментальными данными необходимо учесть орбитальный вклад $L = 5$ и величину фактора Ланде $g = 4/3$ для иона Dy^{3+} . Тогда полный момент для диспрозия составит $J = 7.5 \mu_B$, а эффективный магнитный момент будет равен $10.65 \mu_B$ на ион. Полученное расчетное значение немного превышает экспериментальную оценку магнитного момента Dy, равную $10.36 \mu_B$ [12], что может быть обусловлено присутствием модулированной магнитной структуры, обнаруженной в эксперименте по нейтронной дифракции [11], которая не учитывалась в данных расчетах.

Результаты расчетов полной $N(E)$ и парциальных плотностей электронных состояний соединения $DyFe_2Si_2$, выполненные для двух спиновых проекций (\uparrow и \downarrow), представлены на рис. 1. Интенсивные пики в зависимости $N(E)$ формируются узкими $4f$ -зонами диспрозия, локализованными ниже уровня Ферми E_F в интервале $5.5-7.5$ eV, а выше E_F — при $2-3.5$ eV. Интервал энергий, разделяющий свободные и заполненные $4f$ -состояния, определяется величиной параметра U . Широкая многопиковая структура плотности состояний, расположенная между указанными максимумами, связана с гибридованными Fe $3d$ - и Si $3p$ -зонами. В формировании менее интенсивной полосы $N(E)$ при

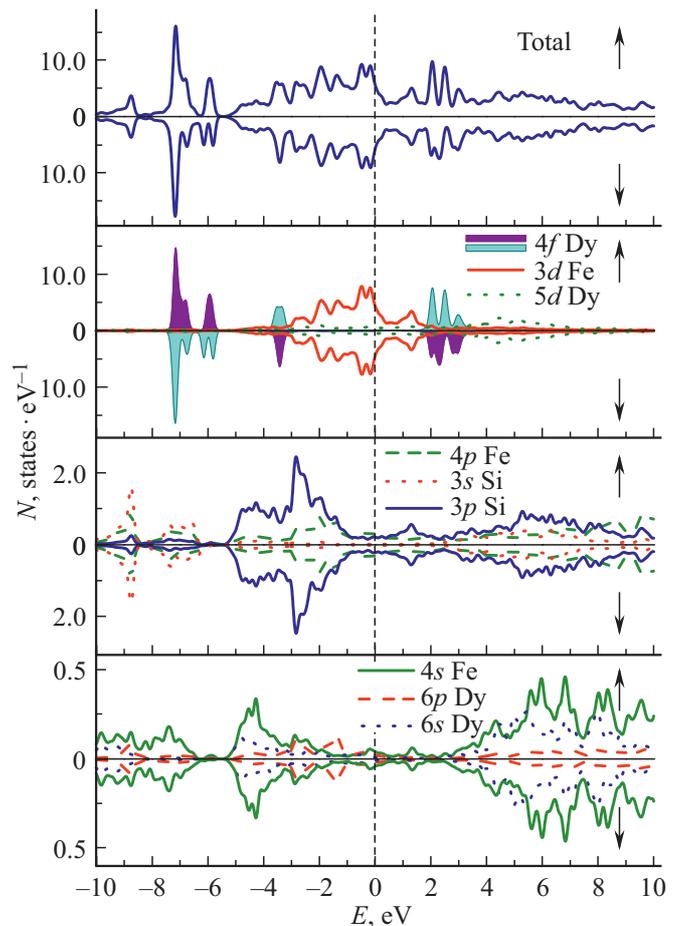


Рис. 1. Полная и парциальные (для $4f$ -, $5d$ -, $6p$ -, $6s$ -электронов Dy, $3d$ -, $4p$ - и $4s$ -электронов Fe и $3s$ -, $3p$ -электронов Si) плотности электронных состояний соединения $DyFe_2Si_2$.

энергиях выше 2.5 eV принимают участие s -, p - и d -состояния всех элементов системы. Все парциальные плотности состояний железа по локализации, ширине и форме практически идентичны в обоих спиновых подзонах. Полное отсутствие какой-либо поляризации данных состояний соответствует нулевому значению магнитного момента иона железа, что подтверждено экспериментально. Плотность состояний Si $3s$ и Dy $5d$ невысока и распределена почти равномерно по широкой области энергий. Металлический характер проводимости соединения обеспечивается, главным образом, выходящими на уровень Ферми d -состояниями железа.

3. Результаты и обсуждение

Поликристаллический образец $DyFe_2Si_2$ получен методом дуговой плавки в атмосфере аргона по технологии, описанной в работах [10,11]. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили однофазность тетрагональной структуры типа $ThCr_2Si_2$ с параметрами кристаллической решетки, близкими к приведен-

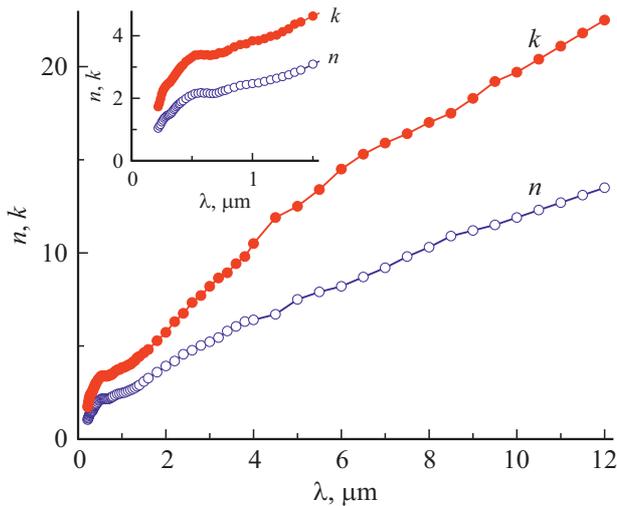


Рис. 2. Дисперсия оптических постоянных n и k соединения DyFe_2Si_2 . На вставке показан коротковолновый интервал спектра.

ным в [11]. Оптические свойства соединения исследованы при комнатной температуре в области длин волн $\lambda = 0.22\text{--}12\ \mu\text{m}$, что соответствует энергетическому интервалу $E = 0.10\text{--}5.64\ \text{eV}$. Зеркальная поверхность образца, соответствующая четырнадцатому классу чистоты (высота неровностей $\sim 0.01\ \mu\text{m}$), получена механической полировкой на алмазных пастах различной дисперсности. Измерения проведены поляриметрическим методом, в основе которого лежит анализ эллиптичности света, отраженного от образца. Метод позволяет определить оптические постоянные исследуемого соединения — показатели преломления n и поглощения k . Зависимость этих характеристик от длины волны падающего света представлена на рис. 2. Она свидетельствует о металлическом типе проводимости данного материала, при котором выполняется соотношение $k > n$ и значения реальной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ являются отрицательными во всем спектральном диапазоне. Энергетическая зависимость ε_1 представлена на рис. 3. Здесь же на вставке приводится отражательная способность соединения $R = [(n - 1)^2 + k^2] / [(n + 1)^2 + k^2]$, дисперсия которой демонстрирует существенный рост в низкоэнергетической области спектра.

По значениям n и k рассчитан спектр оптической проводимости $\sigma = \varepsilon_2 \omega / 2\pi$ (ω — частота света, $\varepsilon_2 = 2nk$ — мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости) — наиболее чувствительного параметра, характеризующего интенсивность и частотную зависимость оптического отклика отражающей среды (закрашенные кружки на рис. 4). В структуре данного спектра отчетливо проявились два энергетических интервала, относящихся к различным типам взаимодействия электромагнитных волн с электронами. При низких частотах $E \lesssim 1\ \text{eV}$ (инфракрасный диапазон), дисперсия оптической проводимости $\sigma \sim \omega^{-2}$ соответ-

ствует друдевскому механизму внутризонного ускорения носителей тока полем световой волны и характеризуется такими параметрами как релаксационная γ и плазменная ω_p частоты электронов проводимости. Величина $\gamma = \varepsilon_2 \omega / \varepsilon_1$ оценивает аддитивный вклад всех типов рассеяния электронов при их возбуждении электромагнитным полем, а параметр $\omega_p = (4\pi N e^2 / m)^{1/2}$ (N , e и m — концентрация, заряд и масса электронов) характеризует частоту коллективных осцилляций валентных электронов. Значения данных параметров, рассчитан-

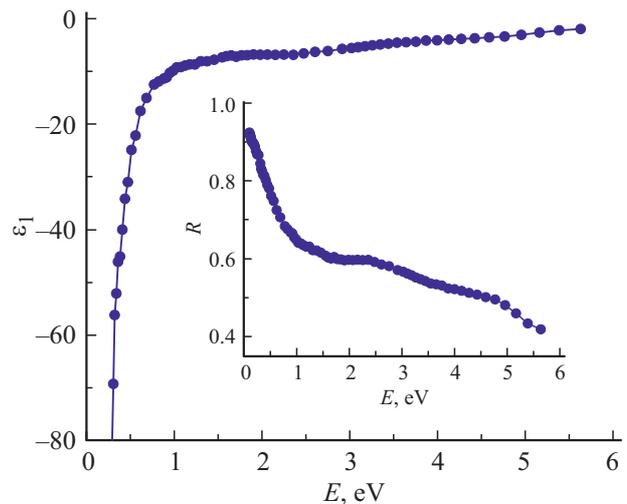


Рис. 3. Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости ε_1 и отражательная способность R соединения DyFe_2Si_2 .

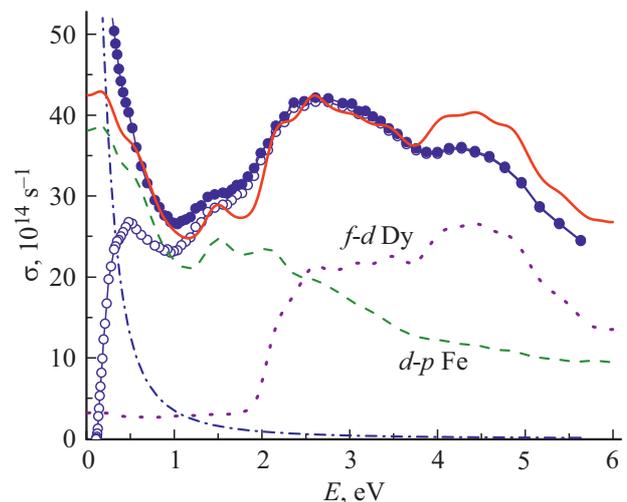


Рис. 4. Энергетическая зависимость экспериментальной и теоретической зависимостей оптической проводимости соединения DyFe_2Si_2 . Закрашенные кружки — экспериментальные данные, штрихпунктирная линия и незакрашенные кружки — внутризонный и межзонный вклады соответственно. Сплошная кривая — расчет из плотностей состояний в произвольных единицах, пунктирная и штриховая линии представляют парциальные вклады от межзонных переходов $\text{Dy } 4f\text{--Dy } 5d$ и $\text{Fe } 3d\text{--Fe } 4p$ соответственно.

ных по соотношениям Друде, равны $\gamma = 2.9 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ и $\omega_p = 6.1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Концентрация свободных электронов при этом составляет $N = 0.94 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Полученные значения γ и ω_p позволяют оценить вклад друдевского механизма поглощения света в оптическую проводимость $\omega_D = \omega_p^2 \gamma / 4\pi(\omega^2 + \gamma^2)$, который представлен на рис. 4 штрихпунктирной линией. Интенсивность этого вклада падает пропорционально квадрату частоты падающего света и становится пренебрежимо малой при энергиях выше $\sim 2 \text{ eV}$.

С увеличением энергии фотонов ($E \gtrsim 1 \text{ eV}$) преобладает механизм квантового поглощения света, кардинально изменяющий структуру спектра $\sigma(E)$. Монотонный друдевский спад сменяется широкой полосой межзонного поглощения с тремя максимумами различной интенсивности, расположенными вблизи 1.5; 2.6 и 4.4 eV. При этом в области энергий до $\sim 2 \text{ eV}$ вклады от внутри- и межзонного поглощения сосуществуют. Вычитание внутризонной части из экспериментальной зависимости $\sigma_{\text{мз}} = \sigma - \sigma_D$ дает возможность оценить величину межзонного вклада в поглощение света во всем энергетическом диапазоне (незакрашенные кружки на рис. 4). При проведении такой процедуры в спектре $\sigma_{\text{мз}}(E)$ обнаруживается еще один максимум вблизи 0.5 eV, не видимый на экспериментальной кривой на фоне резкого друдевского спада. Образование широкой полосы межзонного поглощения связано с индуцируемыми светом квантовыми переходами, а её особенности определяются зонной структурой соединения. Исходя из представленной на рис. 1 картины плотности электронных состояний соединения межзонные переходы возможны между гибридизованными состояниями ниже и выше E_F практически с нулевой энергии вплоть до границы исследуемого в работе интервала. Для понимания природы оптического поглощения в данном материале представляется интересным сравнить межзонную часть оптической проводимости $\sigma_{\text{мз}}(E)$, выделенную из экспериментальной кривой, с соответствующей зависимостью, рассчитанной из плотности электронных состояний. Такой расчет проведен по методу [22] путем сверток плотностей состояний по обе стороны от уровня Ферми с учетом правил отбора, при которых парциальные плотности должны принадлежать атомам конкретного типа, соответствовать определенной проекции спинов и их квантовые числа должны отличаться на $\Delta l = \pm 1$. Полученные промежуточные результаты, при учете аддитивности вкладов от каждой из спиновых подсистем, просуммированы в соответствии с количеством ионов данного типа в элементарной ячейке. Итоговая теоретическая кривая показана на рис. 4 сплошной линией.

Отметим качественный характер такого расчета, поскольку он выполнен при аппроксимации матричных элементов переходов постоянными значениями, а также равной вероятности прямых и не прямых переходов, происходящих соответственно с сохранением и изменением квазиимпульса. Сравнение показывает, что рассчитанная зависимость $\sigma_{\text{мз}}(E)$, представленная в произвольных единицах, довольно хорошо воспроизводит результаты

эксперимента, демонстрируя наличие полос поглощения, форма и локализация которых согласуются с теми, что наблюдаются на опыте. Вычисления показали также, что основные вклады в межзонную проводимость, образующие широкие полосы, вносят $4f \rightarrow 5d$ -переходы в атомах Dy и $3d \rightarrow 4p$ -переходы в атомах Fe (пунктирная и штриховая линии на рис. 4 соответственно). Другие типы электронных переходов дают существенно меньший вклад в квантовое поглощение света и не показаны на данном рисунке. Вместе с тем при сопоставлении теоретической и экспериментальной зависимостей $\sigma_{\text{мз}}(E)$ обращает внимание ряд различий, заключающихся в определенном несоответствии величин максимумов. Особенно ярко это проявилось в низкоэнергетической области, где в расчетном спектре $\sigma_{\text{мз}}(E)$ интенсивность межзонного поглощения достигает высоких значений вплоть до нулевых энергий. Кроме того, на графике теоретической зависимости проявляется ряд мелких структур, не наблюдаемых в эксперименте. Данные несоответствия, прежде всего, обусловлены качественным характером расчета, подразумевающим независимость матричных элементов переходов от энергии. В целом, даже в указанном приближении, характер энергетической зависимости оптической проводимости соединения $DyFe_2Si_2$ согласуется с результатами зонных вычислений.

4. Заключение

Представлены результаты исследования электронной структуры и оптических свойств тройного интерметаллического соединения $DyFe_2Si_2$. В самосогласованных спин-поляризованных расчетах, проведенных в рамках GGA + U метода, определены полные и парциальные плотности электронных состояний. В интервале длин волн 0.22–12 μm эллипсометрическим методом выполнены исследования оптических свойств, определены компоненты комплексной диэлектрической проницаемости. С учетом результатов расчета плотностей состояний интерпретирована экспериментальная частотная зависимость оптической проводимости соединения в области квантового поглощения света, определена природа электронных состояний, связанная с формированием данного спектра. Получено качественное соответствие экспериментальных и теоретических спектров межзонной оптической проводимости.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема „Электрон“, № АААА-А18-118020190098-5).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Szytuła, J. Leciejewicz. Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics. CRC Press, Boca Raton (1994) P. 114-192.
- [2] N.P. Kolmakova, A.A. Sidorenko, R.Z. Levitin. Low Temp. Phys. **28**, 653 (2002).
- [3] M. Mihalik, J. Vejpravová, J. Ruzs, M. Diviš, P. Svoboda, V. Sechovský, M. Mihalik. Phys. Rev. B **70**, 134405 (2004).
- [4] S. Di Napoli, A.M. Llois, G. Bihlmayer, S. Blügel. Phys. Rev. B **75**, 104406 (2007).
- [5] A. Szytuła, M. Bałanda, B. Penc, M. Hofmann. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 7455 (2000).
- [6] L. Li, K. Nishimura, K. Mori. Physica C **467**, 9, (2007).
- [7] L. Li, K. Nishimura. Appl. Phys. Lett. **95**, 132505 (2009).
- [8] T. Zhang, Y. Chen, Y. Tang, E. Zhang, M. Tu. Phys. Lett. A **354**, 462 (2006).
- [9] S. Pandey, V. Siruguri, R. Rawat. J. Phys.: Condens. Matter **32**, 035807 (2020).
- [10] J.J. Bara, H.U. Hryniewicz, A. Miłoś, A. Szytuła. J. Less-Commun. Met. **161**, 185 (1990).
- [11] F. Bourée-Vigneron, M. Pinot, M. Gołąb, A. Szytuła, A. Oleć. J. Magn. Magn. Mater. **86**, 383 (1990).
- [12] M. Mihalik, P. Svoboda, J. Ruzs, M. Diviš, V. Sechovský. Physica B: Condens. Matter. **367**, 19 (2005).
- [13] P. Vulliet, K. Tomala, B. Malaman, G. Venturini, J.P. Sanchez. J. Magn. Magn. Mater. **119**, 301 (1993).
- [14] Z.-S. Liu, M. Diviš, V. Sechovský. Phys. Rev. B **78**, 214409 (2008).
- [15] A. Chatterji, D.P. Saha, R. Chatterjee, S. Mitra. J. Phys. Chem. Solids **70**, 1454 (2009).
- [16] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).
- [17] 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).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [19] M. Topsakal, R.M. Wentzcovitch. Comput. Mater. Sci. **95**, 263 (2014).
- [20] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews. Comput. Phys. Commun. **135**, 329 (2001).
- [21] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. Phys. Status Solidi B **249**, 824 (2012).
- [22] I.I. Mazin, D.J. Singh, C. Ambrosch-Draxl. Phys. Rev. B **59**, 411 (1999).

Редактор К.В. Емцев