

01,09

Оптические свойства соединений YFe_2 и TbFe_2

© Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин

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

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 18 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 4 марта 2020 г.

Принята к публикации 4 марта 2020 г.

Выполнены эллипсометрические исследования оптических свойств интерметаллических соединений YFe_2 и TbFe_2 в интервале длин волн $0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$, определен ряд электронных и спектральных характеристик. Природа межзонного поглощения света в исследуемых материалах обсуждается на основе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических спектров оптической проводимости. Показано, что экспериментальные оптические проводимости соединений в области квантовых электронных переходов качественно согласуются со спектрами, рассчитанными из плотностей электронных состояний.

Ключевые слова: оптические свойства, соединения $R\text{Fe}_2$.

DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49463.033

1. Введение

Бинарные интерметаллические соединения, представляющие семейство $R\text{Fe}_2$ (R — редкоземельный металл), характеризуются многообразием физико-химических свойств. Данные материалы с кубической ГЦК-решеткой типа MgCu_2 (фаза Лавеса $C15$, пространственная группа $Fd\bar{3}m$) обладают уникальными с точки зрения практического использования характеристиками: высокими температурами Кюри T_C , гигантской магнитострикцией, большими величинами магнитной анизотропии и магнетокалорического эффекта, оптимальными термоэлектрическими характеристиками, высокой способностью к обратимому поглощению атомов водорода и т.д. [1–6]. Как показали исследования, особенно в физическом отношении, свойства данных соединений обусловлены двойственной природой электронных состояний: сосуществованием и взаимодействием локализованных $4f$ -электронов редкоземельного атома и коллективизированных $3d$ -электронов атомов Fe. При описании физических характеристик этих материалов в последнее время учитываются эффекты кристаллического поля и корреляционные взаимодействия в электронной системе, связанные с сильным кулоновским отталкиванием между f -электронами. К указанному семейству интерметаллидов, как правило, относят соединения YFe_2 , где атом иттрия с незаполненной f -оболочкой является изоэлектронным аналогом трехвалентного редкоземельного атома. Интерметаллиды YFe_2 и TbFe_2 характеризуются высокими T_C (соответственно 535 и 700 К [7]), значительными магнитострикционными [8], магнетокалорическими [9] и магнитооптическими [10–11] эффектами, а также большой способностью к абсорбции водорода [12]. При легировании данных соединений атомами других переходных металлов, их магнитные свойства существенно трансформируются вследствие изменения

параметров кристаллической решетки и обменных взаимодействий [13,14].

Большая вариативность физических свойств соединений YFe_2 и TbFe_2 стимулирует интерес к исследованию их электронной структуры. С использованием различных вычислительных методов были выполнены расчеты энергетических спектров данных материалов [15–21], в которых определена природа и особенности электронных состояний вблизи уровня Ферми E_F . Для изучения электронной структуры YFe_2 и TbFe_2 в различных областях энергетического спектра применялись также фотоэмиссионные [22–24] и спектральные [10,11,25] методы. В настоящей работе для получения дополнительной информации об электронных характеристиках и зонной структуре данных соединений используется оптический метод исследования, охватывающий широкий диапазон длин волн, включающий УФ-, видимую и ИФ-области спектра. Экспериментальные результаты сопоставляются с теоретическими данными, ранее полученными из первопринципных расчетов зонной структуры.

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы соединений YFe_2 и TbFe_2 были приготовлены методом индукционной плавки из высокочистых составных компонентов в атмосфере аргона в соответствии с технологией, представленной в работе [26]. Для получения фазовой однородности сплавы несколько раз переплавлялись и подвергались многочасовому вакуумному отжигу при температуре ~ 950 К. Рентгеновский анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-6 в $\text{CuK}\alpha$ излучении, подтвердил однофазность кубических структур $C15$ данных интерметаллидов с параметрами кристаллических решеток, близких к полученным в [26,27]. Спектральные харак-

теристики соединений исследовались при комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$ (энергия $E = 0.083\text{--}5.64\ \text{eV}$). Для измерений использовался эллипсометрический метод Битти, основанный на определении разности фаз и отношения амплитуд световых волн s - и p -поляризаций, отраженных от плоскости образца. Данные параметры позволяют вычислить оптические постоянные исследуемого материала: показатели преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты поглощения $k(\lambda)$. Эксперименты выполнены при углах падения света $70\text{--}80^\circ$ и азимуте поляризатора 45° . Плоские зеркальные поверхности, характеризуемые 14-м классом чистоты (высота неровностей $\sim 0.01\ \mu\text{m}$), были приготовлены полированием на алмазных пастах различной зернистости. Погрешность в определении оптических постоянных не превышала 2%, увеличиваясь до 4% в крайних точках исследуемого энергетического интервала. Глубина проникновения света $\delta = c/\omega k$ (c и ω — скорость и частота света) возрастает от нескольких десятков (УФ-область) до нескольких сотен атомных слоев (ИК-диапазон), что позволяет трактовать оптические параметры как объемные характеристики изучаемых материалов. По значениям $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ рассчитаны частотно зависимые функции, характеризующие их спектральные свойства: действительная ε_1 и мнимая ε_2 части комплексной диэлектрической проницаемости, отражательная способность R , а также оптическая проводимость σ . Отметим, что оптические эксперименты, выполненные ранее на данных соединениях [10,11,25], были проведены в значительно более узком спектральном диапазоне и ограничены в ИК-области длиной волны, не превышающей $1\ \mu\text{m}$.

3. Результаты и обсуждение

Во всем диапазоне длин волн выполняется соотношение $k > n$, что является оптическим критерием проводимости материалов металлического типа. Поведение энергетических зависимостей ε_1 , ε_2 и R , представленных на рис. 1, также характерно для высокопроводящих сред. Значения $\varepsilon_1(E)$ на всех частотах являются отрицательными, а зависимость $\varepsilon_2(E)$ при $\omega \rightarrow 0$ показывает резкий подъем, связанный с внутризонным ускорением электронов электромагнитной волной. Отражательная способность $R(E)$, дисперсия которой почти тождественна для обоих соединений, с уменьшением энергии квантов резко возрастает, приближаясь к единице.

На рис. 2 и 3 приведены энергетические зависимости оптической проводимости исследуемых соединений. Данный параметр характеризует интенсивность и частотное распределение оптического отклика материала, отражающего световую волну. Экспериментальные спектры $\sigma(E)$, полученные для YFe_2 и TbFe_2 , представлены закрашенными кружками. Резкий подъем проводимости в низкоэнергетическом интервале $E \lesssim 0.5\ \text{eV}$ (ИК-диапазон) обусловлен внут-

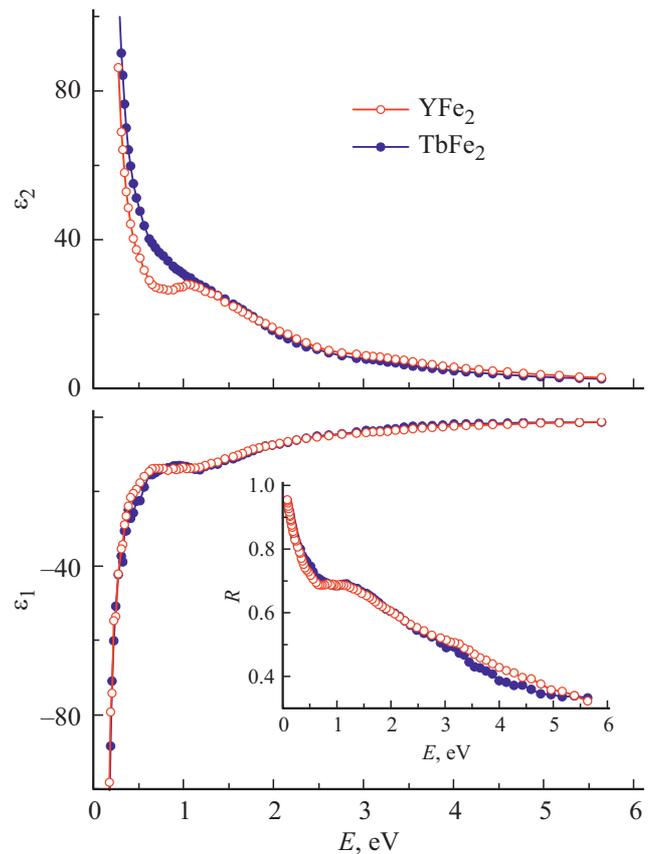


Рис. 1. Отражательная способность R , действительная ε_1 и мнимая ε_2 части комплексной диэлектрической проницаемости соединений YFe_2 и TbFe_2 .

ризонным механизмом поглощения света ($\sigma \sim \omega^{-2}$). Вклад данного механизма определяется кинетическими характеристиками электронов проводимости — плазменной $\omega_p = [\omega^2(n^2 + k^2)^2/(n^2 - k^2)]^{1/2}$ и релаксационной $\gamma = 2nk\omega/(k^2 - n^2)$ частотами [28]. Параметр ω_p определяет частоту коллективных колебаний свободных электронов, а γ оценивает величину аддитивного вклада всех типов рассеяния электронов при их фотовозбуждении. Численные значения данных характеристик в ИК-области спектра не зависят от частоты света и стабилизируются при значениях $\gamma = 1.5 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, $\omega_p = 5.5 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}$ (YFe_2) и $\gamma = 1.7 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, $\omega_p = 5.7 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}$ (TbFe_2). Данные параметры, на основе соотношения $N_{\text{eff}} = \omega_p^2 m / 4\pi e^2$ (e и m — заряд и масса свободного электрона), позволяют определить эффективные концентрации носителей заряда, которые близки по величине для обоих материалов: $N_{\text{eff}} = 0.85 \cdot 10^{23}\ \text{cm}^{-3}$ (YFe_2) и $N_{\text{eff}} = 0.88 \cdot 10^{23}\ \text{cm}^{-3}$ (TbFe_2). Вклад внутризонного поглощения, рассчитанный по формуле Друде $\sigma_D = \omega_p^2 \gamma / 4\pi(\omega^2 + \gamma^2)$, представлен на рис. 2 и 3 пунктирными линиями. Этот вклад, величина которого изменяется обратно пропорционально квадрату частоты света, становится пренебрежимо малым при $E \gtrsim 2\ \text{eV}$.

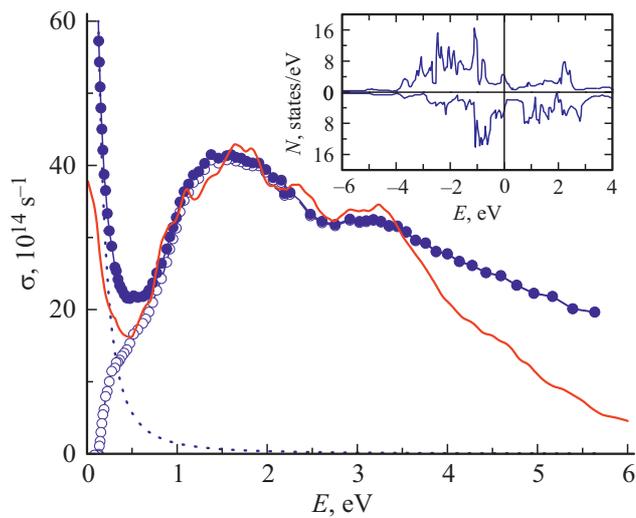


Рис. 2. Дисперсия оптической проводимости соединения YFe_2 . Закрашенные кружки — экспериментальные данные, незакрашенные кружки — межзонный вклад, пунктирная кривая — внутризонный вклад. Сплошная кривая — расчет из полной плотности электронных состояний [15], представленной на вставке.

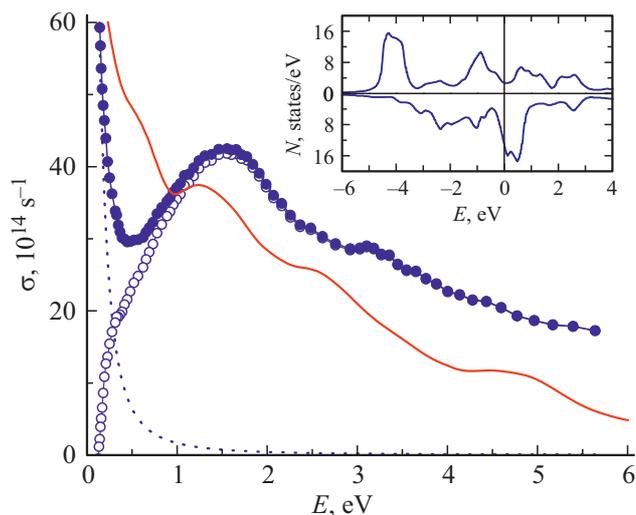


Рис. 3. Дисперсия оптической проводимости соединения TbFe_2 . Закрашенные кружки — экспериментальные данные, незакрашенные кружки — межзонный вклад, пунктирная кривая — внутризонный вклад. Сплошная кривая — расчет из полной плотности электронных состояний [21], представленной на вставке.

С ростом энергии фотона (видимая и УФ-области спектра) в зависимостях $\sigma(E)$ наблюдается образование широкой полосы межзонного поглощения, связанной с квантовыми переходами из занятых энергетических состояний в свободные. В спектрах оптической проводимости обоих соединений формируются интенсивные и близкие по форме абсорбционные полосы с двумя максимумами, локализованными вблизи 1.5 и 3 eV. Оценить вклад межзонных переходов в оптическую проводимость σ_{inter} (незакрашенные кружки на рис. 2

и 3) можно путем вычитания из экспериментальных зависимостей $\sigma(E)$ внутризонного вклада $\sigma_{\text{D}}(E)$. Отметим, что в определенной области энергий внутри- и межзонные вклады сосуществуют. С учетом того, что структура наблюдаемых полос определяется реальным строением электронных спектров соединений, представляет интерес сравнить экспериментальные кривые $\sigma(E)$ в области квантового поглощения с соответствующими теоретическими зависимостями, полученными из рассчитанных плотностей электронных состояний $N(E)$. Анализ результатов таких расчетов, проведенных различными авторами, показывает их существенное сходство для каждого из исследуемых соединений. В данном случае сравнение сделано на основе опубликованных вычислений зонной структуры ферромагнитных YFe_2 [21] и TbFe_2 [15]. Рассчитанные плотности состояний этих соединений для двух электронных подсистем с взаимно противоположным направлением спина (\uparrow и \downarrow) представлены на вставках рис. 2 и 3. Данные расчеты показали, что в интервале энергий $\sim -6 < E_{\text{F}} < 4$ eV доминируют сильно гибридные широкие Fe 3d- и Tb 5d-(Y 4d-) зоны, парциальные плотности состояний которых на порядок превышают соответствующие значения для s- и p-зон. При этом интенсивный всплеск плотности состояний TbFe_2 , локализованный в энергетическом интервале $\sim 0-0.5$ eV выше E_{F} , идентифицируется со свободными 4f \downarrow - зонами тербия. Расчет межзонных оптических проводимостей соединений проведен по методу [29] на основе сверток плотностей состояний ниже и выше уровня Ферми при суммировании вкладов от обеих спиновых систем. Результаты такого расчета, носящего качественный характер вследствие равной вероятности всех типов электронных переходов, представлены на рис. 2 и 3 в произвольных единицах.

Сравнение показывает, что для YFe_2 (рис. 2) наблюдается довольно близкое соответствие экспериментальных и теоретических зависимостей межзонной оптической проводимости. В рассчитанной кривой σ_{inter} отчетливо проявились два широких максимума, а их локализация и соотношение интенсивностей находятся в полном согласии с экспериментом. В свою очередь, для TbFe_2 (рис. 3) различие в дисперсии межзонных оптических проводимостей является более заметным. Структуры этих кривых для данного соединения проявляют качественное сходство только при энергиях фотонов выше ~ 1 eV, а максимумы в теоретическом спектре σ_{inter} сдвинуты в низкоэнергетическую сторону примерно на 0.5 eV. Обращает внимание, что в расчетных зависимостях σ_{inter} обоих соединений наблюдается наличие значительного низкоэнергетического вклада, растущего с уменьшением частоты света. Появление такого вклада, согласно вычислениям зонной структуры, связано с локализацией пиков парциальных плотностей d-состояний в YFe_2 [21] и 4f-состояний в TbFe_2 [15] на уровне Ферми. В экспериментальных зависимостях $\sigma(E)$ проявление данных особенностей может маскироваться резким подъемом, связанным внутризонным поглощением

света. Следует отметить, что в расчетах, проводимых без учета правил отбора, величина низкоэнергетического вклада в межзонную проводимость, как правило, существенно завышена. Таким образом, проведенное сравнение показывает, что интенсивное межзонное поглощение в исследуемых материалах имеет близкий по природе характер и формируется за счет квантовых переходов в системе гибридизированных $3d$ -зон Fe и $4d$ -зон Y ($5d$ -зон Tb). Вклад от поглощения, связанного с s - и p -электронными состояниями, незначителен ввиду малости их парциальных плотностей состояний. Несмотря на то, что в расчетном спектре σ_{inter} для $TbFe_2$ предсказывается наличие подъемов, связанных с межзонами переходами $d \rightarrow f$ типа (при $E < 1$ eV и в интервале 4.5–5.5 eV), на экспериментальной кривой такие структурные особенности не идентифицированы. В целом качественное сходство частотных зависимостей межзонных оптических проводимостей исследуемых соединений свидетельствует о том, что опубликованные расчеты их электронной структуры дают реальное описание их спектральных свойств в области квантового поглощения света.

4. Заключение

В работе представлены результаты экспериментально-го исследования оптических свойств бинарных интерметаллических соединений YFe_2 и $TbFe_2$. Эллипсометрическим методом определены дисперсионные зависимости оптических постоянных, рассчитаны спектры диэлектрической проницаемости, отражательной способности и оптической проводимости. Основные структурные особенности частотных зависимостей межзонной оптической проводимости соединений удовлетворительно объясняются на основе ранее выполненных расчетов плотностей электронных состояний. Из спектральных данных в инфракрасной области определены характеристики электронов проводимости: концентрация, плазменная и релаксационная частоты.

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] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [2] G. Engdahl. *Handbook of Giant Magnetostrictive Materials*. Academic Press, N. Y. (2000). 386 p.

- [3] K. Aoki, H.-W. Li, K. Ishikawa. *J. Alloys Compd.* **404-406**, 559 (2005).
- [4] W.J. Ren, J.L. Yang, B. Li, D. Li, X.G. Zhao, Z.D. Zhang. *Phys. B: Condens. Matter* **404**, 3410 (2009).
- [5] F. Pourarian. *Phys. B: Condens. Matter* **321**, 18 (2002).
- [6] V. Paul-Boncour. *J. Alloys Compd.* **367**, 185 (2004).
- [7] J.J. Rhyne. *AIP Confer. Proceed.* **29**, 182 (1976).
- [8] А.С. Андреевко, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин. *УФН* **158**, 553 (1989).
- [9] B. Konar, J. Kim, I.-H. Jung. *J. Phase Equilib. Diffus.* **38**, 509 (2017).
- [10] S.J. Lee, R.J. Lange, P.C. Canfield, B.N. Harmon, D.W. Lynch. *Phys. Rev. B* **61**, 9669 (2000).
- [11] J.Y. Rhee. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 4307 (1998).
- [12] S.F. Matar. *Progr. Solid State Chem.* **38**, 1 (2010).
- [13] Y.J. Tang. *JMMM* **167**, 245 (1997).
- [14] D. Wang, L. Ma, Y.B. Guo, X. Zhou. *Mater. Res. Express* **4**, 126106 (2017).
- [15] R. Tetean, E. Burzo, I.G. Deac, V. Pop. D. Benea. *JMMM* **316**, e387 (2007).
- [16] A. Bentouaf, R. Mebsout, H. Rached, S. Amari, A.H. Reshak, B. Aïssa. *J. Alloys Compd.* **689**, 885 (2016).
- [17] A.H. Reshak. *JMMM* **422**, 287 (2017).
- [18] V. Paul-Boncour, S.F. Matar. *Phys. Rev. B* **70**, 184435 (2004).
- [19] N. Moulay, H. Rached, M. Rabah, S. Benalia, D. Rached, A.H. Reshak, N. Benkhettou, P. Ruterana. *Comput. Mater. Sci.* **73**, 56 (2013).
- [20] R. Sharma, Y. Sharma. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 1003 (2017).
- [21] F.Z. Mohammad, S. Yehia, S.H. Aly. *Intern. J. Phys. Appl.* **2**, 135 (2010).
- [22] L. Braicovich, F. Ciccacci, E. Puppini, M. Sancrotti, E. Vescovo. *Solid State. Commun.* **79**, 379 (1991).
- [23] V.V. Nemoshkalenko, V.N. Uvarov, S.V. Borisenko. *J. Electr. Specr. Relat. Phenom.* **76**, 641 (1995).
- [24] E. Yáñez-Terrazas, V. Gallegos-Orozco, J.A. Matutes-Aquino, M.T. Ochoa-Lara, E. Espinosa-Magaña. *Adv. Mater. Res.* **68**, 89 (2009).
- [25] W. Zhang, J.M. Park, S.J. Lee, A.O. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *JMMM* **267**, 197 (2003).
- [26] J.A. Chelvane, S. Kasiviswanathan, M.V. Rao, G. Markandeyulu. *Bull. Mater. Sci.* **27**, 169 (2004).
- [27] R. Coehoorn. *Phys. Rev. B* **39**, 13072 (1989).
- [28] А.В. Соколов. *Оптические свойства металлов*. ГИФМЛ, М. (1961). 464 с.
- [29] I.I. Mazin, D.J. Singh, C. Ambrosch-Draxl. *Phys. Rev. B* **59**, 411 (1999).

Редактор К.В. Емцев