

01,16

Оптические и диэлектрические свойства полуметаллических соединений LuSb и LuBi

© 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 13 мая 2025 г.

В окончательной редакции 14 мая 2025 г.

Принята к публикации 14 мая 2025 г.

В энергетическом диапазоне 0.077–5.64 eV эллипсометрическим методом измерены показатели преломления и коэффициенты поглощения полуметаллических соединений LuSb и LuBi. Получены спектры диэлектрической проницаемости, оптической проводимости, отражательной способности и функции характеристических потерь энергии электронов. Особенности межзонного поглощения света в обоих материалах интерпретируются на базе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических спектров оптической проводимости. Установлено, что оптические характеристики соединений в инфракрасной области спектра проявляют аномальное поведение, что связано с их полуметаллической природой.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, оптические свойства, диэлектрические функции, оптическая проводимость, электронная структура.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60737.115-25

1. Введение

Бинарные интерметаллические соединения скандия, иттрия и лантаноидов с элементами подгруппы азота (монопниктиды), активно исследуются в последние годы. Эти материалы обладают разнообразными, в ряде случаев уникальными электрическими, магнитными и структурными свойствами, некоторые из которых являются перспективными для практического использования. Физические характеристики данных соединений могут варьироваться в широком диапазоне от полупроводниковых до металлических. В них обнаружены различные типы магнитного упорядочения [1–3], а кристаллические и электронные параметры зависят от стехиометрии [4], давления [5,6], примесей других элементов [7,8]. Возможности практических приложений этих материалов базируются на таких свойствах, как сверхпроводимость [9,10] гигантское магнетосопротивление [11,12], большие термоэлектрические [13,14], магнетокалорические [15] и магнетооптические [16] эффекты.

К указанному семейству интерметаллидов относятся немагнитные бинарные соединения LuSb и LuBi с кубической кристаллической решеткой типа NaCl. При высоких давлениях 24 (LuSb) и 32 GPa (LuBi) данная решетка трансформируется в тетрагональную структуру типа CsCl с объемным коллапсом, близким к 5 и 7% соответственно [17–19]. Прогнозируемые изменения электронных, фононных, механических и термодинамических свойств, происходящие при таком переходе, обсуждаются в теоретических работах [20–23]. Экспериментальные исследования, проведенные на данных соединениях, являются малочисленными. На основе интерпретации результатов по изучению эффектов Холла и де Гааз-ван Альфена был сделан вывод, что оба соединения

являются компенсированными полуметаллами с равным количеством электронов и дырок [24,25]. При этом их температурные зависимости электросопротивления соответствуют металлическому типу, а экстремально высокое магнетосопротивление в магнитном поле 9 Т достигает значений порядка $10^4\%$ [25,26]. В LuBi обнаружен скачкообразный переход в сверхпроводящее состояние, индуцируемый высоким давлением [27].

С использованием различных вычислительных методов для данных соединений были выполнены первопринципные расчеты зонной структуры, в которых определена природа и особенности электронных состояний вблизи энергии Ферми E_F [18,20,24,28–30]. При качественном сходстве результатов, полученных в цитируемых работах, все они показывают наличие сильных аномалий в электронных спектрах, а именно широких энергетических щелей, локализованных на E_F . Как показано в данных исследованиях, присутствие подобных особенностей приводит к полуметаллическому характеру проводимости соединений, способствует проявлению высоких термоэлектрических свойств. Уникальным свойством электронной структуры исследуемых материалов, полученным в ряде расчетов, является предсказание в них топологических особенностей, указывающих на существенное различие в скоростях переноса заряда на поверхности и объеме. Такие свойства, перспективные для разработки систем сверхбыстрой электроники, ранее были экспериментально обнаружены в арсенидах тантала и ниобия.

В настоящей работе для получения информации об электронных свойствах соединений LuSb и LuBi используется метод оптической эллипсометрии. В широком интервале длин волн, включающем УФ, видимый и ИК диа-

пазоны, исследованы энергетические зависимости оптических и диэлектрических характеристик обоих материалов. Экспериментальные спектры оптической проводимости сопоставляются с соответствующими спектрами, полученными на основе ранее вычисленных плотностей электронных состояний.

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы LuSb и LuBi, исследуемые в данной работе, были приготовлены дуговой плавкой высокочистых металлов ($\sim 99.99\%$), взятых в стехиометрических пропорциях, в атмосфере чистого аргона. Выплавленные слитки с целью гомогенизации отжигались в течение 10 часов в вакууме 10^{-5} mm·Hg при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$. Рентгенографические данные, полученные в CuK_α -излучении на дифрактометре ДРОН-6, подтвердили формирование в сплавах кубической структуры типа NaCl. Значения параметров кристаллической решетки соединений близки к опубликованным ранее в работах [1,17,19] и составляют 6.065 Å (LuSb) и 6.140 Å (LuBi). Зеркальные отражающие поверхности образцов 14 класса чистоты были приготовлены механическим полированием на алмазных пастах различной дисперсности.

Оптические постоянные соединений — показатели преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты поглощения $k(\lambda)$, были измерены при комнатной температуре эллипсометрическим методом Битти в интервале длин волн $\lambda = 0.22\text{--}16\ \mu\text{m}$ (диапазон энергий $E = 0.077\text{--}5.64\ \text{eV}$). Данный метод основан на определении амплитуд и фазовых сдвигов отраженных от образца световых волн s - и p -поляризаций. Точность измерений составляла 2–4%. Эксперименты выполнены при одно- и двукратном отражении света от образцов в интервале углов падения $70\text{--}80^\circ$ на установках, сконструированных на базе призмных спектрометров Spectromom-204 (видимая и УФ области спектра) и ИКС-12 (ИК диапазон). С использованием значений оптических постоянных был рассчитан ряд спектральных параметров, характеризующих взаимодействие света с отражающей средой: действительные $\varepsilon_1(E)$ и мнимые $\varepsilon_2(E)$ части комплексной диэлектрической проницаемости, отражательные способности $R(E)$ и оптические проводимости $\sigma = \varepsilon_2\omega/4\pi$ (ω — частота света). Глубина проникновения света в исследуемых материалах $\delta = c/\omega k$ (c — скорость света) захватывает от нескольких десятков (ближний УФ) до нескольких сотен (ИК область) атомных слоев, что позволяет трактовать оптические характеристики как объемные свойства вещества.

3. Результаты и обсуждение

Энергетические зависимости $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$ и $R(E)$, полученные для соединений LuSb и LuBi, представлены на рис. 1. Особенности их поведения с изменением частоты

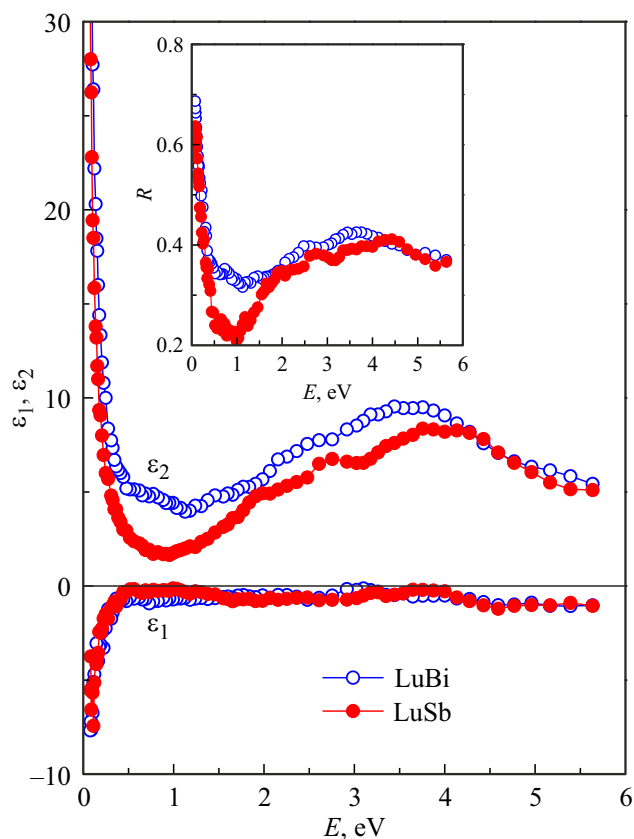


Рис. 1. Отражательная способность $R(E)$ (на вставке) и диэлектрические функции $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ соединений LuSb и LuBi.

света в целом типичны для металлических материалов. Об этом свидетельствуют отрицательные значения ε_1 во всем диапазоне длин волн, а также характерное для проводящих сред разделение спектров на две области спектра, где преобладает внутри- и межзонное поглощение света. На представленных зависимостях внутризонное поглощение ассоциируется с резкими подъемами на кривых $|\varepsilon_1|$, ε_2 и R в низкоэнергетическом диапазоне при $E \leq 0.5\ \text{eV}$, а межзонное — со структурными особенностями при более высоких энергиях. Обращает внимание, что величины отражательной способности и действительной части диэлектрической проницаемости для обоих соединений в ИК области невелики, что указывает на ослабление их металлических свойств по сравнению с хорошими металлами, в которых R приближается к единице, а абсолютные значения $|\varepsilon_1|$ на два–три порядка выше [31].

Спектры оптической проводимости $\sigma(E)$ исследуемых соединений — параметра, характеризующего интенсивность и частотную зависимость оптического отклика отражающей среды, представлены точками на рис. 2. С увеличением энергии квантов происходит значительный рост $\sigma(E)$, связанный с доминированием межзонного поглощения света. В обоих материалах наблюдается образование широких интенсивных абсорбционных полос почти одинакового профиля с максимумами, рас-

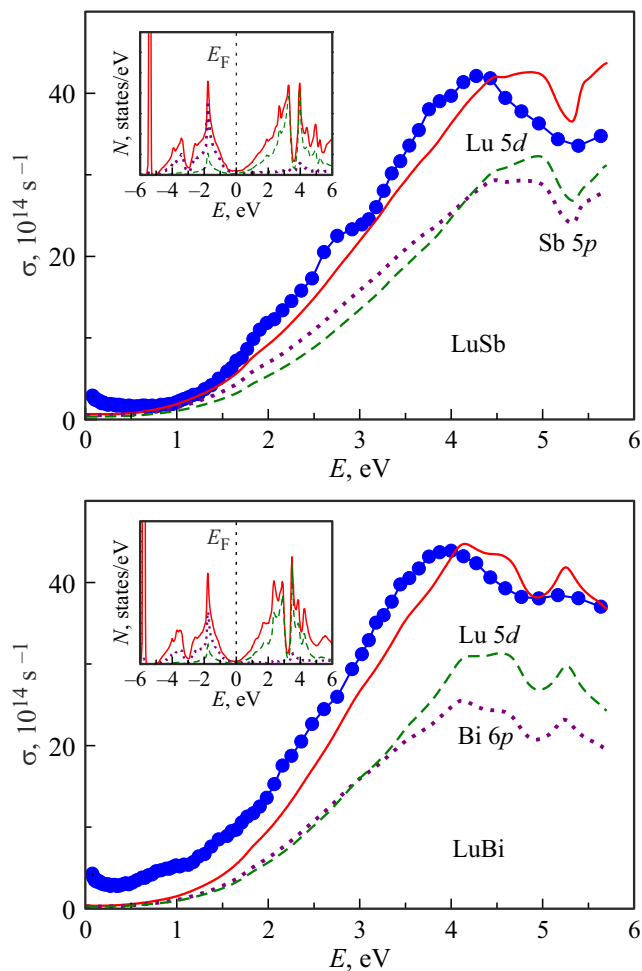


Рис. 2. Экспериментальные (кружки) и рассчитанные (жирные сплошные линии) энергетические зависимости оптической проводимости соединений LuSb и LuBi. Также показаны частичные вклады от межзонных переходов с участием Lu 5d и Sb(Bi) 6p электронных состояний.

положенными вблизи 4 eV. В длинноволновой области спектра значения $\sigma(E)$ довольно низкие, а их слабый рост прослеживается только в интервале до ~ 0.3 eV. Такое поведение оптической проводимости в данном диапазоне кардинально отличается от друдевского поведения $\sigma \sim \omega^{-2}$, типичного для металлов и, как правило, имеющего место ниже ~ 1 eV [31]. Следует отметить, что подобная зависимость $\sigma(E)$ в ИК интервале длин волн, характеризующая низкими значениями и аномальной для металлов дисперсией, наблюдалась ранее в соединениях, особенностью которых является низкая плотность состояний на уровне Ферми [32,33].

Форма спектров $\sigma(E)$ в области межзонного поглощения света определяется электронной структурой данных соединений, а природа образования абсорбционных особенностей может быть качественно объяснена на основе зонных расчетов [18], в целом соответствующих результатам работ [20,24,28–30]. Вычисления показали, что в интервале энергий $-6 < E_F < 6$ eV в плотностях

состояний $N(E)$ соединений, которые показаны вставками на рис. 2, доминируют зоны Lu 5d и Sb 5p (Bi 6p), формирующие ряд минимумов и максимумов по обе стороны от уровня Ферми. При этом d -зоны лютеция имеют высокие парциальные плотности при энергиях выше E_F , а p -зоны сурьмы и висмута — ниже E_F . Указанные парциальные вклады в данном интервале энергий по интенсивности на порядок превышают вклады, формируемые s -электронными состояниями. Главная особенность спектров $N(E)$ обоих соединений состоит в том, что уровни Ферми расположены в центре глубоких провалов, что объясняет низкую концентрацию электронов проводимости и высокое электросопротивление данных материалов. Аномально малые значения экспериментальной $\sigma(E)$, наблюдаемые в низкоэнергетической области спектра, также соответствуют представленной в [18] структуре $N(E)$ и свидетельствуют о значительном ослаблении металлических свойств исследуемых соединений.

На рис. 2 также представлены кривые теоретических зависимостей межзонных оптических проводимостей, рассчитанных из спектров полных плотностей состояний, опубликованных в [18]. Вычисления, выполненные по методу [34] на основе сверток полных $N(E)$ ниже и выше E_F позволяют оценить суммарный вклад прямых и непрямых переходов в предположении их равной вероятности. Такая аппроксимация предполагает качественный характер расчета, при котором зависимости межзонных $\sigma(E)$ представлены в произвольных единицах. Сравнение показывает, что, несмотря на некоторые относительные сдвиги экспериментальных и теоретических кривых, их профили довольно хорошо соответствуют друг другу. Расчет адекватно описывает протяженность полос поглощения и локализацию максимумов вблизи 4 eV. Природа возникновения этих полос, как следует из структуры плотностей состояний [18], связана с квантовыми переходами между заполненными и свободными гибридованными энергетическими зонами Lu 5d и Sb 5p (Bi 6p). Соответствующие зоны идентифицируются с областями повышенных значений $N(E)$ по обе стороны от уровня Ферми, имеющих различные структуры и разделенных друг от друга глубоким провалом. На рис. 2, совместно с межзонными $\sigma(E)$, рассчитанными из полных плотностей состояний, показаны также наиболее значительные вклады, связанные с различными электронными состояниями. В обоих соединениях, как следует из рисунков, основные вклады в формирование полос поглощения дают электронные переходы с участием зон Lu 5d и Sb 5p (Bi 6p). Таким образом, главные особенности спектров оптической проводимости обоих соединений состоят в наличии аномально низкого межзонного поглощения в интервале до ~ 1.5 eV и его резком усилении в диапазоне энергий выше указанного значения. Структура спектров $\sigma(E)$ качественно интерпретируется на основе представленных в [18] расчетов плотностей электронных состояний данных материалов, свидетельствующих об их полуметаллической природе и предсказавших широкие щели на уровне Ферми.

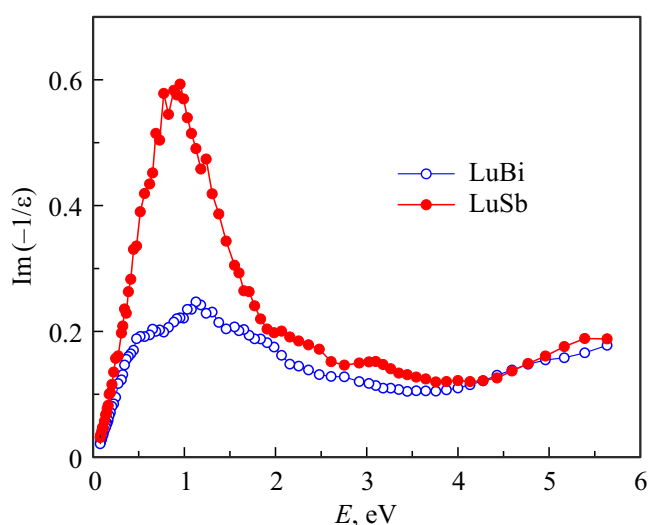


Рис. 3. Функции объемных характеристических потерь энергии электронов соединений LuSb и LuBi.

По значениям действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей комплексной диэлектрической проницаемости были рассчитаны функции объемных характеристических потерь электронов обоих соединений, представленных соотношением: $\text{Im}(-1/\varepsilon) = \varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ [35]. Данная функция, максимум которой имеет место при $\varepsilon_1 \rightarrow 0$, характеризует дискретные потери свободных электронов при возбуждении объемных плазменных колебаний, а значения плазменных частот ω_p могут быть определены по локализации максимумов на шкале энергий. Представленные на рис. 3 энергетические зависимости $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ показывают, что такие максимумы различной интенсивности расположены вблизи 0.9 eV (LuSb) и 1.2 eV (LuBi), что соответствует значениям $\omega_p = 1.2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ и $\omega_p = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

4. Заключение

В работе исследованы оптические и диэлектрические свойства бинарных интерметаллических соединений LuSb и LuBi. В широком интервале длин волн 0.22–16 μm эллипсометрическим методом измерены показатели преломления и коэффициенты поглощения, энергетические зависимости которых использованы для вычисления диэлектрических функций, отражательных способностей, оптических проводимостей и функций объемных характеристических потерь. Особенности спектров оптической проводимости обоих материалов в области межзонного поглощения света удовлетворительно интерпретируются на основе ранее опубликованных первопринципных расчетов плотности электронных состояний. Показано, что в низкоэнергетической области спектра экспериментальные значения $\sigma(E)$ являются аномально низкими, что соответствует выводам работы [18] о наличии глубоких минимумов $N(E)$ вблизи

уровня Ферми. В целом, выполненные оптические исследования подтверждают полуметаллическую природу проводимости данных соединений, предсказанную ранее расчетами электронной структуры.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для ИФМ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.-G. Duan, R.F. Sabirianov, W.N. Mei, P.A. Dowben, S.S. Jaswal, E.Y. Tsybal. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 31, 315220 (2007).
- [2] C. Meyer, B.J. Ruck, A.R.H. Preston, S. Granville, G.V.M. Williams, H.J. Trodahl. *JMMM* **322**, 1973 (2010).
- [3] D.X. Li, Y. Haga, H. Shida, T. Suzuki, Y.S. Kwon, G. Kido. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 48, 10777 (1997).
- [4] D.X. Li, Y. Haga, H. Shida, T. Suzuki. *J. Appl. Phys.* **80**, 1, 264 (1996).
- [5] V. Mankad, S.K. Gupta, I. Lukacević, P.K. Jha. *J. Phys.: Conf. Ser.* **377**, 012076 (2012).
- [6] D. Varshney, S. Shriya, M. Varshney. *Evr. Phys. J. B* **85**, 241 (2012).
- [7] P. Ruszala, M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala. *J. Phys. Chem. Solids* **159**, 110274 (2021).
- [8] Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин. *ФТТ* **66**, 5, 649 (2024).
- [9] M. Zhang, X. Wang, A. Rahman, R. Dai, Z. Wang, Z. Zhang. *Phys. Rev. B* **101**, 6, 064106 (2020).
- [10] N. Acharya, S.P. Sanyal. *Solid State Commun.* **266**, 39 (2017).
- [11] J.J. Song, F. Tang, W. Zhou, Y. Fang, H.L. Yu, Z.D. Han, B. Qian, X.F. Jiang, D.H. Wang, Y.W. Du. *J. Mater. Chem. C* **6**, 3026 (2018).
- [12] D.D. Liang, Y.J. Wang, C.Y. Xi, W.L. Zhen, J. Yang, L. Pi, W.K. Zhu, C.J. Zhang. *APL Mater.* **6**, 8, 086105 (2018).
- [13] M. Loyal, B. Biswas, P. Das, S. Saha. *Appl. Phys. Letters* **123**, 4, 042101 (2023).
- [14] K. Upadhyay, V. Bhatia, A.I. Kamalasanan Pillai, M. Carbrecht, B. Saha. *Appl. Phys. Lett.* **118**, 13, 132103 (2021).
- [15] E.J.R. Plaza, C.S. Alves, A.A. Coehlo, S. Gama, P.J. von Ranke. *JMMM* **272–276**, 3, 2373 (2004).
- [16] R. Pittini, J. Schoenes, P. Wachter. *Phys. Rev. B* **55**, 12, 7524 (1997).
- [17] I. Shiotani, J. Hayashi, K. Yamanashi, N. Ishimatsu, O. Shimomura, T. Kikegawa. *Phys. Rev. B* **64**, 13, 132101 (2001).
- [18] D.C. Gupta, I.H. Bhat. *J. Mol. Model.* **19**, 5343 (2013).
- [19] S.S. Chouhan, G. Pagare, P. Soni, S.P. Sanyal. *AIP Conf. Proc.* **1349**, 1, 97 (2011).
- [20] M. Ameri, F. Bennar, S. Amel, I. Ameri, Y. Al-Douri, D. Varshney. *Phase Trans.* **89**, 12, 1236 (2016).
- [21] S.H. Mir, P.C. Jha, M.S. Islam, A. Banerjee, W. Luo, S.D. Dabhi, P.K. Jha, R. Ahuja. *Sci. Rep.* **6**, 29309 (2016).
- [22] B.D. Sahoo, D. Mukherjee, K.D. Joshi, T.C. Kaushik. *Comput. Condens. Matter* **22**, e00449 (2020).

- [23] G. Pagare, S.S. Chouhan, P. Soni, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan. *Comput. Mater. Sci.* **50**, 2, 538 (2010).
- [24] M. Kakihana, K. Nishimura, T. Takeuchi, Y. Haga, H. Harima, M. Hedo, T. Nakama, Y. Onuki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 044712 (2019).
- [25] O. Pavlosiuk, M. Kleinert, P. Swatek, D. Kaczorowski, P. Wiśniewski. *Sci. Rep.* **7**, 1, 2822 (2017).
- [26] O. Pavlosiuk, P. Swatek, D. Kaczorowski, P. Wiśniewski. *Phys. Rev. B* **97**, 23, 235132 (2018).
- [27] H. Gu, F. Tang, Y.-R. Ruan, J.-M. Zhang, R.-J. Tang, W. Zhao, R. Zhao, L. Zhang, Z.-D. Han, B. Qian, X.-F. Jiang, Y. Fang. *Phys. Rev. Mater.* **4**, 12, 124204 (2020).
- [28] U. Dey. *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 20, 205501 (2018).
- [29] S. Khalid, A. Sharan. *Phys. Rev. B* **101**, 12, 125105 (2020).
- [30] M. Narimani, S. Yalameha, Z. Nourbakhsh. *J. Alloys Compd.* **768**, 433 (2018).
- [31] M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, S.E. Bell, R.R. Bell, R.W. Alexander, Jr., C.A. Ward. *Appl. Optics* **22**, 7, 1099 (1983).
- [32] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min. *Opt. Mater.* **129**, 112466 (2022).
- [33] Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, S.T. Baidak, A.V. Lukoyanov. *Solid State Sci.* **136**, 107085 (2023).
- [34] И.А. Некрасов, Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин, В.И. Анисимов. *ФММ* **97**, 2, 13 (2004).
- [35] М.М. Носков. Оптические и магнетооптические свойства металлов. УНЦ АН СССР. Свердловск (1983). 220 с.

Редактор В.В. Емцев