

Влияние примеси алюминия на электронную структуру и оптические свойства интерметаллида TbNi₅

© Ю.В. Князев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹, А.Г. Кучин¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2012 г.)

Проведены расчеты электронной структуры интерметаллических соединений TbNi_{5-x}Al_x ($x = 0, 1, 2$) в приближении локальной электронной плотности с поправкой на сильные электронные корреляции в $4f$ -оболочке ионов гадолиния. Спектральные свойства данных соединений исследованы эллипсоидальным методом в интервале длин волн $0.22\text{--}16\ \mu\text{m}$. Частотные зависимости оптической проводимости в области межзонного поглощения света интерпретированы на основе результатов расчетов плотностей электронных состояний. Определены релаксационные и плазменные частоты электронов проводимости.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 10-02-00546а, МК 3376.2011.2, АВПЦ „Развитие научного потенциала высшей школы“.

1. Введение

Интерметаллические соединения типа RNi₅ (R — редкоземельный элемент), отличающиеся большим разнообразием магнитных структур и электронных свойств, активно исследуются теоретически и экспериментально. Интерес к изучению данных интерметаллидов вызван также перспективами их практического использования, связанными с уникальной способностью реверсивно взаимодействовать с атомарным водородом. Специфичность физических свойств таких сплавов во многом определена тем, что внешние $5d$ -электроны редкоземельных атомов заполняют $3d$ -зону никеля, вследствие чего вклад атомов Ni в спонтанный магнитный момент незначителен. Существование магнитного порядка в RNi₅ связано с косвенным обменным взаимодействием между $4f$ -электронами через электроны зоны проводимости. В соединении TbNi₅ температура ферромагнитного упорядочения T_C близка к 25 К [1].

Установлено, что замещение никеля атомами металлов других групп, происходящее при сохранении стехиометрии, существенно влияет на многие физические свойства данных интерметаллидов. Так, например, для системы псевдобинарных сплавов TbNi_{5-x}Al_x, обладающих структурой исходного соединения, обнаружены немонотонные концентрационные зависимости магнитных [1,2], электронных [2,3], кристаллических [1,4] и термодинамических [4] характеристик. Рост числа атомов замещения приводит к уменьшению спонтанного магнитного момента, восприимчивости и снижению температуры Кюри T_C [1]. Характерно, что допирование бинарного TbNi₅ атомами алюминия существенно улучшает его электрохимические характеристики, а элементарная ячейка этого соединения при $x = 1$ способна принять до 4 атомов водорода [4]. Ряд исследований [5–8]

указывает на прямую корреляцию между аномальным поведением различных физических параметров соединений RNi₅ и эволюцией их электронной структуры с ростом числа замещающих атомов алюминия.

Комплексное изучение энергетической структуры и спектральных свойств соединений данного типа дает возможность получить дополнительную информацию об особенностях различных характеристик и их изменении в зависимости от концентрации замещающего элемента. В настоящей работе для изучения электронных свойств системы TbNi_{5-x}Al_x ($x = 0, 1, 2$) используются LSDA + U расчеты зонного спектра и эксперименты по исследованию частотных зависимостей оптического поглощения. Основные структурные особенности дисперсионных кривых оптической проводимости интерпретируются на основе вычисленной электронной плотности состояний. Расчеты и эксперимент позволяют количественно оценить ряд параметров зонного спектра соединений и их модификацию с изменением числа замещающих атомов алюминия. Ранее для данного семейства сплавов методом рентгеновской фотоэмиссии была исследована структура заполненных энергетических зон при значениях $x = 0\text{--}3$ [3]. Обнаружено, что главными особенностями фотоэмиссионных спектров, связанными с ростом примеси Al, являются сдвиг и уширение $3d$ -зон Ni, локализованных вблизи уровня Ферми E_F . Расчеты энергетической структуры, выполненные для бинарного сплава TbNi₅ [2,3], показали, что основной вклад в плотность электронных состояний при энергии $E_F \pm 8\ \text{eV}$ обусловлен Tb $4f$ - и Ni $3d$ -зонами.

2. Расчет электронной структуры

Соединения TbNi_{5-x}Al_x ($x = 0, 1, 2$) кристаллизуются в гексагональной структуре типа CaCu₅ (простран-

ственная группа $P6/mmm$) с шестью атомами в элементарной ячейке. Их структурные параметры представлены в [1]. Два неэквивалентных типа атомов никеля занимают различающиеся по симметрии позиции Ni1 ($2c$) ($1/3, 2/3, 0$) и Ni2 ($3g$) ($1/2, 0, 1/2$), атомы тербия локализованы в кристаллографических позициях ($1a$) ($0, 0, 0$). Самосогласованные расчеты электронной структуры данных интерметаллидов выполнены в приближении локальной электронной спиновой плотности с учетом сильных электрон-электронных взаимодействий между $4f$ -электронами атомов Gd (метод LSDA + U [9]). Расчеты выполнены в пакете программ TB-LMTO ASA [10] на основе метода линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер. Использовалась сетка k -точек в обратном пространстве с полным числом $12 \times 12 \times 12 = 1728$. В орбитальный базис были включены МТ-орбитали, соответствующие $6s$ -, $6p$ -, $5d$ - и $4f$ -состояниям Tb, а также состояниям $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -Ni. Радиус атомной сферы Tb составлял 3.63 а.е., для Ni1 ($2c$) и Ni2 ($3g$) — 2.56 и 2.57 а.е. соответственно. Параметры прямого и обменного кулоновских взаимодействий для $4f$ -оболочки Tb составили $U = 3.4$ eV и $J = 0.7$ eV. В данном расчете электронной структуры моделировалось ферромагнитное упорядочение локальных магнитных моментов на всех узлах решетки. Для учета атомов алюминия для каждого значения $x = 1, 2$ были рассмотрены все возможные в элементарной ячейке конфигурации замещения атомов никеля атомами алюминия и усреднены по самосогласованным плотностям электронных состояний. Значения магнитных моментов на ионах Tb во всех сплавах составляет $5.8 \mu_B$, на ионах Ni — менее $0.2 \mu_B$.

На рис. 1 представлены полные плотности электронных состояний $N(E)$ соединений $TbNi_{5-x}Cu_x$ ($x = 0, 1, 2$), рассчитанные для двух противоположных направлений спина (\uparrow) и (\downarrow). Здесь же показано распределение парциальных плотностей для $4f$ - и $5d$ -зон атомов Tb. Общей особенностью этих зависимостей является то, что наиболее высокие значения $N(E)$ локализованы в заполненной части валентной зоны. Для бинарного интерметаллида $TbNi_5$ система максимумов, формируемых преимущественно Ni $3d$ -состояниями, расположена в интервале $0-4$ eV ниже E_F , что качественно согласуется с расчетами [2,3]. Во всех зависимостях $N(E)$ интенсивные узкие пики в \uparrow -системе, локализованные в интервале $4.5-7$ eV ниже E_F , образованы $4f_{\uparrow}$ -состояниями атомов Gd. Такие же мощные максимумы, формируемые $4f_{\downarrow}$ -зонами, расположены в пределах $0.5-1.3$ eV выше E_F . В заполненной части валентной зоны $3d$ -состояния Ni доминируют вплоть до энергии ~ 4.5 eV и характеризуются многопиковой структурой, почти идентичной для двух спиновых направлений. Общая ширина и интенсивность этих структур заметно уменьшается с ростом содержания алюминия в сплаве, а сами $3d$ -зоны при этом смещаются в низкоэнергетическую сторону. При такой трансформации плотности состояний характер локализации E_F в системе сплавов существенно меняется. Если в бинарном соединении $TbNi_5$ уровень

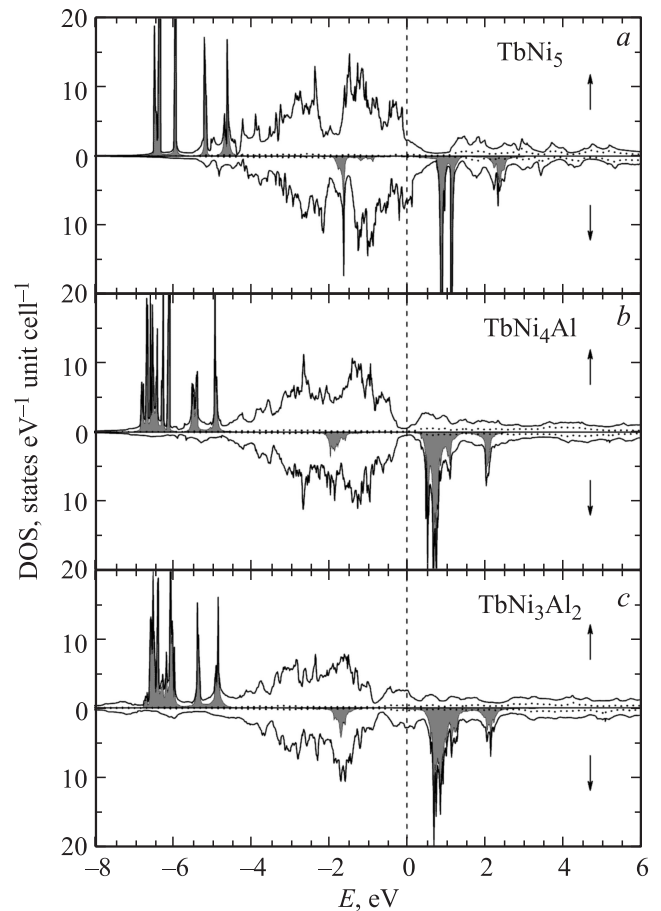


Рис. 1. Полные (сплошная кривая) и парциальные ($4f$ -состояния Tb — затемненные области, $5d$ -состояния Tb — пунктирная кривая) плотности электронных состояний соединений $TbNi_5$ (a), $TbNi_4Al$ (b) и $TbNi_3Al_2$ (c). Уровень Ферми соответствует нулю на энергетической шкале.

Ферми расположен на высокоэнергетическом склоне максимума, связанного с $3d$ -зоной, то в процессе замещения никеля атомами алюминия E_F сначала попадает в минимум ($TbNi_4Al$), а затем локализуется в области повышенных значений $N(E)$ ($TbNi_3Al_2$). Структурные особенности $N(E)$ выше E_F , не связанные с $4f$ -зонами, носят менее выраженный характер и образованы аддитивным вкладом энергетических $3d$ -полос Ni и $5d$ -полос Tb. Расчет также показал, что $3p$ -зоны Al вносят малый вклад в плотность состояний. Этот вклад имеет почти бесструктурный вид и почти равномерно распределен во всем исследуемом диапазоне энергий.

Плотности электронных состояний, представленные на рис. 1, находятся в хорошем соответствии с фотоэмиссионными спектрами данных соединений [3]. Локализация и протяженность главных структурных особенностей этих спектров — максимумов, формируемых $4f$ -зонами Tb и $3d$ -зонами Ni, — близки к значениям, полученным в данной работе. Кроме того, в расчете отражена тенденция сдвига $3d$ -зоны Ni в низкоэнергетическую сторону при увеличении содержания атомов алюминия.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Способ получения образцов TbNi_{5-x}Al_x ($x = 0, 1, 2$), их аттестация и магнитные свойства приведены в работе [1]. Оптические свойства соединений исследованы при комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22\text{--}16\ \mu\text{m}$ ($0.078\text{--}5.64\ \text{eV}$). Фундаментальные спектральные параметры — показатель преломления $n(\lambda)$ и коэффициент поглощения $k(\lambda)$ измерены эллипсометрическим методом с вращающимся анализатором при углах падения света $70^\circ\text{--}80^\circ$ с погрешностью 2–4%. Зеркальные поверхности образцов были приготовлены механическим полированием на мелкодисперсных алмазных пастах. По значениям n и k рассчитана оптическая проводимость $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ (ω — частота световой волны) — параметр, характеризующий интенсивность и частотную зависимость оптического отклика отражающей среды.

Экспериментальные спектры оптической проводимости исследуемых соединений представлены на рис. 2. Характерные особенности данных спектров типичны для металлоподобных сред и определяются двумя типами поглощения света — межзонным и внутризонным. В низкоэнергетическом диапазоне резкий рост $\sigma(\omega)$ связан с друдевским механизмом взаимодействия электромагнитных волн с электронами проводимости ($\sigma \sim \omega^2$). С ростом частоты света характер частотной зависимости оптической проводимости указывает на преобладающую роль межзонных электронных переходов. При энергиях выше $\sim 0.7\ \text{eV}$ в дисперсии $\sigma(\omega)$ всех соединений появляется широкая полоса квантового поглощения, структура которой варьируется в зависимости от содержания примеси. Существенно изменяется спектральный профиль данной полосы, а ее центр тяжести смещается в высокоэнергетическую сторону. Поскольку наблюдаемая модификация спектров $\sigma(\omega)$ связана с изменением электронной структуры данных соединений, происходящей при замещении никеля атомами алюминия, то представляет интерес сравнить экспериментальные оптические проводимости с рассчитанными из плотностей электронных состояний (рис. 1). Расчет межзонной $\sigma(\omega)$ был сделан в соответствии с методом [11] на основе свертки полных $N(E)$ выше и ниже E_F при условии равной вероятности прямых и не прямых электронных переходов. Результаты расчета представлены в произвольных единицах на рис. 2 совместно с опытными спектрами.

Межзонные оптические проводимости, полученные теоретически из плотностей электронных состояний, как показывает сравнение, воспроизводят главные особенности экспериментальных частотных зависимостей этой функции. Это относится к оценкам низкоэнергетического края электронных переходов, интервала интенсивного поглощения света и расположению основных максимумов и минимумов в спектрах $\sigma(\omega)$. При этом необходимо учитывать, что подобное сравнение носит преимущественно качественный характер, поскольку в расчете

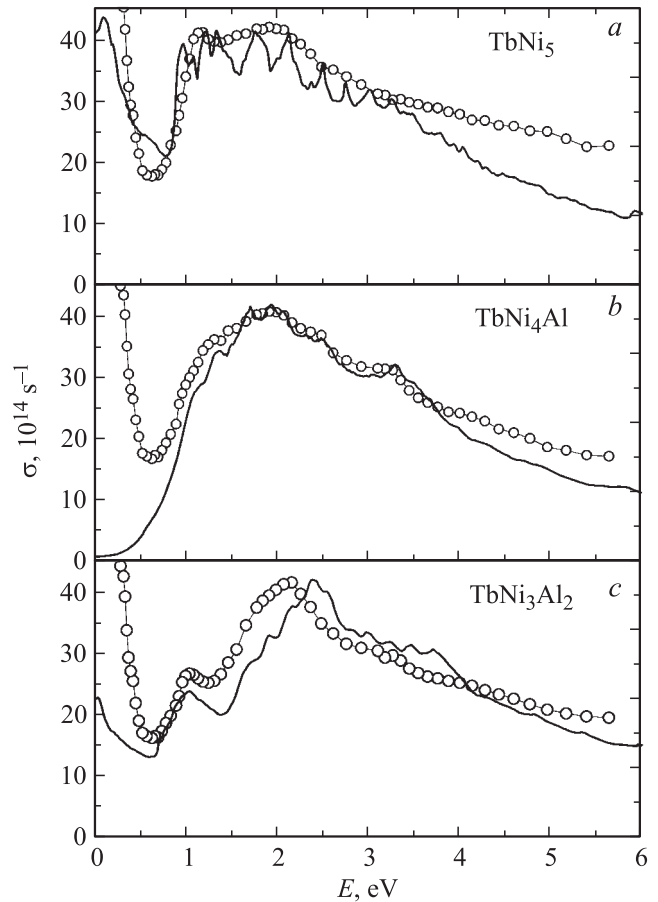


Рис. 2. Дисперсия оптической проводимости соединений TbNi_{5-x}Al_x ($x = 0$ (a), 1 (b), 2 (c)). Кружки — эксперимент, сплошные кривые — расчет (в произвольных единицах).

не учитывались такие параметры, как время жизни возбужденного состояния и матричные элементы межзонных переходов, определяющие их вероятность. Это обстоятельство приводит к тому, что в деталях тонкой структуры теоретической и экспериментальной зависимостей не наблюдается полного соответствия, и рассчитанные значения оптической проводимости при низких энергиях могут оказаться завышенными. Наиболее существенно это расхождение проявилось в случае TbNi₅, где многочисленные пики на кривой $\sigma(\omega)$, полученные теоретически, экспериментально не наблюдаются.

В целом, как расчет, так и эксперимент показали, что структура спектра межзонной оптической проводимости существенно меняется в зависимости от концентрации примеси алюминия. В соединениях, легированных алюминием, профиль рассчитанной полосы поглощения имеет более сглаженный вид, чем бинарном TbNi₅, а основные максимумы сдвинулись в высокочастотном направлении. Природа формирования данных максимумов, согласно расчетам плотностей состояний, связана с электронными переходами между 3d-зонами Ni ниже E_F и гибридами 4f-зон Tb и 3d-зон Ni выше E_F . Ввиду того что плотности электронных 3p-состояний Al малы и „размазаны“ в широкой области

энергий, структурные особенности, связанные с ними, на кривых межзонной $\sigma(\omega)$ не идентифицированы. Заметим, что такой характер распределения примесных зон алюминия лежит в основе существенного отличия представленных здесь оптических спектров от тех, что ранее были получены для соединений $RNi_{5-x}Cu_x$ [12,13]. В последних, по мере замещения Ni атомами Cu, наблюдается более значительная перестройка спектра $\sigma(\omega)$ — появляется новая интенсивная полоса поглощения вблизи 4 eV, ассоциируемая с межзонами переходами с участием электронных $3d$ -состояний Cu.

По численным значениям оптических постоянных, измеренных в инфракрасной области спектра 9–16 μm , где влияние межзонных переходов на оптический отклик минимально (друдевский диапазон), были определены релаксационные γ и плазменные ω_p частоты электронов проводимости. Частота релаксации $\gamma = 1/\tau$ (τ — время релаксации), интегрально учитывающая все виды рассеяния электронов при их возбуждении электромагнитной волной, проявляет тенденцию небольшого роста с увеличением содержания атомов алюминия и принимает значения: $2.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (TbNi_5), $2.4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (TbNi_4Al) и $2.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (TbNi_3Al_2). Рассчитанные величины квадрата плазменной частоты ω_p^2 — параметра, пропорционального плотности состояний на уровне Ферми [14], — следующие: $34 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ (TbNi_5), $21 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ (TbNi_4Al) и $31 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ (TbNi_3Al_2). Обращает внимание, что величина ω_p^2 для сплава с $x = 1$ существенно меньше значений, полученных для двух других соединений, что соответствует характеру изменения $N(E_F)$ (рис. 1), предсказанному зонным расчетом.

4. Заключение

Исследована эволюция электронной структуры и оптических свойств соединений $\text{TbNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$), происходящая при замещении никеля атомами алюминия. Представлены энергетические зависимости электронной плотности состояний, рассчитанные методом $\text{LSDA} + \text{U}$ с учетом сильных взаимодействий в $4f$ -оболочке ионов тербия. Определена природа электронных состояний, формирующих спектры поглощения в энергетическом интервале $\pm 6 \text{ eV}$. На основе полученных кривых $N(E)$ вычислены межзональные оптические проводимости, спектральное поведение которых сравнивается с соответствующими экспериментальными зависимостями. Показано, что характер частотной дисперсии опытных $\sigma(\omega)$ удовлетворительно объясняется в рамках проведенного расчета плотностей состояний. Главные структурные особенности межзонного поглощения исследуемых соединений формируются электронными переходами в системе $3d$ -зон никеля в обеих спиновых системах, а также переходами между $3d$ -зонами Ni и $4f$ -зонами Tb в \downarrow -системе электронных полос. Из оптических данных в инфракрасной области спектра определены релаксационные и плазменные частоты электронов проводимости.

Список литературы

- [1] A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, V.I. Khrabrov, N.I. Kourov, G.M. Makarova, Ye.V. Belozerov, T.P. Lapina, Yu.A. Kulikov. *J. Magn. Magn. Mater.* **238**, 29 (2002).
- [2] E. Burzo. *Romanian Rep. Phys.* **59**, 337 (2007).
- [3] E. Burzo, A. Takács, M. Neumann, L. Chioncel. *Phys. Status Solidi C* **1**, 3343 (2004).
- [4] Z. Blažina, B. Šorgić, A. Drašner. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 3099 (1997).
- [5] R.J. Zhang, Y.M. Wang, M.Q. Lu, D.S. Xu, K. Yang. *Acta Mater.* **53**, 3445 (2005).
- [6] E. Burzo, S.G. Chiuzbăian, M. Neumann, M. Valeanu, L. Chioncel, I. Creanga. *J. Appl. Phys.* **92**, 7362 (2002).
- [7] T. Toliński, A. Kowalczyk, G. Chelkowska, M. Pugaczowa-Michalska, B. Andrzejewski, V. Ivanov, A. Szewczyk, M. Gutowska. *Phys. Rev. B* **70**, 064413 (2004).
- [8] E. Burzo, S.G. Chiuzbăian, M. Neumann, L. Chioncel. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 8057 (2002).
- [9] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [10] O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [11] C.N. Berglund, W.E. Spicer. *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).
- [12] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. *J. Alloys Comp.* **509**, 5238 (2011).
- [13] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. *Phys. Status Solidi B* **249**, 824 (2012).
- [14] М.И. Каганов, В.В. Слезов. *ЖЭТФ* **32**, 1496 (1957).