

01,09

Оптическая спектроскопия и электронная структура соединения Er_5Ge_3

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

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 марта 2014 г.)

Представлены результаты исследований оптических свойств и электронной структуры соединения Er_5Ge_3 . В интервале длин волн $0.22\text{--}15\mu\text{m}$ ($0.083\text{--}5.64\text{ eV}$) измерены оптические постоянные, определены спектральные и электронные характеристики. Проведены спин-поляризованные расчеты зонного спектра в приближении локальной электронной спиновой плотности с поправкой на сильные корреляции в $4f$ -оболочке редкоземельного атома (метод $\text{LSDA} + U$). Основные особенности экспериментальной дисперсионной зависимости оптической проводимости в области квантового поглощения света интерпретированы на основе результатов расчета плотности электронных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-00256 и фонда „Династия“.

1. Введение

Бинарные соединения семейства R_5M_3 (R — редкоземельный металл, M — p -элемент) характеризуются большим разнообразием магнитных и электронных свойств, проявляющих аномальное поведение вблизи температур фазовых переходов. Данные интерметаллиды имеют гексагональную структуру, в которой редкоземельные атомы занимают в кристаллической решетке две неэквивалентные позиции, формирующие различные R -подрешетки. Благодаря этому обстоятельству внутренние магнитные взаимодействия в соединениях такого типа являются анизотропными, что способствует образованию неколлинеарных магнитных структур, а также сложному поведению температурных зависимостей магнитных и транспортных свойств [1–7]. Особенности изменения физических характеристик под влиянием внешних воздействий (температуры, магнитного поля, давления) указывают на сильную взаимосвязь структурных, зарядовых и спиновых степеней свободы. В ряде сплавов (Nb_5Ge_3 , Gd_5Ge_3 , Er_5Si_3) обнаружен гистерезис в температурных зависимостях намагниченности и электросопротивления, а характер низкотемпературного поведения магнетосопротивления указывает на существование метамагнитного перехода из антиферро- в ферромагнитное состояние [8–12]. Для некоторых соединений $R_5\text{Ge}_3$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) были проведены зонные расчеты, в которых определена природа электронных состояний вблизи уровня Ферми, а также рассчитаны атомные магнитные моменты [13]. Важная роль $4f$ -электронов в структуре энергетического спектра и формировании оптических свойств Nd_5Ge_3 показана в работе [14].

Настоящая работа посвящена изучению электронных свойств одного из представителей указанных выше со-

единений — интерметаллида Er_5Ge_3 , обладающего синусоидальным антиферромагнитным упорядочением ниже температуры $T_N \approx 32\text{ K}$ [15,16]. Насколько нам известно, литературных данных о физических характеристиках данного сплава нет. Мы исследуем электронное строение Er_5Ge_3 комплексным методом, сочетающим расчет зонной структуры с экспериментальными измерениями оптических свойств в широком диапазоне длин волн. На основе вычисленной плотности электронных состояний интерпретируются главные особенности частотной зависимости оптической проводимости.

2. Расчет электронной структуры

Соединение Er_5Ge_3 кристаллизуется в гексагональной структуре типа Mn_5Si_3 (пространственная группа $P6_3/mcm$). Атомы Er в элементарной ячейке занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции: $\text{Er1} — 4d (1/3, 2/3, 0)$ и $\text{Er2} — 6g (x_{\text{Er}}, 0, 1/4)$; атомы Ge располагаются в позициях $6g (x_{\text{Ge}}, 0, 1/2)$.

Исследование электронной структуры данного соединения проведено в рамках *ab initio* подхода. Расчет проводился при помощи самосогласованного метода $\text{LSDA} + U$ [17] в пакете программ TB-LMTO-ASA [18] на основе метода линейаризованных маффин-тин (MT) орбиталей в приближении атомных сфер. При этом учитывалось сильное кулоновское взаимодействие электронов в $4f$ -оболочке Er . Численные величины параметров прямого кулоновского $U = 6.5\text{ eV}$ и обменного $J = 0.7\text{ eV}$ взаимодействий для ионов Er взяты из работы [19]. Для интегрирования в обратном пространстве применялся метод тетраэдров для сетки k -точек с полным числом 512. В орбитальный базис были включены MT-орбитали, соответствующие $6s$ -, $6p$ -, $5d$ -

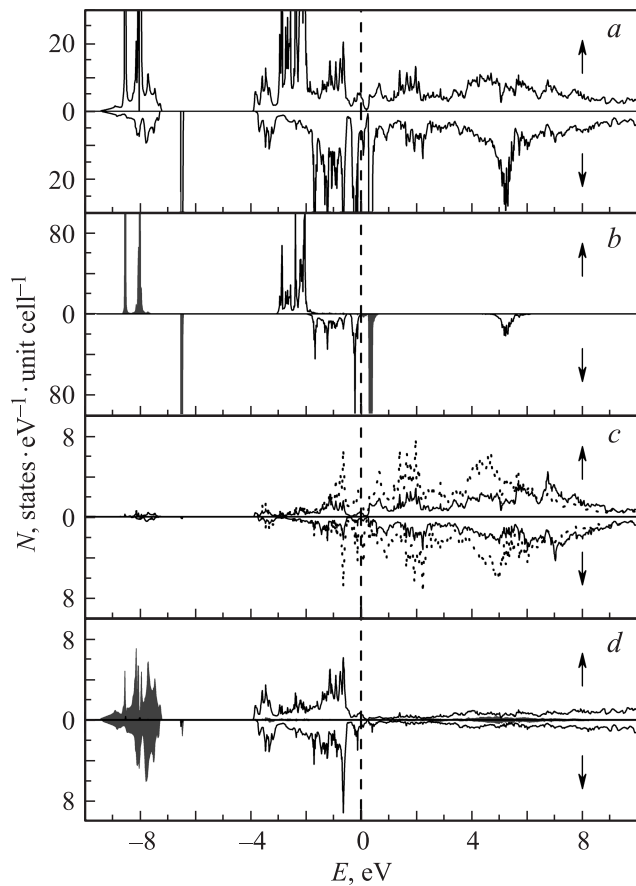


Рис. 1. Плотности электронных состояний соединения Er_5Ge_3 . Полная (a) и парциальные плотности для Er1 4f- (сплошная линия) и Er2 4f-состояний (затемненные области) (b), для Er1 5d- (сплошная линия) и Er2 5d-состояний (пунктирная линия) (c), для Ge 3s- (затемненные области) и Ge 3p-состояний (сплошная линия) (d). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

и 4f-состояниям Er, а также 4s- и 4p-состояниям Ge. В расчетах использовались следующие радиусы МТ-сфер: для Er1(4d) — 3.5 а.у., для Er2(6g) — 3.8 а.у., для Ge — 2.7 а.у. Моделировалось ферромагнитное упорядочение локальных магнитных моментов для двух типов ионов Er, спин-орбитальное взаимодействие в расчете не учитывалось. Полученное значение магнитного момента на ионах эрбия близко к $3 \mu_B$.

Полная плотность электронных состояний $N(E)$ соединения Er_5Ge_3 , рассчитанная для двух направлений спина (\uparrow) и (\downarrow), представлена на рис. 1. Здесь же показано распределение парциальных плотностей для 4f- и 5d-электронов Er, а также для 3s- и 3p-электронов атомов Ge. Существенные различия в профилях многопиковой структуры $N(E)$ для \uparrow - и \downarrow -энергетических полос обусловлены асимметричной локализацией 4f-зон, которые представлены в различных спиновых проекциях как в виде отдельных интенсивных пиков, так и в виде систем, состоящих из острых максимумов (рис. 1, b). Выше энергии Ферми E_F структура $N(E)$ определяется

в основном d-зоной атомов Er (рис. 1, c), а в интервале 0–4 eV ниже E_F — суперпозицией вкладов от d-f-электронных состояний Er и s-p-состояний Ge. Многопиковые структурные особенности, связанные с d-зоной Er и s-p-зоной Ge, по форме почти идентичны для двух спиновых направлений и проявляются во всем диапазоне энергий от -4 до 10 eV. Отметим, что вклад от s-p-состояний Ge в плотность состояний выше E_F мал и возрастает с увеличением энергии.

3. Результаты и обсуждение

Исследуемый образец Er_5Ge_3 был синтезирован по способу, описанному в работе [20]. Магнитная структура данного образца ранее была изучена методом упругого рассеяния нейтронов [15]. Однофазность гексагональной структуры Mn_5Si_3 -типа подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Параметры кристаллической решетки, которые использовались при расчете электронной структуры, составили $a = 8.390 \text{ \AA}$, $c = 6.279 \text{ \AA}$, что близко к значениям, полученным в работе [16].

Оптические свойства соединения исследовались при комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22 - 15 \mu\text{m}$ (0.083–5.64 eV). Эллипсометрическим методом при углах отражения света от зеркального образца в пределах $70 - 80^\circ$ измерялись оптические постоянные: показатели преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты поглощения $k(\lambda)$, дисперсия которых представлена на рис. 2. Почти во всем спектральном диапазоне, за исключением коротковолнового интервала $\lambda \leq 1.5 \mu\text{m}$, численные значения этих параметров монотонно растут. Кроме того, для них выполняется соотношение $k > n$, как правило типичное для сред с металлическим типом проводимости. Такой характер частотной зависимости

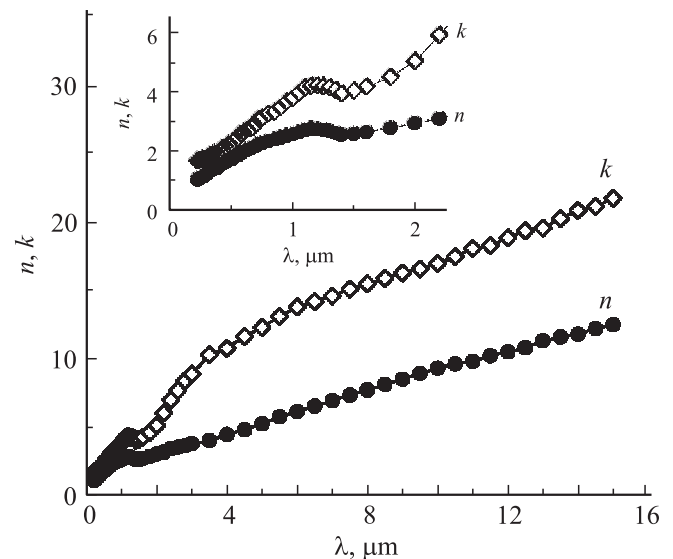


Рис. 2. Зависимость показателя преломления n и коэффициента поглощения k соединения Er_5Ge_3 от длины волны падающего света. На вставке показан коротковолновый диапазон.

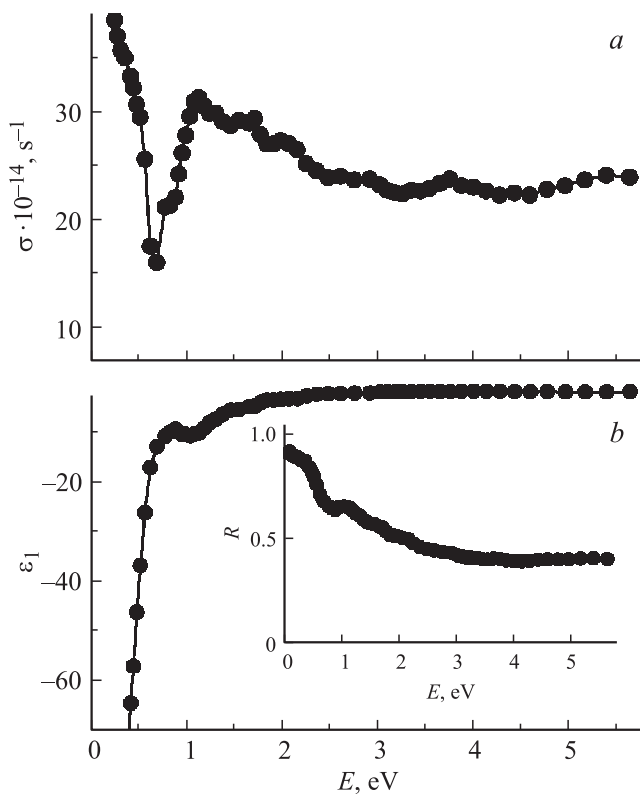


Рис. 3. Энергетическая зависимость оптической проводимости σ (a) и действительной части диэлектрической проницаемости ϵ_1 (b) соединения Er_5Ge_3 . На вставке показана отражательная способность R .

оптических постоянных приводит к тому, что при всех длинах волн действительная часть диэлектрической проницаемости является отрицательной, а отражательная способность возрастает с убыванием энергии световой волны.

На рис. 3 представлена дисперсия оптической проводимости $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ (ω — частота света) соединения Er_5Ge_3 — наиболее чувствительного спектрального параметра, характеризующего частотную зависимость и интенсивность оптического отклика среды. В структуре экспериментального спектра $\sigma(\omega)$ отчетливо проявляются два интервала, соответствующие различным типам возбуждения электронов под действием световой волны: внутризонному и межзонному. В низкоэнергетическом (инфракрасном) диапазоне резкий рост оптической проводимости определяется друдевским механизмом взаимодействия электромагнитных волн со свободными электронами ($\sigma \sim \omega^{-2}$). С увеличением частоты света (видимый и ультрафиолетовый интервалы) начинает доминировать механизм межзонного квантового поглощения, вследствие чего монотонный спад $\sigma(\omega)$ сменяется сначала подъемом вблизи 0.7 eV, а затем группой максимумов и минимумов. Три наиболее интенсивных пика межзонного поглощения света локализованы при энергиях 1.2, 1.7 и 2 eV. На фоне некоторого снижения оптической проводимости с ростом энергии падающего

света проявились еще два широких максимума: при 2.9 и 3.7 eV. Следует отметить также наличие „наплыва“ на друдевском подъеме вблизи 0.5 eV. Указанные неоднородности на кривой $\sigma(\omega)$ формируются межзонными переходами между электронными состояниями, расположенными выше и ниже E_F , и отражают реальное строение энергетического спектра данного соединения.

Для понимания природы структурных особенностей межзонной оптической проводимости σ_{ib} , которая получена вычитанием друдевского вклада из экспериментального спектра ($\sigma_{ib}(\omega) = \sigma(\omega) - \sigma_D(\omega)$), представляет интерес сравнить ее дисперсионную зависимость с соответствующей теоретической кривой, рассчитанной на основе плотности электронных состояний $N(E)$. Известно, что общая картина оптического межзонного поглощения в ферро- и антиферромагнетиках представляет собой суперпозицию вкладов от электронных возбуждений в обеих спиновых подсистемах. С каждым из этих вкладов связана своя структура спектра $\sigma_{ib}(\omega)$, формируемая квантовыми переходами между энергетическими зонами данной подсистемы. Расчет межзонных оптических проводимостей, отвечающих различным спиновым направлениям, был выполнен в соответствии с методом [21] на основе сверток полных плотностей электронных состояний $N_{\uparrow}(E)$ и $N_{\downarrow}(E)$ ниже и выше E_F при условии равной вероятности всех типов электронных переходов. Суммарная рассчитанная зависимость $\sigma_{ib}(\omega) = \sigma_{\uparrow}(\omega) + \sigma_{\downarrow}(\omega)$, а также вклады от обеих спиновых подсистем представлены на рис. 4. Обращает на себя внимание существенно различный характер поведения теоретических кривых $\sigma_{\uparrow}(\omega)$ и $\sigma_{\downarrow}(\omega)$ при энергиях ниже 2.7 eV, предсказывающий, что в этом диапазоне доминирующий вклад в интегральную оптическую проводимость вносят электроны \downarrow -подсистемы.

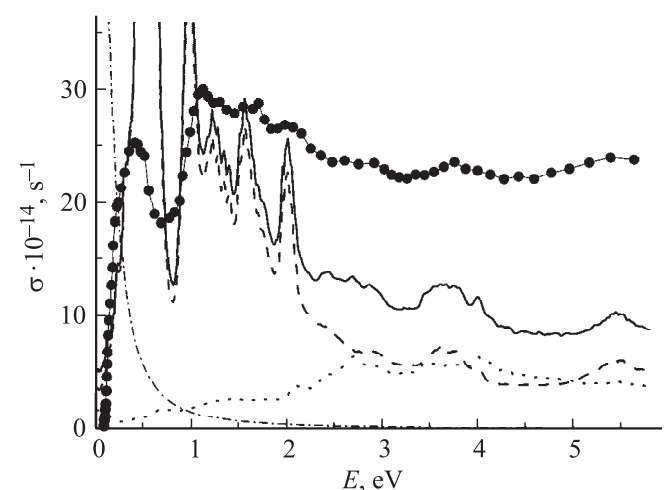


Рис. 4. Спектры межзонной оптической проводимости соединения Er_5Ge_3 . Точки — эксперимент. Сплошная кривая — расчет исходя из полной плотности состояний, пунктирная и штриховая линии — парциальные вклады межзонных переходов от \uparrow - и \downarrow -электронных подсистем соответственно, штрихпунктир — друдевский вклад.

В частотной зависимости межзонной оптической проводимости, полученной после вычитания друдевского поглощения, проявилась интенсивная абсорбционная полоса с максимумом вблизи 0.4 eV. Анализ структуры парциальных вкладов в рассчитанную $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ позволяет объяснить природу данного максимума, так же как и трех других пиков в диапазоне энергий $E < 2$ eV, прямыми квантовыми $d, f \rightarrow f$ -переходами в \downarrow -спиновой подзоне. Локализация этих особенностей в экспериментальном спектре в целом соответствует их положению на теоретической зависимости $\sigma_{\downarrow}(\omega)$. В данном интервале частот, согласно расчету, вклад в $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ от квантовых возбуждений в системе зон с \uparrow -направлением спина минимален. В свою очередь широкие максимумы межзонной проводимости вблизи 2.9 и 3.7 eV связаны с суперпозицией сопоставимых по величине вкладов от электронных переходов в обеих системах спин-поляризованных зон. Таким образом, главные структурные особенности частотной зависимости $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ формируются с участием $4f$ -электронов атомов Er. В интервале энергий до 2 eV максимумы отличаются высокой амплитудой и резким спектральным профилем, что соответствует локализованному характеру f -состояний в энергетических зонах соединения Er_5Ge_3 . При увеличении энергии фотона наблюдаемые в оптическом спектре максимумы более широкие благодаря тому, что конечными состояниями в процессе квантовых возбуждений являются протяженные d -зоны Er. В целом следует отметить существенно более гладкий характер экспериментальной частотной зависимости межзонной оптической проводимости по сравнению с расчетной. К сглаживанию экспериментального спектра $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ могут привести как эффекты наложения парциальных вкладов от большого числа электронных переходов с разными вероятностями и временами жизни возбужденного состояния, так и факторы, связанные с приготовлением отражающей поверхности образца. Тем не менее сравнение показывает, что характер дисперсии теоретической кривой $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ качественно довольно хорошо воспроизводит основные структурные особенности экспериментального спектра межзонной оптической проводимости.

По измеренным значениям n и k в низкоэнергетическом интервале, где влияние межзонных переходов на оптические свойства минимально, из соотношений Друде были определены кинетические характеристики электронов проводимости: релаксационные γ и плазменные ω_p частоты. Их численные значения стабилизируются в диапазоне длин волн 11–15 μm и составляют $\gamma = 2.2 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$, $\omega_p = 4.5 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$. Друдевский вклад в оптическую проводимость, рассчитанный с учетом данных параметров, показан штрихпунктирной линией на рис. 4.

4. Заключение

Впервые исследованы электронная структура и оптические свойства гексагонального соединения Er_5Ge_3 .

В самосогласованных расчетах методом LSDA + U с учетом сильных корреляций в $4f$ -оболочке ионов Er рассчитаны полные и парциальные спин-поляризованные плотности электронных состояний. Показано, что характер частотной дисперсии экспериментальной межзонной оптической проводимости удовлетворительно описывается кривой оптической проводимости, полученной из плотностей электронных состояний. Локализация и ширина основных структурных особенностей на экспериментальной кривой $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ качественно согласуются с соответствующей теоретической зависимостью. Тонкая структура спектра межзонного поглощения соотнесена с конкретными электронными состояниями в обеих спиновых подсистемах. По значениям оптических постоянных, измеренным в области внутризонного поглощения света, определены плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости.

Список литературы

- [1] T. Tsutaoka, Y. Nishiume, T. Tokunaga. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, E421 (2004).
- [2] B. Maji, K.G. Suresh, A.K. Nigam. *Europhys. Lett.* **91**, 37 007 (2007).
- [3] M. Nagai, A. Tanaka, Y. Haga, T. Tsutaoka. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1775 (2007).
- [4] D.A. Joshi, A. Thamizhavel, S.K. Dhar. *Phys. Rev. B* **79**, 014 425 (2009).
- [5] A.V. Morozkin, O. Isnard, S.A. Granovsky. *Intermetallics* **19**, 871 (2011).
- [6] P. Kushwaha, R. Rawat. *Solid State Commun.* **152**, 1824 (2012).
- [7] R. Nirmala, A.V. Morozkin, A.K. Nigam, J. Lamsal, W.B. Yelon, O. Isnard, S.A. Granovsky, K.K. Bharathi, S. Quezado, S.K. Malik. *J. Appl. Phys.* **109**, 07A 716 (2011).
- [8] T. Tsutaoka, A. Tanaka, Y. Narumi, M. Iwaki, K. Kindo. *Physica B* **405**, 180 (2010).
- [9] Ya. Mudruk, D. Paudyal, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *Phys. Rev. B* **85**, 014 116 (2012).
- [10] B. Maji, K.G. Suresh, A.K. Nigam. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 506 002 (2011).
- [11] M. Doerr, M. Rotter, A. Devishvili, A. Stunault, J.J. Perenboom, T. Tsutaoka, A. Tanaka, Y. Narumi, M. Zschintzsch, M. Loewenhaupt. *J. Phys.: Conf. Ser.* **150**, 042 025 (2009).
- [12] N. Mohapatra, K. Mukherjee, K.K. Iyer, E.V. Sampathkumar. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 496 001 (2011).
- [13] M. Djermouni, M. Belhadj, S. Kacimi, A. Zaoui. *Mod. Phys. Lett.* **25**, 2427 (2011).
- [14] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, B. Maji, K.A. Suresh. *J. Alloys Comp.* **588**, 725 (2014).
- [15] A.B. Вохмянин, Ю.А. Дорофеев. *ФТТ* **45**, 1653 (2003).
- [16] A.V. Morozkin, O. Isnard, P. Henry, P. Manfretti. *J. Magn. Magn. Mater.* **307**, 124 (2006).
- [17] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [18] O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [19] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. *Phys. Status Solidi B* **249**, 824 (2012).
- [20] P. Semitelou, J.K. Yakintos, E. Roudaut. *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 891 (1995).
- [21] C.N. Berglund, W.E. Spicer. *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).