

01,09

## Электронная структура соединения $TbMn_{0.33}Ge_2$ : зонный расчет и оптический эксперимент

© Ю.В. Князев<sup>1</sup>, А.В. Лукоянов<sup>1,2</sup>, Ю.И. Кузьмин<sup>1</sup>, S. Gupta<sup>3</sup>, K.G. Suresh<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Department of Physics, Indian Institute of Technology Bombay,  
Mumbai, India

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2016 г.)

Представлены результаты исследования электронной структуры и оптических свойств соединения  $TbMn_{0.33}Ge_2$ . Выполнены спин-поляризованные расчеты зонного спектра в рамках локальной электронной плотности с поправкой на сильные корреляции в  $4f$ -оболочке редкоземельного иона (метод  $LSDA+U$ ). В широком интервале длин волн эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные соединения, определен ряд спектральных и электронных характеристик. На основе результатов расчета плотности электронных состояний интерпретирована межзонная часть экспериментальной зависимости оптической проводимости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326) при частичной поддержке Индо-Российского совместного проекта INT/RUS/RFBR/P-216 и РФФИ (проекты № 15-52-45009 и 16-52-48012), проекта 15-8-2-4 Комплексной программы РАН. А.В.Л. благодарит за поддержку Правительство РФ (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006) и стипендиальную программу Президента РФ СП-226.2015.2.

### 1. Введение

Исследования трехкомпонентных соединений редкоземельных и переходных  $d$ - и  $p$ -металлов показали, что многие представители этого класса материалов наряду с большим разнообразием электронных и магнитных свойств обладают рядом технически привлекательных характеристик и могут рассматриваться как перспективные для практического применения (см. обзор [1]). К таким материалам относятся интерметаллиды группы  $RTX_2$  ( $R$ ,  $T$ ,  $X$  — соответственно,  $f$ -,  $d$ - и  $p$ -металлы). Их физические свойства, а также типы кристаллических и магнитных структур сильно варьируются в зависимости от элементов, образующих сплав [2–6]. Представителем данной серии является нестехиометрическое соединение  $TbMn_{0.33}Ge_2$  с орторомбической кристаллической структурой типа  $CeNiSi_2$ , характеризующееся интересными магнитными и электронными свойствами [7–10]. Исследования намагниченности, теплоемкости и электросопротивления этого сплава [8,10] свидетельствуют о существовании двух магнитных переходов: антиферромагнитного (АФМ) при температуре  $T_N = 25.3$  К и ферромагнитного (ФМ) при  $T_C = 4.5$  К. Кроме того, при критической температуре  $T_1 = 21.8$  К обнаружен переход, связанный с изменением конфигурации магнитных моментов в АФМ-области. Методом дифракции нейтронов [9] установлено, что ниже температуры Нееля  $T_N$  магнитные моменты, локализованные на атомах  $Tb$  и ориентированные вдоль оси  $c$ , содержат две компоненты:

коллинеарную и синусоидальную, что приводит к сложному характеру магнитного упорядочения. При этом с повышением температуры вплоть до  $T_N$  вклад коллинеарной составляющей падает, а синусоидальной нарастает. Температурное поведение магнитокалорического эффекта в различных по величине полях по разные стороны от  $T_N$  носит инверсный характер [10]. АФМ-переход, как показано в [8], сопровождается значительными изменениями электрических свойств. При низких температурах наблюдается аномальный ход статического сопротивления, объясняемый кондовским рассеянием электронов, а также влиянием остаточного сопротивления, связанного с атомным беспорядком. В результате экспериментальных исследований выявлена существенная взаимозависимость магнитных и транспортных свойств данного материала. С целью изучения электронной структуры  $TbMn_{0.33}Ge_2$  в настоящей работе выполнены теоретические расчеты его энергетического спектра методом  $LSDA+U$  ( $LSDA$  — local spin density approximation), а также проведены исследования оптических свойств в широком интервале длин волн. Результаты эксперимента интерпретируются на основе вычисленной плотности электронных состояний данного соединения.

### 2. Расчет электронной структуры

Кристаллическая структура соединения  $TbMn_{0.33}Ge_2$  является орторомбической типа  $CeNiSi_2$  с пространственной группой симметрии  $Smct$  (63). Параметры

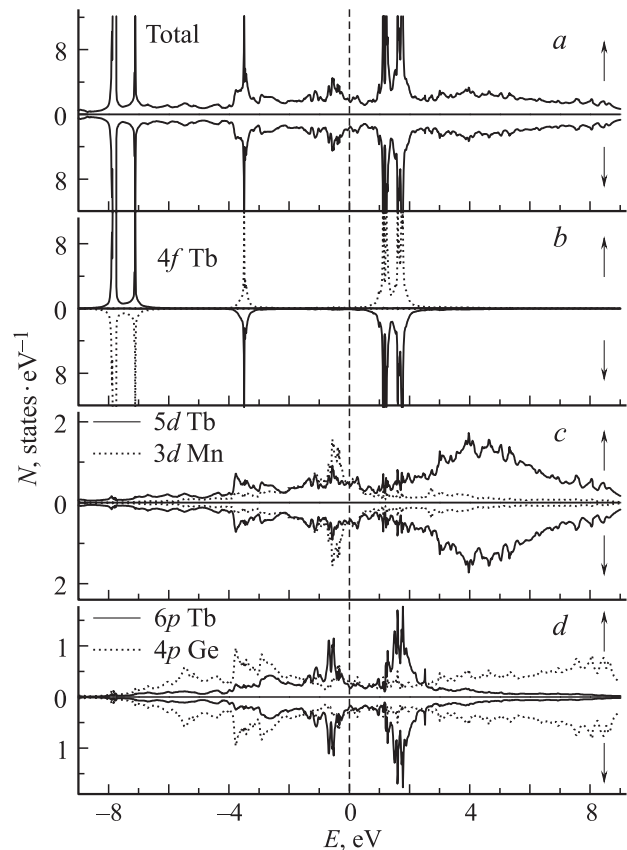
кристаллической решетки определены в работе [10] и составляют  $a = 4.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.93 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.00 \text{ \AA}$ . В данной структуре все атомы в элементарной ячейке располагаются в позициях с точечной группой симметрии  $4c (0, y, 1/4)$ : Tb —  $(0, 0.10, 1/4)$ , Mn —  $(0, 0.31, 1/4)$ , Ge1 —  $(0, 0.45, 1/4)$ , Ge2 —  $(0, 0.746, 1/4)$ . Заполнение позиции марганца составляет 0.33.

Расчеты электронной структуры были выполнены в рамках метода LSDA+ $U$  [11] в пакете программ [12] на основе метода линейаризованных маффин-тин (MT) орбиталей в приближении атомных сфер. В орбитальный базис были включены MT-орбитали, соответствующие  $6s$ -,  $6p$ -,  $5d$ - и  $4f$ -состояниям Tb,  $4s$ -,  $4p$ - и  $3d$ -состояниям Mn, а также  $4s$ -,  $4p$ - и  $4d$ -состояниям Ge. Использовались следующие радиусы MT-сфер: для Tb — 3.9 а.е., для Mn и Ge — 2.4 а.е. В проведенных вычислениях было учтено сильное кулоновское взаимодействие электронов в  $4f$ -оболочке тербия. Для данных электронов величины параметров прямого кулоновского и обменного (хундовского) взаимодействий составляли  $U = 5.7 \text{ eV}$  и  $J = 0.7 \text{ eV}$  соответственно [13,14]. Интегрирование в обратном пространстве производилось по сетке из  $10 \times 10 \times 10$   $k$ -точек. Перечисленные выше параметры расчетов LSDA+ $U$  для  $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$  аналогичны соответствующим параметрам для  $\text{TbNiGe}_2$  [13] — соединения с такой же кристаллической структурой. Для учета частичного заполнения позиции марганца рассчитанные парциальные плотности состояний иона марганца нормировались в соответствии с экспериментальной концентрацией.

В расчетах моделировались АФМ- и ФМ-упорядочения магнитных моментов ионов Tb в рамках элементарной ячейки, поскольку данные типы упорядочения обнаружены при экспериментальных магнитных измерениях [10]. Антиферромагнитное решение по результатам расчетов оказалось ниже по полной энергии, чем ферромагнитное, на небольшую величину 9 meV, что отвечает невысоким температурам магнитных переходов. Полученные величины спиновой поляризации  $4f$ -состояний тербия соответствуют спиновому магнитному моменту  $5.84 \mu_B$  на редкоземельный ион, что практически совпадает с  $5.86 \mu_B$  в  $\text{TbNiGe}_2$  [13]. Остальные ионы в расчетах оказались немагнитными.

Для сравнения с экспериментальной величиной магнитного момента необходимо учесть присутствие в тербии орбитального момента  $L = 3$  (как для  $\text{Tb}^{3+}$ ). Величина полного момента составит  $J = 5.92$  ( $5.93$  в  $\text{TbNiGe}_2$  [13]). Тогда с фактором Ланде  $g = 3/2$  значение  $gJ = 8.9 \mu_B$  согласуется с экспериментом  $8.2 \mu_B$  [9] ( $8.8 \mu_B$  в  $\text{TbNiGe}_2$  [13]). Величина эффективного магнитного момента получается равной  $9.6 \mu_B$  ( $9.72 \mu_B$  в  $\text{Tb}^{3+}$ ), что достаточно близко к значению  $10.3 \mu_B$  [7]. При этом следует иметь в виду, что при низких температурах присутствует неколлинеарный тип упорядочения магнитных моментов, который в данных расчетах не моделировался.

На рис. 1,  $a$  представлена полная плотность электронных состояний соединения  $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$  для двух



**Рис. 1.** Плотность электронных состояний соединения  $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ : полная ( $a$ ) и парциальные для  $4f$ -электронов Tb (сплошная и пунктирная линии соответствуют атомам Tb с противоположно направленными спиновыми моментами) ( $b$ ),  $5d$ -электронов Tb и  $3d$ -электронов Mn ( $c$ ),  $6p$ -электронов Tb и  $4p$ -электронов Ge ( $d$ ). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

электронных систем с противоположными спиновыми проекциями ( $\uparrow$  и  $\downarrow$ ). На рис. 1,  $b-d$  приведены парциальные плотности для  $4f$ -,  $5d$ - и  $6p$ -электронов Tb,  $3d$ -электронов Mn и  $4p$ -электронов Ge. Дублеты узких интенсивных пиков в интервале на  $7-8 \text{ eV}$  ниже уровня Ферми  $E_F$  и на  $1-2 \text{ eV}$  выше  $E_F$  формируются заполненными и свободными  $4f$ -состояниями тербия соответственно. Широкие энергетические полосы значительно меньшей интенсивности, расположенные по обе стороны от  $E_F$ , связаны с  $p$ - и  $d$ -зонами всех элементов. Характерно, что все многопиковые структуры парциальных плотностей состояний, представленных на рисунке, почти идентичны по величине и форме для обоих спиновых проекций.

### 3. Образец и метод исследования

Поликристаллический образец  $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$  выплавлен в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Методические подробности синтеза данного соеди-

нения представлены в [10]. Рентгенографические данные, полученные в  $CuK\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), подтвердили формирование однофазной орторомбической структуры  $CeNiSi_2$ -типа с пространственной группой  $Cmcm$ . Значения параметров кристаллической решетки близки к величинам, приведенным ранее в работе [7]. Исследуемый образец, согласно исследованиям [10], имеет отклонение от стехиометрии. Уточнение структурных параметров выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

Оптические свойства образца исследованы в интервале длин волн  $\lambda = 0.22\text{--}15 \mu\text{m}$  ( $0.083\text{--}5.64 \text{ eV}$ ) эллипсометрическим методом, основанным на определении отношения амплитуд и разностей фаз отраженного света  $s$ - и  $p$ -поляризаций. Зеркальная поверхность образца приготовлена механической полировкой на алмазных пастах различной дисперсности. Измерены оптические постоянные исследуемого соединения: показатели преломления  $n(\lambda)$  и поглощения  $k(\lambda)$ . По значениям этих параметров рассчитан ряд частотно-зависимых функций, характеризующих оптический отклик среды: действительной  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  и мнимой  $\epsilon_2 = 2nk$  частей диэлектрической проницаемости, отражательной способности  $R = [(n - 1)^2 + k^2] / [(n + 1)^2 + k^2]$ , оптической проводимости  $\sigma = \epsilon_2\omega / 4\pi$  ( $\omega$  — циклическая частота световой волны).

#### 4. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектральные зависимости оптических постоянных  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  исследуемого соединения, определенные на основе эксперимента (на вставке показан коротковолновый интервал). С увеличением длины волны эти функции, за исключением диапазона  $\lambda < 1.5 \mu\text{m}$ , почти монотонно возрастают, сохраняя при этом соотношение  $k > n$ . Отражательная способность  $R$  растет с уменьшением энергии фото-

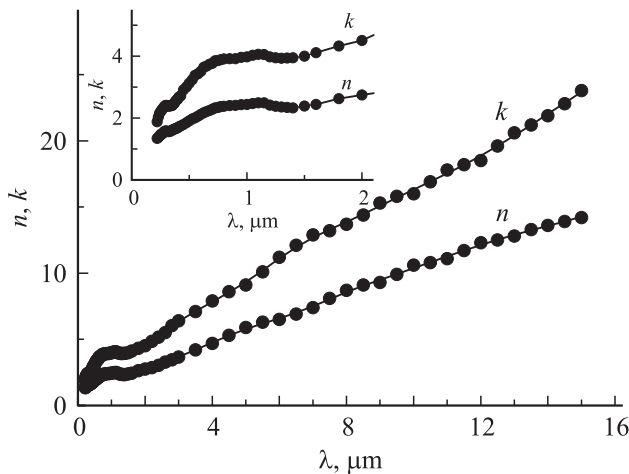


Рис. 2. Зависимости показателей преломления  $n$  и поглощения  $k$  соединения  $TbMn_{0.33}Ge_2$  от длины световой волны.

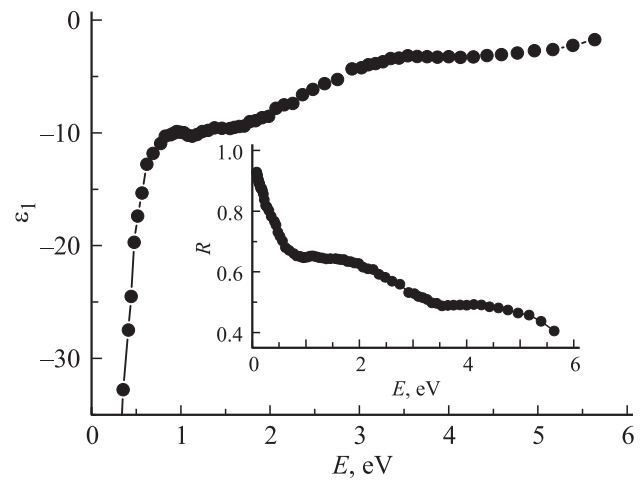


Рис. 3. Энергетическая зависимость действительной части диэлектрической проницаемости и отражательной способности (на вставке) соединения  $TbMn_{0.33}Ge_2$ .

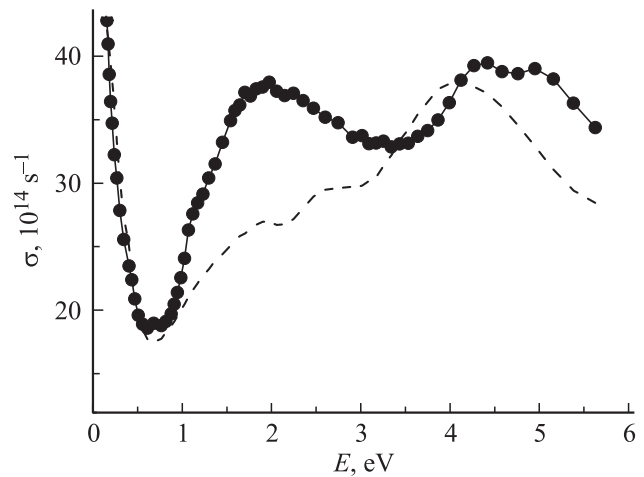
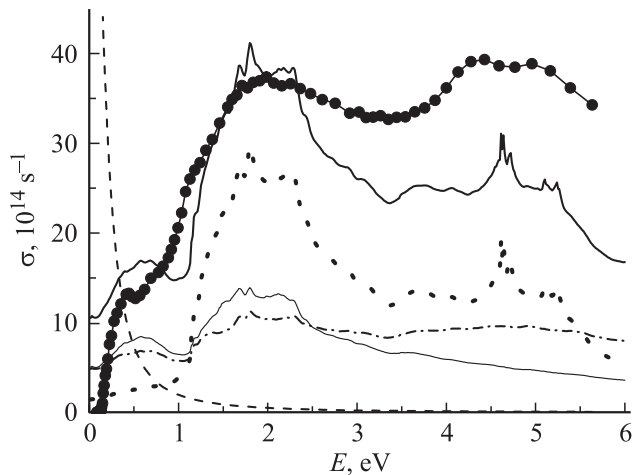


Рис. 4. Оптическая проводимость соединения  $TbMn_{0.33}Ge_2$  (точки). Штриховая линия — оптическая проводимость изоструктурного  $TbNiGe_2$  по данным [13].

на, приближаясь к единице, а действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна во всем исследуемом диапазоне (рис. 3). Такой характер изменения спектральных параметров соединения  $TbMn_{0.33}Ge_2$  в ИК-области свидетельствует о преобладающем вкладе от свободных носителей тока и типичен для сред с металлической проводимостью, что соответствует ранее полученным данным об электронных свойствах [8]. На рис. 4 представлена дисперсия оптической проводимости — спектрального параметра, характеризующего интенсивность и частотную зависимость оптического отклика среды. При низких энергиях  $E < 0.6 \text{ eV}$ , соответствующих ИК-диапазону, на кривой  $\sigma(\omega)$  наблюдается резкий спад, типичный для внутризонного (друдевского) механизма взаимодействия электромагнитных волн с электронами ( $\sigma \sim \omega^{-2}$ ). На данном участке



**Рис. 5.** Спектр межзонной оптической проводимости соединения  $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ . Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет из полной плотности состояний, штриховая линия — друдевский вклад. Показаны также вклады от межзонных переходов с участием  $4f$ -электронов Tb (пунктир),  $5d$ -электронов Tb (штрихпунктирная линия) и  $3d$ -электронов Mn (тонкая сплошная линия).

спектра по соотношениям Друде [15] можно рассчитать микрохарактеристики электронов проводимости: релаксационную  $\gamma$  и плазменную  $\omega_p$  частоты. Параметр  $\gamma = \varepsilon_2\omega/\varepsilon_1$  аддитивно учитывает все виды рассеяния электронов при их взаимодействии с полем световой волны и в пределе  $\omega \rightarrow 0$  определяется статическим электросопротивлением. Плазменная частота, характеризующая коллективные осцилляции валентных электронов, выражается соотношением  $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m$  ( $N$ ,  $e$  и  $m$  — концентрация, заряд и масса электрона). При длинах волн  $\lambda > 11 \mu\text{m}$  данные величины становятся не зависящими от частоты света и стабилизируются при значениях  $\gamma = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  и  $\omega_p = 5.1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

С ростом энергии фотонов ( $E > 0.8 \text{ eV}$ ), когда начинает доминировать механизм межзонного поглощения света, вид частотной дисперсии оптической проводимости приобретает принципиально другой характер. Главная особенность зависимости  $\sigma(\omega)$  в этом спектральном интервале — фундаментальная полоса поглощения с двумя широкими максимумами вблизи 2 и 4.5 eV. Структура этой полосы связана с электронными переходами из занятых состояний в свободные и определяется электронным энергетическим спектром соединения. Поэтому для понимания природы формирования оптического поглощения в  $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$  представляет интерес сравнить спектр межзонной оптической проводимости  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ , определяемой на основе эксперимента, с соответствующей зависимостью, вычисленной из плотности электронных состояний  $N(E)$ . Такое сравнение представлено на рис. 5. Экспериментальные зависимости  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$  получены путем вычитания друдевского вклада из измеренной кривой  $\sigma(\omega)$ , а теоретические — расчетом по методу [16].

В соответствии с используемым методом взаимосвязь между  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$  и  $N(E)$  выражается интегральной функцией на основе свертки плотностей состояний выше и ниже уровня Ферми. Общая картина межзонного поглощения при этом формируется с учетом аддитивности вкладов, полученных для каждой спин-поляризованной зоны. Близкое сходство зависимостей  $N(E)$  для  $\uparrow$  и  $\downarrow$  зон (рис. 1) приводит к тому, что эти вклады являются почти сопоставимыми по структуре и величине. Отметим качественный характер данного расчета, поскольку матричные элементы переходов аппроксимированы постоянными значениями, а прямые и не прямые переходы трактуются как равновероятные. Сравнение показывает, что частотная зависимость межзонной проводимости, рассчитанная в указанном приближении, в целом соответствует форме экспериментальной кривой. Расчет воспроизводит такие отличительные черты спектра  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ , как низкоэнергетический подъем полосы поглощения, локализацию двух широких максимумов, а также наличие слабого пика вблизи 0.5 eV. Анализ структурных особенностей зависимости  $N(E)$  позволяет объяснить природу основных полос поглощения прямыми переходами между определенными парами энергетических состояний. Так, интенсивная широкая полоса с центром при  $\sim 2 \text{ eV}$  формируется переходами из гибридной зоны Tb  $5d$ ,  $6p$ —Mn  $3d$  (максимум при 0.6 eV ниже  $E_F$ ) в  $4f$ -зону Tb, расположенную на 1–2 eV выше  $E_F$ . В свою очередь высокоэнергетическая полоса поглощения при 4–5 eV образована преимущественно переходами типа Tb  $4f$ ,  $5d \rightarrow$  Tb  $4f$ . Вклады других типов электронных переходов в оптическую проводимость в соответствии с расчетом должны проявиться существенно слабее. Отметим, что низкоэнергетическое поглощение, наблюдаемое при  $E < 1 \text{ eV}$ , связано с переходами в системе гибридных Tb  $5d$ - и Mn  $3d$ -состояний, идентифицируемых на зависимости  $N(E)$  по слабым пикам по обе стороны от уровня Ферми. На рис. 5 также приведены наиболее значимые по величине вклады в межзонную оптическую проводимость, рассчитанные из парциальных плотностей состояний. Видно, что наибольший вклад в  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$  определяется межзонными переходами с участием  $4f$ -электронов Tb, а интенсивность переходов с участием  $5d$ -электронов Tb, а также  $3d$ -электронов Mn существенно ниже. В целом расчетная зависимость  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$  качественно объясняет природу межзонного оптического поглощения в  $\text{TbMn}_{0.33}\text{Ge}_2$ . Основное отличие между спектрами, полученными теоретически и экспериментально, состоит в том, что все структуры на экспериментальной кривой имеют более гладкий вид, а ряд пиков, предсказываемых расчетом, не наблюдается. Такое сглаживание может объясняться рядом не учтенных в расчете факторов, связанных как с уширением отдельных полос поглощения вследствие межзонной релаксации электронов, так и с наложением парциальных вкладов в  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$  от большого числа электронных переходов с разными временами жизни возбужденного состояния.

Эксперимент также подтвердил, что электронные свойства соединений  $RTX_2$  существенно зависят от типа  $3d$ -переходного металла  $T$ . На это, в частности, указывают результаты сравнения спектральных свойств исследуемого интерметаллида с данными, полученными для изоструктурного соединения  $TbNiGe_2$ , относящегося к данной группе [13]. Так, рис. 4, на котором представлены оптические проводимости для обоих интерметаллидов, показывает, что основное различие в их дисперсионных зависимостях заключается в том, что на кривой  $\sigma(\omega)$  в случае, когда  $3d$ -металлом является Ni, обнаруживается только одна интенсивная полоса поглощения — вблизи 4 eV. Природа такого отличия, как показывает анализ плотностей состояний этих соединений, заключается в различных энергиях локализации  $3d$ -зон Mn и Ni относительно уровня Ферми. В отличие от марганца, максимум  $3d$ -состояний которого расположен на 0.6 eV ниже  $E_F$ , в случае никеля  $3d$ -зона лежит существенно глубже — в окрестности 3 eV ниже  $E_F$ . В соответствии с такой особенностью энергетического спектра  $TbNiGe_2$  за формирование интенсивного оптического поглощения с максимумом при  $\sim 4$  eV ответственны межзонные переходы типа Ni  $3d \rightarrow Tb 4f$ .

## 5. Заключение

Проведены совместные исследования электронной структуры и оптических свойств интерметаллида  $TbMn_{0.33}Ge_2$ . Эллипсометрическим методом в широком интервале длин волн измерены спектральные характеристики данного материала. В рамках спин-поляризованных расчетов методом LSDA+ $U$  с учетом сильных корреляций в  $4f$ -оболочке редкоземельного металла получены полные и парциальные плотности электронных состояний. Рассчитана спектральная зависимость оптической проводимости в области квантового поглощения света. Показано, что результаты оптического исследования соответствуют *ab initio* вычислениям зонной структуры соединения. Поведение частотной зависимости экспериментальной межзонной оптической проводимости удовлетворительно воспроизводится в рамках микроскопического расчета данной функции.

## Список литературы

- [1] S. Gupta, K.G. Suresh. J. Alloys Compd. **618**, 562 (2015).
- [2] A. Gil. J. Phys.: Conf. Ser. **79**, 012032 (2007).
- [3] A. Gil. Mater. Sci. Poland **24**, 577 (2006).
- [4] A. Szytuła. Handbook of magnetic materials / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier, Amsterdam (1991). V. 6. P. 85.
- [5] A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, A.V. Griбанov, I.A. Sviridov, J.M. Kurenbaeva, A.L. Kurenbaev. J. Alloys Compd. **264**, 190 (1998).
- [6] A. Thamizhavel, T. Takeuchi, T. Okubo, M. Yamada, R. Asai, S. Kirita, A. Galatanu, E. Yamamoto, T. Ebihara, Y. Inada, R. Settai, Y. Onuki. Phys. Rev. B **68**, 054427 (2003).
- [7] A. Gil, J. Leciejewicz, K. Maletka, A. Szytuła, Z. Tomkowicz, K. Wojciechowski. J. Magn. Magn. Mater. **129**, L155 (1994).
- [8] V. Ivanov, A. Szytuła. J. Alloys Compd. **252**, L22 (1997).
- [9] A. Gil, M. Hofmann, B. Penc, A. Szytuła. J. Alloys Compd. **320**, 29 (2001).
- [10] S. Gupta, K.G. Suresh. Physica B **448**, 260 (2014).
- [11] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).
- [12] O.K. Andersen, O. Jepsen. Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
- [13] S. Gupta, K.G. Suresh, A.V. Lukoyanov, Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min. J. Alloys Compd. **664**, 120 (2016).
- [14] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, S. Gupta, K.G. Suresh. Solid State Sci. **44**, 22 (2015).
- [15] A.B. Соколов. Оптические свойства металлов. Физматгиз, М. (1961). 464 с.
- [16] C.N. Berglund, W.E. Spicer. Phys. Rev. **136**, A1044 (1964).