

01,09

## Исследование структуры электронных состояний соединений $\text{FeGa}_3$ и $\text{RuGa}_3$ методом оптической спектроскопии

© 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 24 апреля 2017 г.)

Проведены исследования оптических свойств интерметаллических соединений  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{RuGa}_3$  в интервале длин волн  $0.22\text{--}14\ \mu\text{m}$ . Спектры межзонного поглощения света интерпретируются на основе сравнительного анализа рассчитанных и экспериментальных дисперсионных зависимостей оптической проводимости. Экспериментальные данные подтверждают существование в плотностях состояний данных материалов энергетических щелей на уровне Ферми шириной  $\sim 0.6\ \text{eV}$ , что ранее предсказывалось в зонных расчетах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-52-45056).

DOI: 10.21883/FTT.2017.11.45065.138

### 1. Введение

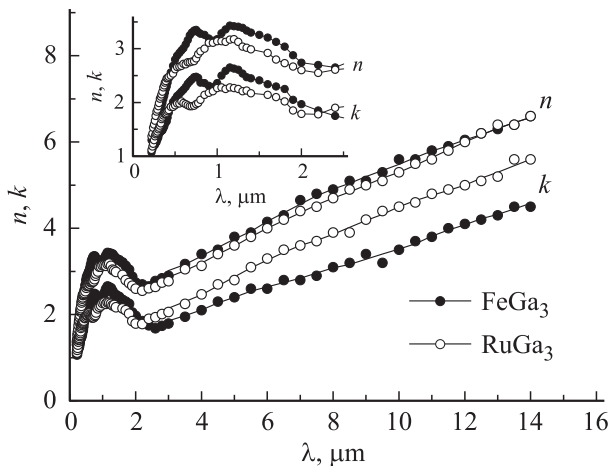
Интерметаллические соединения, состоящие из переходных  $d$ - и  $p$ -элементов, как правило, обладают металлическим типом проводимости. Однако результаты исследований, проведенных в последнее десятилетие, показали, что целый ряд бинарных стехиометрических соединений (например,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{FeSb}_2$ ,  $\text{RuAl}_2$ ,  $\text{RuGa}_2$ ,  $\text{RuIn}_3$ ) обладают физическими свойствами, характерными для полупроводников и полуметаллов. Проявление неметаллического поведения в таких интерметаллидах, как показали теоретические расчеты их электронной структуры, связано с существованием узких энергетических щелей, локализованных на уровне Ферми  $E_F$ . Представителями указанной группы материалов являются бинарные соединения  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{RuGa}_3$ , обладающие тетрагональной кристаллической структурой типа  $\text{FeGa}_3$  (пространственная группа симметрии  $P4_2/mnm$ ). Температурные зависимости электронных и магнитных свойств этих соединений носят ярко выраженный полупроводниковый характер [1–7], а рассчитанные плотности электронных состояний показывают наличие энергетических щелей размером в десятые доли электронвольта [1,5,8–11]. Формирование таких щелей на уровне Ферми связывается с особенностями гибридизации протяженных  $s$ – $p$  зон Ga и узких  $d$  зон Fe (Ru) в энергетических спектрах данных материалов, а разброс в оценках их ширины находится в пределах  $0.3\text{--}0.6\ \text{eV}$ . Результаты расчетов электронной структуры использовали при интерпретации магнитных и транспортных свойств  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{RuGa}_3$ . В частности, аномалия зонного спектра, связанная с энергетической щелью на  $E_F$ , определяет поведение температурных зависимостей удельной теплоемкости, электросопротивления, эффекта Холла, коэффициента Зеебека [4–6,12–16]. Подобная щель ( $\leq 0.8\ \text{eV}$ ) была зафиксирована в фотоэмиссионных спектрах  $\text{FeGa}_3$  [17,18]. В работах [6,12–16] показано, что температура и нали-

чие примесей различных элементов существенно влияют на эволюцию параметров энергетической щели, которая принимает характер псевдощели, что, в свою очередь, вызывает изменения в поведении физических характеристик. Кроме того, на электронные и магнитные свойства  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{RuGa}_3$  влияют методы синтеза, степень дефектности и нестехиометричность образцов. В целом, как показывают проведенные исследования, данные соединения обладают управляемыми термоэлектрическими свойствами, что открывает перспективу их функционального использования.

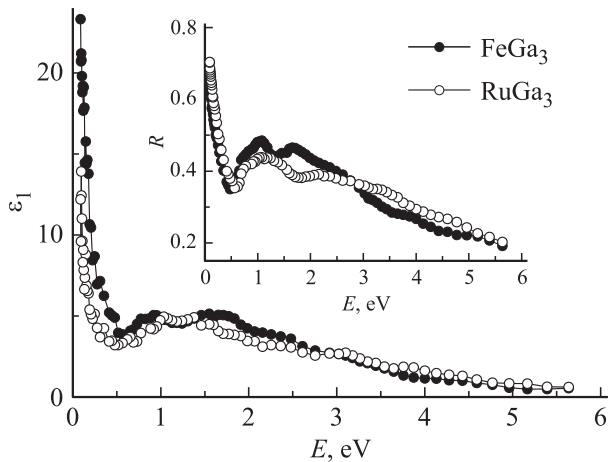
В настоящей работе представлены результаты исследования оптических свойств соединений  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{RuGa}_3$  в широком интервале длин волн, включающем УФ, видимый и ИК диапазоны. Главные особенности спектров оптической проводимости интерпретируются на основе ранее вычисленных плотностей электронных состояний.

### 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы исследуемых интерметаллидов были получены методом индукционной плавки в атмосфере чистого аргона по технологии, описанной в работе [3]. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили однофазность тетрагональной структуры типа  $\text{FeGa}_3$  с параметрами кристаллической решетки, близкими к опубликованным в работе [1]. Спектральные характеристики соединений определены в области длин волн  $0.22 \leq \lambda \leq 14\ \mu\text{m}$  при комнатной температуре с помощью эллипсометрического метода, основанного на измерении отношения амплитуд и разности фаз отраженных световых волн  $s$ - и  $p$ -поляризации. Зеркальные поверхности 14 класса чистоты были приготовлены механическим полированием на алмазных пастах различной зернистости. На рис. 1 представлены диспер-



**Рис. 1.** Дисперсия оптических постоянных  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  соединений  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{RuGa}_3$ . На вставке приводится коротковолновый интервал.



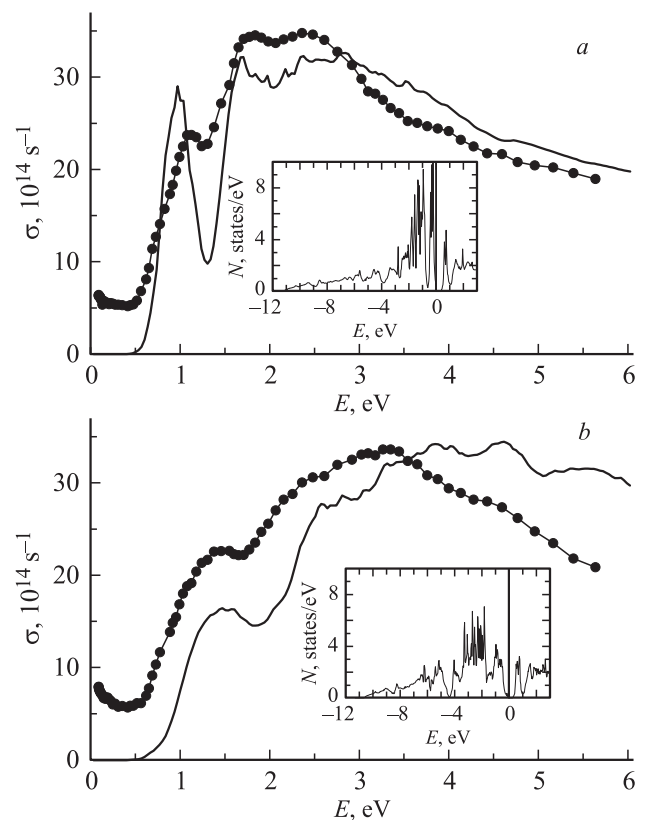
**Рис. 2.** Энергетическая зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  и отражательной способности  $R$  (вставка) соединений  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{RuGa}_3$ .

сионные зависимости измеренных оптических постоянных: показателей преломления  $n(\lambda)$  и коэффициентов поглощения  $k(\lambda)$ . Поведение этих параметров в коротковолновом интервале при  $\lambda < 2.5 \mu\text{m}$  характеризуется рядом выразительных структур, связанных с межзонным поглощением света. В свою очередь, монотонное возрастание  $n$  и  $k$  при более высоких  $\lambda$  указывает на внутрizonный механизм взаимодействия электромагнитных волн с электронами проводимости. Во всем спектральном диапазоне для каждого соединения выполняется неравенство  $n > k$ , типичное, как правило, для материалов с неметаллическим типом проводимости. При таком соотношении величин  $n$  и  $k$  действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  является положительной величиной (рис. 2) при всех энергиях световых волн, что также характерно для полупроводниковых и диэлектрических сред. В низкоэнергетической области значения  $\epsilon_1$  резко возрастают.

На вставке рис. 2 приводится частотная зависимость отражательной способности  $R$  исследуемых соединений. Отметим сходство в поведении этого параметра для  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{RuGa}_3$ : в обоих материалах с уменьшением энергии квантов (ИК область спектра) отражательная способность растет, а при  $E > 0.5 \text{ eV}$ , где поглощение света связано с межзонными переходами, в контуре кривой  $R(E)$  проявляются резкие немонотонности.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 3, *a, b* точками представлены экспериментальные частотные зависимости оптической проводимости  $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$  ( $\omega$  — частота света). Форма данных кривых указывает на то, что при энергиях квантов  $E > 0.6 \text{ eV}$ , где наблюдается резкий рост  $\sigma$ , доминирующим механизмом возбуждения электронов светом является межзонное поглощение. Выше этой энергии локализованы широкие абсорбционные полосы, структура которых индивидуальна для каждого соединения и определяется строением их электронных спектров. Природа формирования данных полос может быть качественно объяснена на основе зонных вычислений [1,5,8–11], выполненных в рамках различных методов расчета. В указанных работах, результаты которых в целом



**Рис. 3.** Энергетическая зависимость экспериментальной (точки) и рассчитанной (сплошная линия) оптической проводимости соединений  $\text{FeGa}_3$  (*a*) и  $\text{RuGa}_3$  (*b*). На вставках — плотности электронных состояний по данным работы [1].

оказались сходными, определены основные особенности электронной структуры и плотности состояний  $N(E)$  исследуемых интерметаллидов. Главная из этих особенностей — энергетическая щель на уровне Ферми, существование которой объясняет полупроводниковые свойства соединений. Также установлено, что в диапазоне  $-3 < E_F < 3$  eV в зависимостях  $N(E)$ , полученных для  $FeGa_3$  и  $RuGa_3$ , доминируют  $d$ -зоны  $Fe(Ru)$ , образующие многопиковые структуры по обе стороны от  $E_F$ . Парциальный вклад этих состояний в указанном интервале энергий по интенсивности на порядок превышает вклад формируемый широкой  $s-p$  зоной Ga. На вставках рис. 3, по данным работы [1], показаны зависимости полных  $N(E)$  для исследуемых материалов.

Представляет интерес сопоставить экспериментально полученные спектры  $\sigma(\omega)$  с межзонными оптическими проводимостями, рассчитанными из представленных в работе [1] плотностей состояний. Соответствующие теоретические зависимости также приведены на рис. 3 в произвольных единицах. Расчет, выполненный по методу [19] на основе свертки плотностей состояний ниже и выше  $E_F$ , позволяет качественно оценить суммарный вклад всех типов межзонных переходов в оптическую проводимость при условии их равной вероятности. При сравнении экспериментальной и теоретической зависимостей обращает внимание как их определенное сходство (начало и интервал межзонного поглощения, расположение основных особенностей), так и различия, проявляющиеся, главным образом, в соотношении интенсивностей и локализации некоторых максимумов. В целом, (рис. 3) зонные расчеты данных соединений [1], на базе которых проведено сравнение, адекватно отражают наблюдаемую картину межзонного оптического поглощения. При этом положение главных пиков в плотностях электронных состояний позволяет объяснить природу максимумов в экспериментальных кривых  $\sigma(\omega)$ . Так, образование низкоэнергетических максимумов при 1.2 ( $FeGa_3$ ) и 1.4 eV ( $RuGa_3$ ) связано с электронными переходами между  $d$ -зонами  $Fe(Ru)$ , частично гибридными с  $p$ -зонами Ga и расположенными по краям энергетической щели ниже и выше  $E_F$ . В свою очередь, высокоэнергетические максимумы в зависимостях  $\sigma(\omega)$  формируются за счет переходов из широких многопиковых  $d$ -полос в валентной зоне ( $\sim 1-3$  eV в  $FeGa_3$ ,  $\sim 1.5-4$  eV в  $RuGa_3$ ) в пустые  $p-d$  состояния выше уровня Ферми.

Наличие энергетических щелей в зонных структурах  $FeGa_3$  и  $RuGa_3$  на  $E_F$  приводит к тому, что в рассчитанных спектрах оптической проводимости этих соединений предсказывается полное отсутствие межзонного поглощения при  $E < 0.5$  eV. В то же время на экспериментальных кривых  $\sigma(\omega)$ , представленных на рисунках, наблюдается слабый, но довольно заметный уровень низкоэнергетического поглощения. Частотная дисперсия этого параметра в данном интервале не описывается друдевской зависимостью  $\sigma \approx 1/\omega^2$ , указывающей на

резкий рост проводимости с уменьшением энергии квантов. Подобная зависимость соответствует механизму внутризонного ускорения электронов полем световой волны и характерна для материалов с металлической проводимостью. Наличие слабого поглощения в области малых энергий, по-видимому, объясняется тем, что в исследуемых соединениях структура зонного спектра такова, что плотность электронных состояний на дне энергетической щели не достигает нулевого значения. Фактически это свидетельствует о псевдощелевом характере указанной особенности и наличии определенного количества свободных носителей. Это обстоятельство неизбежно приводит к появлению в оптической проводимости слабого отклика, вызванного возбуждением коллективизированных электронов полем световой волны. Параметры энергетической щели в  $FeGa_3$  и  $RuGa_3$  (глубина и ширина) существенно зависят от температуры, методов синтеза образцов, наличия дефектов и примеси, отклонения от стехиометричности [12–16], что приводит к значительным изменениям их электронных и магнитных свойств. По-видимому, проявление слабого оптического поглощения в низкоэнергетическом диапазоне спектра также связано с одним из указанных выше факторов.

Таким образом, основными особенностями оптических свойств исследуемых соединений является сильное межзонное поглощение, край которого локализован при  $\sim 0.6$  eV, и отсутствие друдевского вклада ниже данного значения энергии. Резкий порог и слабое низкоэнергетическое поглощение свидетельствуют о наличии особенностей типа энергетической щели в зонных спектрах данных материалов. При этом, в соответствии с результатами эксперимента, плотность состояний на дне щели, ширина которой определяется данным порогом поглощения, отличается от нуля, что фактически свидетельствует о псевдощелевом характере данной аномалии. Величины этой особенности электронной структуры, полученные из оптических данных, близки для обоих соединений и соответствуют результатам зонных вычислений.

#### 4. Заключение

В работе впервые исследованы оптические свойства интерметаллических соединений  $FeGa_3$  и  $RuGa_3$  в области длин волн  $0.22-14 \mu m$ . Характер частотных зависимостей оптической проводимости в низкоэнергетическом интервале, где наблюдается слабое поглощение, не соответствующее друдевской зависимости, свидетельствует о наличии в плотностях состояний на уровне Ферми глубоких провалов (псевдощелей) шириной  $\sim 0.6$  eV. Основные структурные особенности экспериментальных частотных зависимостей оптической проводимости в области полосы фундаментального поглощения удовлетворительно объясняются в рамках первопринципного расчета плотности электронных состояний, выполненного в работе [1].

## Список литературы

- [1] U. Höussermann, M. Boström, P. Viklund, Ö. Rapp, T. Björnängen. *J. Solid State Chem.* **165**, 94 (2002).
- [2] Y. Amagai, A. Yamamoto, T. Iida, Y. Takanashi. *J. Appl. Phys.* **96**, 5644 (2004).
- [3] C.S. Lue, W.J. Lai, Y.-K. Kuo. *J. Alloys Comp.* **392**, 72 (2005).
- [4] Y. Hadano, S. Narazu, M.A. Avila, T. Onimaru, T. Takabatake. *J. Phys. Soc. Jpn* **78**, 013702 (2009).
- [5] Y. Takagiwa, K. Kitahara, Y. Matsubayashi, K. Kimura. *J. Appl. Phys.* **111**, 123707 (2012).
- [6] K. Umeo, Y. Hadano, S. Narazu, T. Onimaru, M.A. Avila, T. Takabatake. *Phys. Rev. B* **86**, 144421 (2012).
- [7] M. Wagner-Reetz, R. Cardoso-Gil, Yu. Prots, W. Schnelle, Yu. Grin. *Solid State Sci.* **32**, 56 (2014).
- [8] Y. Imai, A. Watanabe. *Intermetallics* **14**, 722 (2006).
- [9] Z.P. Yin, W.E. Pickett. *Phys. Rev. B* **82**, 155202 (2010).
- [10] V.Yu. Verchenko, M.S. Likhanov, M.A. Kirsanova, A.A. Gippius, A.V. Tkachev, N.E. Gervits, A.V. Galeeva, N. Büttgen, W. Krätschmer, C.S. Lue, K.S. Okhotnikov, A.V. Shevelkov. *J. Solid State Chem.* **194**, 361 (2012).
- [11] D.J. Singh. *Phys. Rev. B* **88**, 064422 (2013).
- [12] B. Kotur, V. Babizhetskyy, E. Bauer, F. Kneidinger, A. Danner, L. Leber, H. Michor. *Mater. Sci.* **49**, 211 (2013).
- [13] B. Ramachandran, K.Z. Syu, Y.K. Kuo, A.A. Gippius, A.V. Shevelkov, V.Yu. Verchenko, C.S. Lue. *J. Alloys Comp.* **608**, 229 (2014).
- [14] Y. Takagiwa, Y. Matsuura, K. Kimura. *J. Electronic Mater.* **43**, 2206 (2014).
- [15] M.B. Gamża, J.M. Tomczak, C. Brown, A. Puri, G. Kotliar, M.C. Aronson. *Phys. Rev. B* **89**, 195102 (2014).
- [16] M. Wagner-Reetz, R. Cardoso-Gil, Yu. Grin. *J. Electronic Mater.* **43**, 1857 (2014).
- [17] N. Tsujii, H. Yamaoka, M. Matsunami, R. Eguchi, Y. Ishida, Y. Senba, H. Ohashi, S. Shin, T. Furubayashi, H. Abe, H. Kitazawa. *J. Phys. Soc. Jpn* **77**, 024705 (2008).
- [18] M. Arita, K. Shimada, Y. Utsumi, O. Morimoto, H. Sato, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Hadano, T. Takabatake. *Phys. Rev. B* **83**, 245116 (2011).
- [19] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, I.A. Nekrasov. *Phys. Rev. B* **73**, 094410 (2006).