

01,09

Структура электронных состояний в FeSb_2 по данным оптической спектроскопии и зонных расчетов

© Ю.В. Князев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹, М. Vasundhara³

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³ CSIR-National Institute for Interdisciplinary Science and Technology, Trivandrum, Kerala, India

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 7 февраля 2019 г.

Принята к публикации 12 февраля 2019 г.

Проведены исследования электронной структуры и оптических свойств бинарного интерметаллического соединения FeSb_2 . В приближении локальной электронной плотности выполнены расчеты зонной структуры, показавшие существование узкой ~ 0.3 eV щели в энергетическом спектре данного материала. Спектральные характеристики исследованы эллипсометрическим методом в интервале длин волн $0.22\text{--}18\ \mu\text{m}$. Показано, что экспериментальная оптическая проводимость соединения в области межзонных переходов удовлетворительно интерпретируется в рамках проведенных расчетов плотности электронных состояний.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема „Электрон“, № АААА-А18-118020190098-5) при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-52-45056).

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47677.374

1. Введение

Бинарное соединение FeSb_2 является узкощелевым полупроводником, кристаллизующимся в орторомбической структуре марказита (пространственная группа $Pn\bar{1}m$ (№ 58)). Природа возникновения малой по ширине энергетической щели в электронном спектре вблизи уровня Ферми E_F связана с особенностями гибридизации узких Fe d - и протяженных Sb s - p -зон при учете корреляционных межэлектронных взаимодействий. Подобная особенность электронной структуры наблюдалась ранее в целом ряде материалов на основе d - и f -металлов, получивших название Кондо-изоляторов. Образование узкощелевых аномалий в энергетических зонах соединений этого типа сопровождается уникально высокими величинами термоЭДС, что открывает перспективы их практического использования в термоэлектрических криогенных устройствах [1,2]. В частности, FeSb_2 обладает рекордным значением коэффициента Зеебека в данном классе материалов, классифицируемым как колоссальное, и достигающем величины 45 mV/K вблизи 10 K [3]. Наличие узкой щели в зонном спектре этого соединения подтверждается результатами измерений электросопротивления, магнитной восприимчивости, теплоемкости и данными инфракрасной спектроскопии [3–8]. При этом следует отметить существенный разброс размера щели, оцениваемого из различных экспериментов. В то же время проведенные исследования показали большое сходство физических свойств FeSb_2 с обнаруженными ранее во всесторонне

изученном Кондо-изоляторе FeSi , что позволяет многим авторам считать данные материалы прототипами.

О результатах расчета электронной структуры соединения FeSb_2 сообщается в нескольких работах. Вычисления, реализуемые в рамках различных методов, в целом показывают определенное соответствие, в том числе наличие энергетической щели или псевдощели на E_F , ширина которой варьируется по различным данным в пределах 0.1–0.4 eV [9–12]. Учет многочастичных эффектов, как следует из [13], может приводить к существенному уменьшению ширины данной особенности до ~ 30 meV. Результаты указанных расчетов, требующих дальнейшего уточнения, использовались при интерпретации магнитных и транспортных свойств FeSb_2 . В частности, узкощелевая аномалия зонного спектра на E_F определяет ход температурных зависимостей удельной теплоемкости, эффекта Холла, электросопротивления, коэффициента Зеебека. В работах [1,2,14–16] показано, что эволюция параметров энергетической щели за счет дефектов структуры и допирования различными типами примесей приводит к существенным изменениям в поведении этих физических характеристик. При этом вблизи E_F может происходить модификация структуры электронной плотности состояний, связанная с образованием металлической фазы. В настоящей работе для дальнейшего исследования электронных свойств FeSb_2 используется метод оптической спектроскопии и расчеты зонного спектра в рамках *ab initio* подхода. Цель исследования — показать степень соответствия

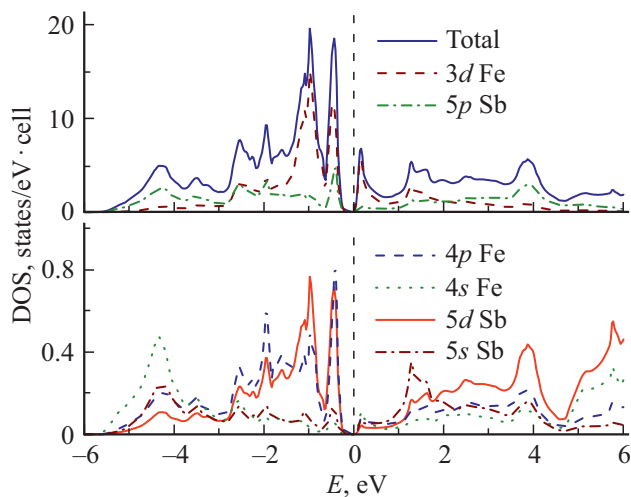


Рис. 1. Полная и парциальные (для $3d$ -, $4p$ -, $4s$ -электронов Fe и $5p$ -, $5s$ -, $5d$ -электронов Sb) плотности электронных состояний соединения FeSb_2 .

оптических свойств соединения теоретической модели зонного спектра с энергетической щелью на уровне Ферми. Результаты эксперимента интерпретируются на основе вычисленной плотности электронных состояний.

2. Расчет электронной структуры и эксперимент

Электронная структура соединения FeSb_2 была вычислена в рамках приближения локальной электронной плотности [17] при помощи пакета программ TB-LMTO-ASA [18]. В орбитальный базис маффин-тин орбиталей были включены орбитали для $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -состояний железа, а также $5s$ -, $5p$ - и $5d$ -состояний сурьмы. Радиусы атомных сфер составляли: $R(\text{Fe}) = 2.7$ а.е. и $R(\text{Sb}) = 3.0$ а.е. Для заполнения объема ячейки в использованном приближении атомных сфер были добавлены 32 пустые сферы с радиусами от 0.8 до 1.5 а.е. Интегрирование в обратном пространстве осуществлялось методом тетраэдров по сетке k -точек с полным числом $10 \times 10 \times 10 = 1000$.

На рис. 1 представлены полная $N(E)$ и парциальные плотности электронных состояний. Расчет показал, что в диапазоне $-6 < E < 6$ eV в структуре $N(E)$ доминирует $3d$ -зона Fe, формирующая целый ряд интенсивных максимумов по обе стороны от уровня Ферми. Парциальный вклад данных состояний в этом энергетическом интервале существенно превышает вклад образованный $5p$ -состояниями Sb. Отчетливо проявилась главная особенность электронной структуры FeSb_2 — энергетическая щель ~ 0.3 eV в указанных зонах, локализованная непосредственно на E_F . Данная особенность также хорошо наблюдается в парциальных плотностях состояний для $4p$ -, $4s$ -электронов Fe и $5d$ -, $5s$ -электронов Sb, интенсивность которых во всем ин-

тервале энергий на порядок меньше рассчитанных плотностей для $3d$ -электронов Fe.

Поликристаллические образцы соединения FeSb_2 были приготовлены в индукционной печи при сплавлении составных компонентов в атмосфере чистого аргона в соответствии с технологией, описанной в работе [14]. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили однофазность орторомбической структуры с параметрами кристаллической решетки, близкими к полученным в [15]. Спектральные свойства соединения изучены при комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22\text{--}18 \mu\text{m}$ ($E = 0.069\text{--}5.64$ eV). Оптические постоянные (показатели преломления $n(\lambda)$ поглощения $k(\lambda)$) измерены эллипсометрическим методом Битти, основанным на определении отношения амплитуд и разности фаз отраженных световых волн s - и p -поляризаций. По значениям n и k рассчитаны действительная $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимая $\epsilon_2 = 2nk$ части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$, оптическая проводимость $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ и отражательная способность $R(\omega) = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2]$ (ω — частота света). Измерения выполнены при одно- и двукратном отражении света от образцов при углах падения, находящихся в интервале $70\text{--}80^\circ$. Зеркальные поверхности, характеризующиеся 14-м классом чистоты, были приготовлены механическим полированием на алмазных пастах различной зернистости.

3. Результаты и обсуждение

Зависимости оптических постоянных от длины волн $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ представлены на рис. 2. В интервале спектра до $\sim 6 \mu\text{m}$ в дисперсии этих параметров проявляется ряд выразительных структур, связанных с межзонным поглощением света. С увеличением λ наблюдается монотонный рост обеих величин. Обращает

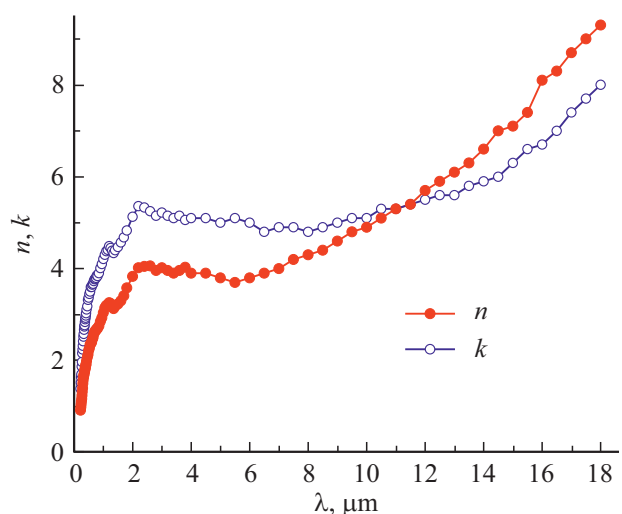


Рис. 2. Дисперсия оптических постоянных n и k соединения FeSb_2 .

внимание, что при длинах волн, меньших $\sim 11 \mu\text{m}$, выполняется соотношение $k > n$, тогда как при более высоких λ наблюдается обратная зависимость. При таком соотношении значений показателей преломления и поглощения действительная часть диэлектрической проницаемости ε_1 становится положительной величиной (рис. 3), что, как правило, является характерным для материалов с неметаллическим типом проводимости — полупроводниковых и диэлектрических сред. На рис. 3 также приводится частотная зависимость отражательной способности R . С уменьшением энергии световых квантов данная величина проявляет тенденцию к росту, при этом в низкоэнергетической области этот рост носит более заметный характер. В области больших длин волн отражательная способность соединения достигает почти 0.8, что существенно ниже, чем для металлических сред, где величина R вплотную приближается к единице. Экспериментальный спектр оптической проводимости FeSb_2 представлен точками на рис. 4. Форма данной кривой $\sigma(\omega)$ свидетельствует о том, что при энергиях квантов, превышающих $\sim 0.2 \text{ eV}$, где наблюдается резкий подъем, доминирующим механизмом возбуждения электронов светом является межзонное поглощение. Выше указанной энергии образуется широкая абсорбционная полоса, в тонкой структуре которой наблюдается ряд заметных максимумов различной интенсивности. В данном диапазоне длин волн частотная дисперсия $\sigma(\omega)$ определяется строением электронного спектра соединения и зависит от вероятностей квантовых переходов, что позволяет идентифицировать природу ее формирования с привлечением проведенных зонных расчетов.

На рис. 4 представлена также теоретическая зависимость межзонной оптической проводимости $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$, рассчитанная на базе проведенного зонного расчета по методу [19] путем сверток парциальных плотностей состояний ниже и выше E_F на каждом неэквивалентном ионе элементарной ячейки с учетом правил отбора по квантовым числам $n' = n \pm 1$. Полученные промежуточные результаты были просуммированы в соответствии с количеством ионов данного типа в элементарной ячейке. В расчетах предсказано формирование широкой многопиковой полосы межзонного поглощения света. Как выяснилось, главный вклад в конечную величину $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$ дают свертки по $d-p$ -состояниям Fe (показано пунктиром на рис. 3), тогда как все другие имеют существенно меньшую величину. Рисунок также показывает, что интегральные свертки $d-p$ -состояний на ионах Fe ответственны за формирование элементов тонкой структуры наблюдаемого спектра, тогда как соответствующие величины для $s-p$ -состояний Fe и Sb, а также $d-p$ -состояний Sb образуют широкие бесструктурные полосы с пологом возрастанием интенсивности при увеличении энергии. Сравнение показывает, что суперпозиция всех сверток довольно хорошо воспроизводит как общую колоколообразную форму наблюдаемой дисперсионной зависимости оптической проводимости, так и ее основные структурные особенности. Вместе

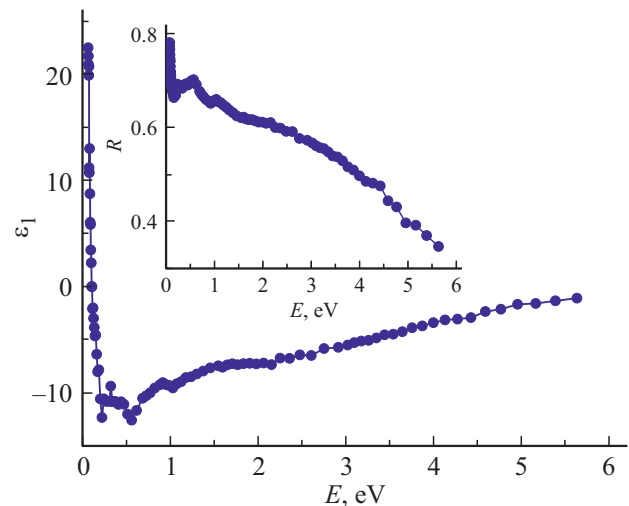


Рис. 3. Действительная часть диэлектрической проницаемости ε_1 и отражательная способность R (вставка) соединения FeSb_2 .

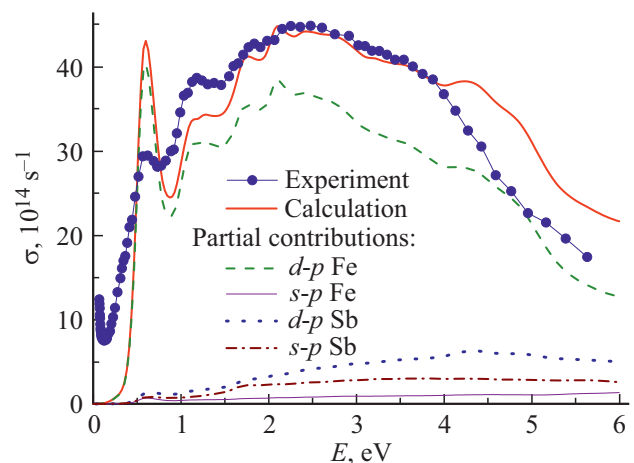


Рис. 4. Энергетическая зависимость экспериментальной и теоретической оптической проводимости соединения FeSb_2 . Показаны также парциальные вклады от различных типов межзонных переходов.

с тем, экспериментальная кривая $\sigma(\omega)$ имеет более сглаженный профиль по сравнению с расчетной, а соотношения интенсивностей ряда максимумов (особенно максимума при энергии $\sim 0.6 \text{ eV}$) существенно различаются. Поскольку в расчете не учитывались матричные элементы межзонных переходов, то сопоставление с экспериментом является качественным и в деталях тонкой структуры расчетных и опытных кривых оптической проводимости нет полной корреляции. В целом, характер дисперсии спектра $\sigma(\omega)$ изучаемого соединения объясняется в рамках зонного расчета полной плотности состояний. Фактически, весь интервал интенсивного поглощения света определяется квантовыми переходами между парами энергетических зон, разделенных уровнем Ферми и относящихся к $d-p$ -системе ионов железа.

Наличие энергетической щели в электронном спектре соединения является причиной полного отсутствия низкоэнергетического вклада при $E \lesssim 0.2 \text{ eV}$ на теоретической зависимости межзонной оптической проводимости. При этом на экспериментальной кривой $\sigma(\omega)$ в этом диапазоне частот наблюдается слабый, но довольно заметный уровень оптического поглощения. Рост его интенсивности с увеличением длины волны свидетельствует о проявлении внутризонного (друдевского) механизма поглощения света, вызванного взаимодействием носителей тока, локализованных вблизи фермиевской границы, с электромагнитной волной. Наличие такого поглощения в области малых энергий по всей вероятности, обусловлено тем, что в исследуемом соединении структура зонного спектра такова, что плотность электронных состояний на дне энергетической щели не достигает нулевой отметки. Фактически это указывает на псевдощелевой тип данной особенности, что предполагает существование в прифермиевской области определенного количества свободных электронов. Такое условие вполне выполнимо, поскольку параметры такой аномалии в зонном спектре FeSb_2 могут существенно варьироваться вследствие их зависимости от методов синтеза, отклонения от стехиометричности, наличия примесей и дефектов. В частности, влияние данных факторов является причиной значительных трансформаций в поведении структурных электронных и термоэлектрических свойств данного соединения, а также способствовать появлению полуметаллической фазы [1,2,14–16]. Существенно, что величина низкоэнергетического поглощения в данном соединении многократно ниже той, что наблюдается в металлических средах [20]. По-видимому, это обстоятельство обусловлено малой концентрацией свободных электронов, что качественно коррелирует с результатами измерений электросопротивления в FeSb_2 [14–16], величина которого при комнатной температуре на три порядка превышает значения данного параметра в хороших металлах. В связи с обсуждением природы низкоэнергетического оптического поглощения следует отметить, что в работах [7,8] сообщается о возможности образования еще одной, существенно меньшей по ширине, энергетической щели в электронном спектре FeSb_2 , о чем свидетельствует появление резкой аномалии в спектре отражательной способности на фоне друдевского поглощения при длине волны $\sim 50 \mu\text{m}$ (0.025 eV).

4. Заключение

В работе исследованы оптические свойства бинарного интерметаллического соединения FeSb_2 . Эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные, спектральные зависимости которых использовались для получения ряда оптических характеристик материала. В рамках приближения локальной электронной плотности проведены расчеты электронной структуры в интер-

вале $\pm 6 \text{ eV}$ от уровня Ферми. Показано, что характер частотной дисперсии оптической проводимости в области квантового поглощения света удовлетворительно воспроизводится теоретической кривой $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$, рассчитанной из плотности электронных состояний. Структура экспериментального спектра $\sigma(\omega)$ в низкоэнергетической области указывает на возможность существования в плотности состояний глубокого провала шириной в десятки доли электрон-вольта, что коррелирует с результатами зонных вычислений.

Список литературы

- [1] P. Sun, N. Oeschler, S. Johnsen, B.B. Iversen, F. Steglich. Dalton Transactions **39**, 1012 (2010).
- [2] K. Wang, R. Hu, J. Warren, C. Petrovic. J. Appl. Phys. **112**, 013703 (2012).
- [3] P. Sun, W. Xu, J.M. Tomczak, G. Kotliar, M. Søndergaard, B.B. Iversen, F. Steglich. Phys. Rev. B **88**, 245203 (2013).
- [4] C. Petrovic, J.W. Kim, S.L. Bud'ko, A.I. Goldman, P.C. Canfield. Phys. Rev. B **67**, 155205 (2003).
- [5] C. Petrovic, Y. Lee, T. Vogt, N.Dj. Lazarov, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield. Phys. Rev. B **72**, 045103 (2005).
- [6] H. Takahashi, R. Okazaki, Y. Yasui, I. Terasaki. Phys. Rev. B **84**, 205215 (2011).
- [7] A. Perucchi, L. Degiorgi, R. Hu, C. Petrovic, V.F. Mitrović. Eur. Phys. J. B **54**, 175 (2006).
- [8] A. Herzog, M. Marutzky, J. Sichelschmidt, F. Steglich. Phys. Rev. B **82**, 245205 (2010).
- [9] A.V. Lukoyanov, V.V. Mazurenko, V.I. Anisimov, M. Sigrist, T.M. Rice. Eur. Phys. J. B **53**, 205 (2006).
- [10] A.A. Gippius, K.S. Okhotnikov, M. Baenitz, A.V. Shevelkov. Solid State Phenom. **152–153**, 287 (2009).
- [11] G. Kuhn, S. Mankovsky, H. Ebert. Phys. Rev. B **87**, 085113 (2013).
- [12] M. Brahmia, B. Bennecer, A. Hamidani. Mater. Sci. Eng. B **178**, 1249 (2013).
- [13] J.M. Tomczak, K. Haule, T. Miyake, A. Georges, G. Kotliar. Phys. Rev. B **82**, 085104 (2010).
- [14] A. Bentien, G.K.H. Madsen, S. Johnsen, B.B. Iversen. Phys. Rev. B **74**, 205105 (2006).
- [15] J. Janaki, A. Mani, A.T. Satya, T.G. Kumary, S. Kalavathi, A. Bharathi. Phys. Status Solidi B **249**, 1756 (2012).
- [16] P. Sun, M. Søndergaard, B.B. Iversen, F. Steglich. Ann. Phys. **523**, 612 (2011).
- [17] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [18] A.O. Shorikov, A.V. Lukoyanov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. Phys. Rev. B **72**, 024458 (2005).
- [19] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, I.A. Nekrasov. Phys. Rev. B **73**, 094410 (2006).
- [20] М.М. Носков. Оптические и магнетооптические свойства металлов. УНЦ АН СССР. Свердловск (1983). 220 с.

Редактор К.В. Емцев