

01,09

## Оптические свойства соединений $\text{YFe}_2$ и $\text{TbFe}_2$

© 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 18 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 4 марта 2020 г.

Принята к публикации 4 марта 2020 г.

Выполнены эллипсометрические исследования оптических свойств интерметаллических соединений  $\text{YFe}_2$  и  $\text{TbFe}_2$  в интервале длин волн  $0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$ , определен ряд электронных и спектральных характеристик. Природа межзонного поглощения света в исследуемых материалах обсуждается на основе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических спектров оптической проводимости. Показано, что экспериментальные оптические проводимости соединений в области квантовых электронных переходов качественно согласуются со спектрами, рассчитанными из плотностей электронных состояний.

**Ключевые слова:** оптические свойства, соединения  $R\text{Fe}_2$ .

DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49463.033

### 1. Введение

Бинарные интерметаллические соединения, представляющие семейство  $R\text{Fe}_2$  ( $R$  — редкоземельный металл), характеризуются многообразием физико-химических свойств. Данные материалы с кубической ГЦК-решеткой типа  $\text{MgCu}_2$  (фаза Лавеса  $C15$ , пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) обладают уникальными с точки зрения практического использования характеристиками: высокими температурами Кюри  $T_C$ , гигантской магнитострикцией, большими величинами магнитной анизотропии и магнетокалорического эффекта, оптимальными термоэлектрическими характеристиками, высокой способностью к обратимому поглощению атомов водорода и т.д. [1–6]. Как показали исследования, особенности физических свойств данных соединений обусловлены двойственной природой электронных состояний: сосуществованием и взаимодействием локализованных  $4f$ -электронов редкоземельного атома и коллективизированных  $3d$ -электронов атомов Fe. При описании физических характеристик этих материалов в последнее время учитываются эффекты кристаллического поля и корреляционные взаимодействия в электронной системе, связанные с сильным кулоновским отталкиванием между  $f$ -электронами. К указанному семейству интерметаллидов, как правило, относят соединения  $\text{YFe}_2$ , где атом иттрия с незаполненной  $f$ -оболочкой является изоэлектронным аналогом трехвалентного редкоземельного атома. Интерметаллиды  $\text{YFe}_2$  и  $\text{TbFe}_2$  характеризуются высокими  $T_C$  (соответственно 535 и 700 К [7]), значительными магнитострикционными [8], магнетокалорическими [9] и магнитооптическими [10–11] эффектами, а также большой способностью к абсорбции водорода [12]. При легировании данных соединений атомами других переходных металлов, их магнитные свойства существенно трансформируются вследствие изменения

параметров кристаллической решетки и обменных взаимодействий [13,14].

Большая вариативность физических свойств соединений  $\text{YFe}_2$  и  $\text{TbFe}_2$  стимулирует интерес к исследованию их электронной структуры. С использованием различных вычислительных методов были выполнены расчеты энергетических спектров данных материалов [15–21], в которых определена природа и особенности электронных состояний вблизи уровня Ферми  $E_F$ . Для изучения электронной структуры  $\text{YFe}_2$  и  $\text{TbFe}_2$  в различных областях энергетического спектра применялись также фотоэмиссионные [22–24] и спектральные [10,11,25] методы. В настоящей работе для получения дополнительной информации об электронных характеристиках и зонной структуре данных соединений используется оптический метод исследования, охватывающий широкий диапазон длин волн, включающий УФ-, видимую и ИФ-области спектра. Экспериментальные результаты сопоставляются с теоретическими данными, ранее полученными из первопринципных расчетов зонной структуры.

### 2. Эксперимент

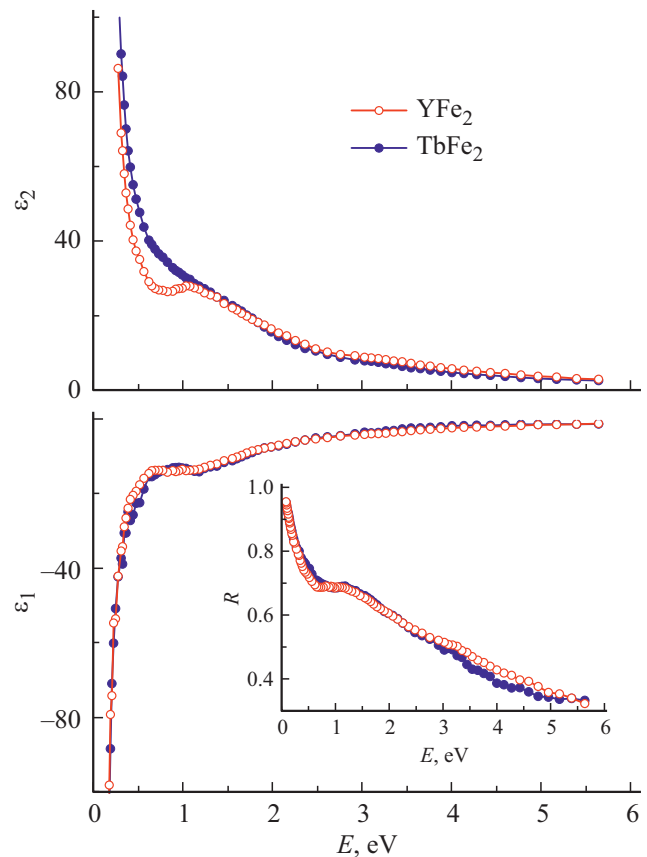
Поликристаллические образцы соединений  $\text{YFe}_2$  и  $\text{TbFe}_2$  были приготовлены методом индукционной плавки из высокочистых составных компонентов в атмосфере аргона в соответствии с технологией, представленной в работе [26]. Для получения фазовой однородности сплавы несколько раз переплавлялись и подвергались многочасовому вакуумному отжигу при температуре  $\sim 950$  К. Рентгеновский анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-6 в  $\text{CuK}\alpha$  излучении, подтвердил однофазность кубических структур  $C15$  данных интерметаллидов с параметрами кристаллических решеток, близких к полученным в [26,27]. Спектральные харак-

теристики соединений исследовались при комнатной температуре в интервале длин волн  $\lambda = 0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$  (энергия  $E = 0.083\text{--}5.64\ \text{eV}$ ). Для измерений использовался эллипсометрический метод Битти, основанный на определении разности фаз и отношения амплитуд световых волн  $s$ - и  $p$ -поляризаций, отраженных от плоскости образца. Данные параметры позволяют вычислить оптические постоянные исследуемого материала: показатели преломления  $n(\lambda)$  и коэффициенты поглощения  $k(\lambda)$ . Эксперименты выполнены при углах падения света  $70\text{--}80^\circ$  и азимуте поляризатора  $45^\circ$ . Плоские зеркальные поверхности, характеризуемые 14-м классом чистоты (высота неровностей  $\sim 0.01\ \mu\text{m}$ ), были приготовлены полированием на алмазных пастах различной зернистости. Погрешность в определении оптических постоянных не превышала 2%, увеличиваясь до 4% в крайних точках исследуемого энергетического интервала. Глубина проникновения света  $\delta = c/\omega k$  ( $c$  и  $\omega$  — скорость и частота света) возрастает от нескольких десятков (УФ-область) до нескольких сотен атомных слоев (ИК-диапазон), что позволяет трактовать оптические параметры как объемные характеристики изучаемых материалов. По значениям  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  рассчитаны частотно зависимые функции, характеризующие их спектральные свойства: действительная  $\varepsilon_1$  и мнимая  $\varepsilon_2$  части комплексной диэлектрической проницаемости, отражательная способность  $R$ , а также оптическая проводимость  $\sigma$ . Отметим, что оптические эксперименты, выполненные ранее на данных соединениях [10,11,25], были проведены в значительно более узком спектральном диапазоне и ограничены в ИК-области длиной волны, не превышающей  $1\ \mu\text{m}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

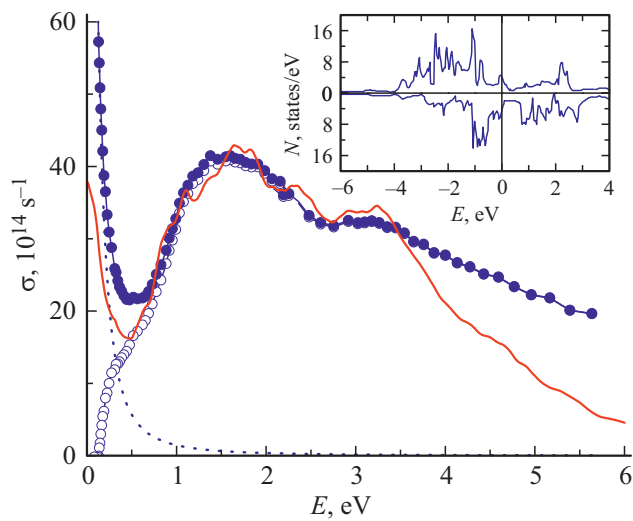
Во всем диапазоне длин волн выполняется соотношение  $k > n$ , что является оптическим критерием проводимости материалов металлического типа. Поведение энергетических зависимостей  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  и  $R$ , представленных на рис. 1, также характерно для высокопроводящих сред. Значения  $\varepsilon_1(E)$  на всех частотах являются отрицательными, а зависимость  $\varepsilon_2(E)$  при  $\omega \rightarrow 0$  показывает резкий подъем, связанный с внутризонным ускорением электронов электромагнитной волной. Отражательная способность  $R(E)$ , дисперсия которой почти тождественна для обоих соединений, с уменьшением энергии квантов резко возрастает, приближаясь к единице.

На рис. 2 и 3 приведены энергетические зависимости оптической проводимости исследуемых соединений. Данный параметр характеризует интенсивность и частотное распределение оптического отклика материала, отражающего световую волну. Экспериментальные спектры  $\sigma(E)$ , полученные для  $\text{YFe}_2$  и  $\text{TbFe}_2$ , представлены закрашенными кружками. Резкий подъем проводимости в низкоэнергетическом интервале  $E \lesssim 0.5\ \text{eV}$  (ИК-диапазон) обусловлен внут-

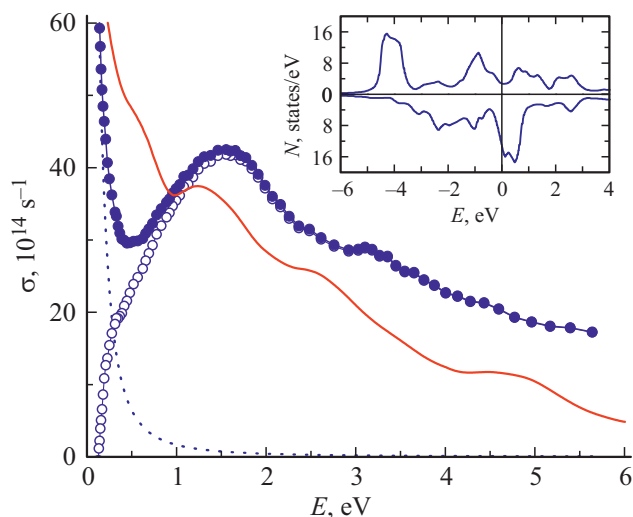


**Рис. 1.** Отражательная способность  $R$ , действительная  $\varepsilon_1$  и мнимая  $\varepsilon_2$  части комплексной диэлектрической проницаемости соединений  $\text{YFe}_2$  и  $\text{TbFe}_2$ .

ризонным механизмом поглощения света ( $\sigma \sim \omega^{-2}$ ). Вклад данного механизма определяется кинетическими характеристиками электронов проводимости — плазменной  $\omega_p = [\omega^2(n^2 + k^2)^2/(n^2 - k^2)]^{1/2}$  и релаксационной  $\gamma = 2nk\omega/(k^2 - n^2)$  частотами [28]. Параметр  $\omega_p$  определяет частоту коллективных колебаний свободных электронов, а  $\gamma$  оценивает величину аддитивного вклада всех типов рассеяния электронов при их фотовозбуждении. Численные значения данных характеристик в ИК-области спектра не зависят от частоты света и стабилизируются при значениях  $\gamma = 1.5 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$ ,  $\omega_p = 5.5 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}$  ( $\text{YFe}_2$ ) и  $\gamma = 1.7 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$ ,  $\omega_p = 5.7 \cdot 10^{15}\ \text{s}^{-1}$  ( $\text{TbFe}_2$ ). Данные параметры, на основе соотношения  $N_{\text{eff}} = \omega_p^2 m / 4\pi e^2$  ( $e$  и  $m$  — заряд и масса свободного электрона), позволяют определить эффективные концентрации носителей заряда, которые близки по величине для обоих материалов:  $N_{\text{eff}} = 0.85 \cdot 10^{23}\ \text{cm}^{-3}$  ( $\text{YFe}_2$ ) и  $N_{\text{eff}} = 0.88 \cdot 10^{23}\ \text{cm}^{-3}$  ( $\text{TbFe}_2$ ). Вклад внутризонного поглощения, рассчитанный по формуле Друде  $\sigma_D = \omega_p^2 \gamma / 4\pi(\omega^2 + \gamma^2)$ , представлен на рис. 2 и 3 пунктирными линиями. Этот вклад, величина которого изменяется обратно пропорционально квадрату частоты света, становится пренебрежимо малым при  $E \gtrsim 2\ \text{eV}$ .



**Рис. 2.** Дисперсия оптической проводимости соединения  $\text{YFe}_2$ . Закрашенные кружки — экспериментальные данные, незакрашенные кружки — межзонный вклад, пунктирная кривая — внутризонный вклад. Сплошная кривая — расчет из полной плотности электронных состояний [15], представленной на вставке.



**Рис. 3.** Дисперсия оптической проводимости соединения  $\text{TbFe}_2$ . Закрашенные кружки — экспериментальные данные, незакрашенные кружки — межзонный вклад, пунктирная кривая — внутризонный вклад. Сплошная кривая — расчет из полной плотности электронных состояний [21], представленной на вставке.

С ростом энергии фотона (видимая и УФ-области спектра) в зависимостях  $\sigma(E)$  наблюдается образование широкой полосы межзонного поглощения, связанной с квантовыми переходами из занятых энергетических состояний в свободные. В спектрах оптической проводимости обоих соединений формируются интенсивные и близкие по форме абсорбционные полосы с двумя максимумами, локализованными вблизи 1.5 и 3 eV. Оценить вклад межзонных переходов в оптическую проводимость  $\sigma_{\text{inter}}$  (незакрашенные кружки на рис. 2

и 3) можно путем вычитания из экспериментальных зависимостей  $\sigma(E)$  внутризонного вклада  $\sigma_{\text{D}}(E)$ . Отметим, что в определенной области энергий внутри- и межзонные вклады сосуществуют. С учетом того, что структура наблюдаемых полос определяется реальным строением электронных спектров соединений, представляет интерес сравнить экспериментальные кривые  $\sigma(E)$  в области квантового поглощения с соответствующими теоретическими зависимостями, полученными из рассчитанных плотностей электронных состояний  $N(E)$ . Анализ результатов таких расчетов, проведенных различными авторами, показывает их существенное сходство для каждого из исследуемых соединений. В данном случае сравнение сделано на основе опубликованных вычислений зонной структуры ферромагнитных  $\text{YFe}_2$  [21] и  $\text{TbFe}_2$  [15]. Рассчитанные плотности состояний этих соединений для двух электронных подсистем с взаимно противоположным направлением спина ( $\uparrow$  и  $\downarrow$ ) представлены на вставках рис. 2 и 3. Данные расчеты показали, что в интервале энергий  $\sim -6 < E_{\text{F}} < 4$  eV доминируют сильно гибридные широкие Fe 3d- и Tb 5d-(Y 4d-) зоны, парциальные плотности состояний которых на порядок превышают соответствующие значения для s- и p-зон. При этом интенсивный всплеск плотности состояний  $\text{TbFe}_2$ , локализованный в энергетическом интервале  $\sim 0-0.5$  eV выше  $E_{\text{F}}$ , идентифицируется со свободными 4f $\downarrow$ - зонами тербия. Расчет межзонных оптических проводимостей соединений проведен по методу [29] на основе сверток плотностей состояний ниже и выше уровня Ферми при суммировании вкладов от обеих спиновых систем. Результаты такого расчета, носящего качественный характер вследствие равной вероятности всех типов электронных переходов, представлены на рис. 2 и 3 в произвольных единицах.

Сравнение показывает, что для  $\text{YFe}_2$  (рис. 2) наблюдается довольно близкое соответствие экспериментальных и теоретических зависимостей межзонной оптической проводимости. В рассчитанной кривой  $\sigma_{\text{inter}}$  отчетливо проявились два широких максимума, а их локализация и соотношение интенсивностей находятся в полном согласии с экспериментом. В свою очередь, для  $\text{TbFe}_2$  (рис. 3) различие в дисперсии межзонных оптических проводимостей является более заметным. Структуры этих кривых для данного соединения проявляют качественное сходство только при энергиях фотонов выше  $\sim 1$  eV, а максимумы в теоретическом спектре  $\sigma_{\text{inter}}$  сдвинуты в низкоэнергетическую сторону примерно на 0.5 eV. Обращает внимание, что в расчетных зависимостях  $\sigma_{\text{inter}}$  обоих соединений наблюдается наличие значительного низкоэнергетического вклада, растущего с уменьшением частоты света. Появление такого вклада, согласно вычислениям зонной структуры, связано с локализацией пиков парциальных плотностей d-состояний в  $\text{YFe}_2$  [21] и 4f-состояний в  $\text{TbFe}_2$  [15] на уровне Ферми. В экспериментальных зависимостях  $\sigma(E)$  проявление данных особенностей может маскироваться резким подъемом, связанным внутризонным поглощением

света. Следует отметить, что в расчетах, проводимых без учета правил отбора, величина низкоэнергетического вклада в межзонную проводимость, как правило, существенно завышена. Таким образом, проведенное сравнение показывает, что интенсивное межзонное поглощение в исследуемых материалах имеет близкий по природе характер и формируется за счет квантовых переходов в системе гибридизированных  $3d$ -зон Fe и  $4d$ -зон Y ( $5d$ -зон Tb). Вклад от поглощения, связанного с  $s$ - и  $p$ -электронными состояниями, незначителен ввиду малости их парциальных плотностей состояний. Несмотря на то, что в расчетном спектре  $\sigma_{inter}$  для  $TbFe_2$  предсказывается наличие подъемов, связанных с межзонами переходами  $d \rightarrow f$  типа (при  $E < 1$  eV и в интервале 4.5–5.5 eV), на экспериментальной кривой такие структурные особенности не идентифицированы. В целом качественное сходство частотных зависимостей межзонных оптических проводимостей исследуемых соединений свидетельствует о том, что опубликованные расчеты их электронной структуры дают реальное описание их спектральных свойств в области квантового поглощения света.

#### 4. Заключение

В работе представлены результаты экспериментально-го исследования оптических свойств бинарных интерметаллических соединений  $YFe_2$  и  $TbFe_2$ . Эллипсометрическим методом определены дисперсионные зависимости оптических постоянных, рассчитаны спектры диэлектрической проницаемости, отражательной способности и оптической проводимости. Основные структурные особенности частотных зависимостей межзонной оптической проводимости соединений удовлетворительно объясняются на основе ранее выполненных расчетов плотностей электронных состояний. Из спектральных данных в инфракрасной области определены характеристики электронов проводимости: концентрация, плазменная и релаксационная частоты.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема „Электрон“, № АААА-А18-118020190098-5).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 387 (2000).
- [2] G. Engdahl. *Handbook of Giant Magnetostrictive Materials*. Academic Press, N. Y. (2000). 386 p.
- [3] K. Aoki, H.-W. Li, K. Ishikawa. *J. Alloys Compd.* **404-406**, 559 (2005).
- [4] W.J. Ren, J.L. Yang, B. Li, D. Li, X.G. Zhao, Z.D. Zhang. *Phys. B: Condens. Matter* **404**, 3410 (2009).
- [5] F. Pourarian. *Phys. B: Condens. Matter* **321**, 18 (2002).
- [6] V. Paul-Boncour. *J. Alloys Compd.* **367**, 185 (2004).
- [7] J.J. Rhyne. *AIP Confer. Proceed.* **29**, 182 (1976).
- [8] А.С. Андреев, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин. *УФН* **158**, 553 (1989).
- [9] B. Konar, J. Kim, I.-H. Jung. *J. Phase Equilib. Diffus.* **38**, 509 (2017).
- [10] S.J. Lee, R.J. Lange, P.C. Canfield, B.N. Harmon, D.W. Lynch. *Phys. Rev. B* **61**, 9669 (2000).
- [11] J.Y. Rhee. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 4307 (1998).
- [12] S.F. Matar. *Progr. Solid State Chem.* **38**, 1 (2010).
- [13] Y.J. Tang. *JMMM* **167**, 245 (1997).
- [14] D. Wang, L. Ma, Y.B. Guo, X. Zhou. *Mater. Res. Express* **4**, 126106 (2017).
- [15] R. Tetean, E. Burzo, I.G. Deac, V. Pop. D. Benea. *JMMM* **316**, e387 (2007).
- [16] A. Bentouaf, R. Mebsout, H. Rached, S. Amari, A.H. Reshak, B. Aïssa. *J. Alloys Compd.* **689**, 885 (2016).
- [17] A.H. Reshak. *JMMM* **422**, 287 (2017).
- [18] V. Paul-Boncour, S.F. Matar. *Phys. Rev. B* **70**, 184435 (2004).
- [19] N. Moulay, H. Rached, M. Rabah, S. Benalia, D. Rached, A.H. Reshak, N. Benkhettou, P. Ruterana. *Comput. Mater. Sci.* **73**, 56 (2013).
- [20] R. Sharma, Y. Sharma. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 1003 (2017).
- [21] F.Z. Mohammad, S. Yehia, S.H. Aly. *Intern. J. Phys. Appl.* **2**, 135 (2010).
- [22] L. Braicovich, F. Ciccacci, E. Puppini, M. Sancrotti, E. Vescovo. *Solid State. Commun.* **79**, 379 (1991).
- [23] V.V. Nemoshkalenko, V.N. Uvarov, S.V. Borisenko. *J. Electr. Specr. Relat. Phenom.* **76**, 641 (1995).
- [24] E. Yáñez-Terrazas, V. Gallegos-Orozco, J.A. Matutes-Aquino, M.T. Ochoa-Lara, E. Espinosa-Magaña. *Adv. Mater. Res.* **68**, 89 (2009).
- [25] W. Zhang, J.M. Park, S.J. Lee, A.O. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *JMMM* **267**, 197 (2003).
- [26] J.A. Chelvane, S. Kasiviswanathan, M.V. Rao, G. Markandeyulu. *Bull. Mater. Sci.* **27**, 169 (2004).
- [27] R. Coehoorn. *Phys. Rev. B* **39**, 13072 (1989).
- [28] А.В. Соколов. *Оптические свойства металлов*. ГИФМЛ, М. (1961). 464 с.
- [29] I.I. Mazin, D.J. Singh, C. Ambrosch-Draxl. *Phys. Rev. B* **59**, 411 (1999).

Редактор К.В. Емцев