

01,09

Особенности оптических свойств полуметаллических соединений ScBi и YBi

© Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 26 июня 2023 г.

В окончательной редакции 26 июня 2023 г.

Принята к публикации 29 июня 2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований оптических свойств бинарных кубических соединений ScBi и YBi. Определены особенности частотной дисперсии диэлектрических функций в интервале длин волн 0.22–15 μm . Аномальное поведение спектральных характеристик в инфракрасной области спектра соответствует полуметаллической природе данных материалов. Слабый внутризонный вклад в низкоэнергетическую оптическую проводимость связан с главной особенностью их электронной структуры — локализацией уровня Ферми в области глубокого минимума плотности состояний. Особенности квантового поглощения света обсуждаются на основе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических спектров межзонной оптической проводимости.

Ключевые слова: полуметаллические соединения, монопниктиды, оптические свойства, электронная структура.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56243.137

1. Введение

Исследование бинарных соединений монопниктидов редких земель RX (где R — Sc, Y, Ln, а X — p -элементы V группы) вызывает большой интерес благодаря многообразию их структурных, электрических, магнитных и оптических свойств (см. обзор [1]), ряд которых имеет прикладное значение. В последние годы синтезировано большое количество таких интерметаллидов, физические характеристики которых изменяются в широком диапазоне от металлических до полупроводниковых. Возможности практического применения данных материалов связаны с проявлением таких свойств как сверхпроводимость, гигантское магнетосопротивление, большие магнетокалорические и магнетооптические эффекты [2–7]. Перспективным направлением является использование этих интерметаллидов в качестве материалов для оптоэлектроники [8,9]. Допирование соединений другими элементами, а также изменение стехиометрии приводит к направленной вариации большого числа магнитных, электрических и термодинамических параметров [10–12]. Данные монопниктиды кристаллизуются в кубической решетке, которая при высоких давлениях может трансформироваться в другие типы структуры [13,14]. Теоретические расчеты показали, что целый ряд таких интерметаллидов обладает необычной электронной структурой с аномалиями, характерными для новых квантовых материалов с уникальными физическими свойствами — топологических полуметаллов [15–18].

К соединениям подобного типа относятся немагнитные бинарные интерметаллиды ScBi и YBi с кубиче-

ской решеткой типа NaCl, которая при давлениях 25 и 23 GPa, соответственно, переходит в структуру типа CsCl, характеризуемую 5% уменьшением объема [19]. Среди публикаций по экспериментальному исследованию физических свойств монопниктидов редких земель известно всего несколько работ, посвященных данным соединениям. Показано, в частности, что эти материалы имеют низкую концентрацию носителей тока, на два порядка меньшую, чем в хороших металлах [20]. При этом температурная зависимость электросопротивления соответствует металлическому типу, монотонно возрастая с температурой. При изучении транспортных характеристик интерметаллида YBi были обнаружены экстремально высокие значения магнетосопротивления, достигающие при низких температурах 10⁵%, а также переход металл–изолятор, индуцируемый магнитным полем [21,22].

Расчеты электронных спектров ScBi и YBi, проведенные в последние годы в рамках различных вычислительных схем, показали наличие ряда особенностей в структуре и локализации Sc $3d$ -, Y $4d$ - и Bi $6p$ -состояний вблизи уровня Ферми E_F . Главная из этих особенностей — наличие широкой щели в плотности электронных состояний, существование которой, приводит к полуметаллическому характеру проводимости и предопределяет высокие термоэлектрические свойства данных материалов [19,23–28]. Гидростатическое давление, как показано в этих работах, модифицирует структуру электронных спектров, что, в свою очередь, является причиной трансформации ряда физических характеристик, в частности, резкого уменьшения магнетосопротивле-

ния и появления сверхпроводимости. Происходящая при этом инверсия $d-p$ энергетических зон приводит к существенному изменению дисперсии диэлектрических функций этих материалов в широком диапазоне энергий [25,28]. Уникальным свойством рассчитанных зонных спектров полуметаллических соединений ScBi и YBi является предсказание в них топологических особенностей — бесщелевых поверхностных состояний, т. н. ферми-дуг, что определяет существенное различие в скоростях переноса заряда на поверхности и в объеме. В последние годы такие свойства, перспективные для создания устройств сверхбыстрой электроники, активно изучались теоретически, а экспериментально были обнаружены в арсенидах тантала и ниобия [29,30].

Дополнительную информацию об электронной структуре данных соединений можно получить из исследований спектральных свойств. В настоящей работе для этой цели используется метод оптической эллипсометрии, охватывающий интервал длин волн, включающий УФ, видимый и ИК-диапазоны. Экспериментальные спектры оптической проводимости сопоставляются со спектрами, полученными из первопринципных расчетов зонной структуры, проведенных ранее.

2. Эксперимент

Исследуемые поликристаллические образцы соединений ScBi и YBi были приготовлены методом дуговой плавки стехиометрических пропорций высокочистых металлов (99.99%) в атмосфере чистого аргона. С целью гомогенизации полученные слитки отжигались в вакууме в течение недели при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$. Рентгеноструктурный анализ порошковых образцов показал, что оба сплава кристаллизуются в кубической структуре типа NaCl с параметрами решетки $a = 5.95 \text{ \AA}$ (ScBi) и $a = 6.24 \text{ \AA}$ (YBi), что близко к значениям, полученным ранее в работах [23,24,31]. Плоские зеркальные поверхности образцов были приготовлены последовательным полированием на алмазных пастах различной зернистости.

Оптические свойства образцов изучались эллипсометрическим методом, основанным на измерении амплитуд и фазовых сдвигов отраженных световых волн s - и p -поляризаций [32]. В интервале длин волн $\lambda = 0.22-15 \mu\text{m}$ (энергии $E = 0.083-5.64 \text{ eV}$) были определены оптические постоянные соединений — показатели преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты поглощения $k(\lambda)$. Измерения, выполненные при комнатной температуре с точностью 2–4%, охватывают ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра. Величины $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ использовались для расчетов дисперсионных зависимостей ряда функций, характеризующих оптические свойства исследуемых материалов — действительной $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимой $\varepsilon_2 = 2nk$ частей комплексной диэлектрической проницаемости, отражательной способности $R = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2]$ и

оптической проводимости $\sigma = \varepsilon_2\omega/4\pi$ (ω — частота света). В исследуемом интервале длин волн глубина проникновения электромагнитных волн $\delta = c/k\omega$ (c — скорость света) возрастает от нескольких десятков (УФ-область) до нескольких сотен атомных слоев (ИК-интервал), что позволяет рассматривать полученные оптические параметры как объемные характеристики исследуемых соединений.

3. Результаты и обсуждение

Зависимости оптических постоянных соединений ScBi и YBi от длины волны падающего на образец света представлены на рис. 1 (на вставке выделен коротковолновый интервал). С увеличением λ наблюдается существенный рост этих параметров. Во всем интервале длин волн выполняется соотношение $k > n$, характерное для металлических материалов. Появление максимумов в коротковолновой области связано с межзонным, а монотонная дисперсия выше $\sim 1.5 \mu\text{m}$ — с внутризонным (друдевским) поглощением света. Энергетические зависимости $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$ и $R(E)$ приведены на рис. 2. Поведение этих параметров с изменением частоты света также типично для проводящих сред. Это проявляется в том, что $\varepsilon_1(E)$ при всех энергиях остается отрицательной величиной, а в зависимостях $\varepsilon_2(E)$ и $R(E)$ в низкочастотном диапазоне наблюдается резкий подъем. При этом необходимо отметить, что относительно низкие значения $|\varepsilon_1|$ и R в ИК-области спектра указывают на существенное ослабление металлических свойств данных материалов. Отметим, что в хороших металлах при $E < 0.1 \text{ eV}$ величина $|\varepsilon_1|$ на два-три порядка выше, а отражательная способность R близка к единице [33].

Энергетические зависимости оптической проводимости ScBi и YBi представлены на рис. 3 кружками.

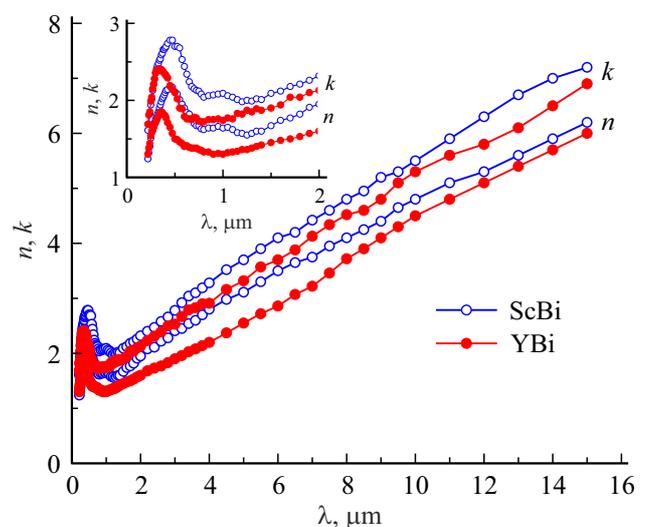


Рис. 1. Зависимость оптических постоянных соединений ScBi и YBi от длины волны падающего света. На вставке представлен коротковолновый интервал.

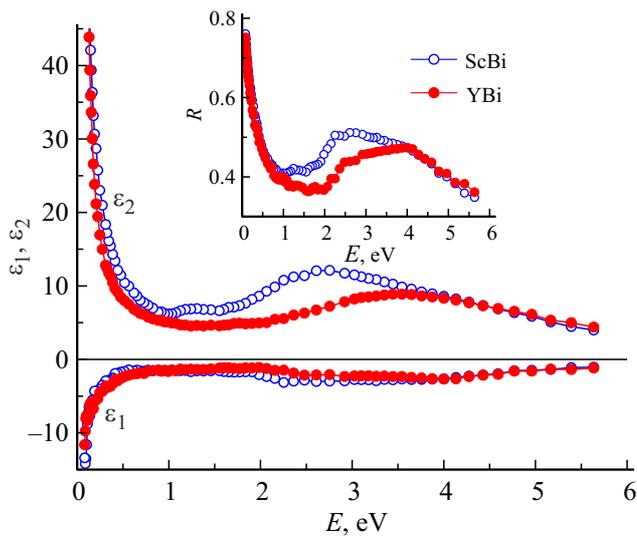


Рис. 2. Действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части комплексной диэлектрической проницаемости и отражательная способность R соединений ScBi и YBi.

В низкоэнергетической области спектра значения этого параметра в обоих соединениях довольно низкие, а их рост заметен лишь при энергиях, меньших ~ 0.2 eV. Такое поведение дисперсии $\sigma(E)$ резко отличается от друдевской зависимости $\sigma \sim \omega^{-2}$, типичной для металлических материалов и проявляемой в ИК-диапазоне частот. Подобное anomalous поведение данной функции наблюдалось ранее для ряда соединений, чья электронная структура характеризуется наличием энергетической щели на уровне Ферми [18,34,35]. С увеличением энергии фотонов при $E \gtrsim 1$ eV оптическая проводимость растет, а доминирующим механизмом возбуждения носителей тока светом является межзонное поглощение, связанное с квантовыми переходами электронов из занятых состояний в свободные. В контурах кривых $\sigma(E)$ обоих соединений наблюдаются интенсивные и близкие по форме абсорбционные полосы с максимумами в ультрафиолетовом диапазоне вблизи 3.2 (ScBi) и 4.1 eV (YBi).

Особенности экспериментальных зависимостей оптической проводимости можно качественно объяснить на основе расчетов зонных спектров и плотностей электронных состояний $N(E)$, выполненных в работе [19] и, в целом, соответствующих результатам, полученным в [23–26]. Вычисления показали, что в интервале энергий $-5 < E_F < 5$ eV в структуре зависимостей $N(E)$ интерметаллидов ScBi и YBi доминируют Sc 3*d*, 3*p*-, Y 4*d*, 4*p*- и Bi 6*p*-зоны, парциальные плотности которых формируют ряд интенсивных максимумов по обе стороны от E_F . При этом *d*-зоны имеют высокие значения плотностей как выше, так и ниже энергии Ферми, тогда как *p*-зоны — только при $E < E_F$. Парциальные вклады *s*-состояний невысоки и распределены равномерно по широкой области энергий. Результаты данных вычислений [19], приведенных на вставках рис. 3, определили

особенности структуры $N(E)$ исследуемых интерметаллидов. Главная из этих особенностей — наличие широкого провала (псевдощели) в окрестности E_F , на дне которого плотность состояний достигает почти нулевой отметки. Существование такой аномалии в спектре $N(E)$ является причиной низкой концентрации носителей тока в данных материалах, а также высоких величин электропроводности [20–22], на порядок превышающих соответствующие значения в хороших металлах. Аномально низкие значения $\sigma(E)$ в низкоэнергетической области и отсутствие друдевского подъема, наблюдаемые в данном исследовании, также свидетельствуют об ослаблении металлических свойств обоих соединений и позволяют рассматривать их как плохие металлы или полуметаллы.

С учетом того, что структура наблюдаемых спектров оптической проводимости определяется реальным стро-

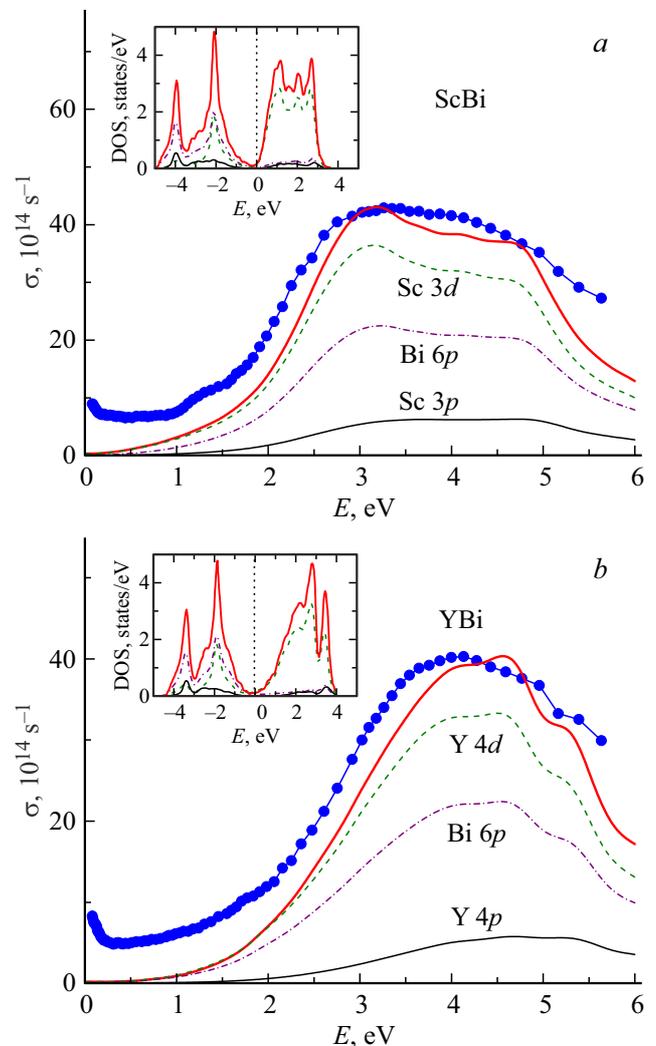


Рис. 3. Экспериментальная (кружки) и рассчитанная (жирная сплошная линия) энергетические зависимости оптической проводимости соединений ScBi и YBi. Также показаны вклады межзонных переходов с участием состояний Sc 3*d*, (Y 4*d*), Sc 3*p* (Y 4*p*) и Bi 6*p*. На вставках показаны полные и парциальные плотности состояний согласно [19].

ением электронных спектров соединений, представляет интерес сопоставить экспериментальные зависимости $\sigma(E)$ с теоретическими, полученными из опубликованных плотностей состояний [19]. Вычисления межзонных оптических проводимостей проведены по аналогии с методом, ранее использованным в [36], на основе сверток полных $N(E)$ ниже и выше E_F в предположении равной вероятности всех типов переходов. Результаты таких расчетов, носящих при указанной аппроксимации качественный характер, представлены на рис. 3 в произвольных единицах. Теоретические кривые оптической проводимости показывают довольно близкое соответствие экспериментальным зависимостям. Несмотря на некоторые различия в структурных элементах, рассчитанные спектры $\sigma(E)$ адекватно описывают наблюдаемую картину межзонного оптического поглощения, локализацию и ширину основных максимумов. Согласно электронной структуре [19] интенсивное межзонное поглощение в исследуемых соединениях имеет близкий по природе характер и связано, главным образом, с квантовыми переходами между заполненными гибридованными Sc 3d (Y 4d)- и Bi 6p-зонами и свободными состояниями Sc 3d (Y 4d). Вклад от других электронных состояний незначителен ввиду малости их парциальных плотностей. Наиболее значительные вклады в межзонную оптическую проводимость, связанные с различными электронными состояниями, показаны на рис. 3.

Таким образом, основными особенностями дисперсии оптической проводимости соединений ScBi и YBi является сильное межзонное поглощение света при энергиях $\sim 2\text{--}6\text{ eV}$ и отсутствие друдевского вклада в низкоэнергетической области спектра. Такое поведение $\sigma(E)$ непосредственно связано со своеобразной структурой их плотностей электронных состояний, а именно, наличием глубоких провалов в области энергий, примыкающей к уровню Ферми. Ширина данных особенностей, оцениваемая из эксперимента, составляет не менее 2 eV , что соответствует значениям, полученным в расчетах [19,23–25]. В целом наблюдаемая картина частотной дисперсии оптических характеристик ScBi и YBi свидетельствует о полуметаллических свойствах данных материалов.

4. Заключение

Выполнены экспериментальные исследования оптических свойств бинарных соединений ScBi и YBi в области длин волн $\lambda = 0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$. Эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$, с помощью которых определены энергетические зависимости диэлектрических функций, оптических проводимостей и отражательных способностей. Структура спектров оптической проводимости в области интенсивного межзонного поглощения света удовлетворительно объясняется в рамках ранее опубликованных первопринципных расчетов зонной структуры данных интерметаллидов. Показано, что зависимости $\sigma(E)$ соединений в

низкоэнергетической области характеризуются аномально низкими значениями, что свидетельствует о наличии глубоких провалов в их плотностях электронных состояний вблизи уровня Ферми. Полуметаллическая природа проводимости данных материалов, предсказываемая расчетами электронной структуры, подтверждается оптическими исследованиями.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема „Электрон“ № 122021000039-4).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.-G. Duan, R.F. Sabirianov, W.N. Mei, P.A. Dowben, S.S. Jaswal, E.Y. Tsybal. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 315220 (2007).
- [2] L. Ye, T. Suzuki, C.R. Wicker, J.G. Checkelsky. *Phys. Rev. B* **97**, 8, 081108(R) (2018).
- [3] М.П. Волков, Н.Н. Степанов. *ФТТ* **61**, 8, 1470 (2019).
- [4] E.J.R. Plaza, C.S. Alves, A.A. Coelho, S. Gama, P.J. von Ranke. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 2373 (2004).
- [5] W.J. Ban, D.S. Wu, B. Xu, J.L. Luo, H. Xiao. *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 405701 (2019).
- [6] H. Gu, F. Tang, Y.-R. Ruan, J.-M. Zhang, R.-J. Tang, W. Zhao, R. Zhao, L. Zhang, Z.-D. Han, B. Qian, X.-F. Jiang, Y. Fang. *Phys. Rev. Mater.* **4**, 12, 124204 (2020).
- [7] M. Zhang, X. Wang, A. Rahman, R. Dai, Z. Wang, Z. Zhang. *Phys. Rev. B* **101**, 6, 064106 (2020).
- [8] E.M. Krivoy, A.P. Vasudev, S. Rahimi, R.A. Synowicki, K.M. McNicholas, D.J. Ironside, R. Salas, G. Kelp, D. Jung, H.P. Nair, G. Shvets, D. Akinwande, M.L. Lee, M.I. Brongersma. *ACS Photonics* **5**, 3051 (2018).
- [9] F. Szmulowicz, K.G. Eyink. *J. Nanophotonics* **9**, 1, 093078 (2015).
- [10] M.E.A. Belhadj, H. Rached, D. Rached, S. Amari. *Comput. Condens. Matter* **16**, e00295 (2018).
- [11] D.X. Li, Y. Haga, H. Shida, T. Suzuki. *J. Appl. Phys.* **80**, 1, 264 (1996).
- [12] D.X. Li, Y. Haga, H. Shida, T. Suzuki, T. Koide, G. Kido. *Phys. Rev. B* **53**, 13, 8473 (1996).
- [13] P. Pandit, V. Srivastava, M. Rajagopalan, S.P. Sanyal. *Physica B: Condens. Matter* **405**, 9, 2245 (2010).
- [14] R. Dubey, S. Singh, G. Kaur. *Solid State Commun.* **338**, 114465 (2021).
- [15] Z. Li, D.-D. Xu, S.-Y. Ning, H. Su, T. Iitaka, T. Tohyama, J.-X. Zhang. *Int. J. Mod. Phys. B* **31**, 29, 1750217 (2017).
- [16] O. Pavlosiuk, M. Kleinert, P. Swatek, D. Kaczorowski, P. Wiśniewski. *Sci. Rep.* **7**, 12822 (2017).
- [17] P. Wadhwa, T.J.D. Kumar, A. Shukla, R. Kumar. *Solid State Commun.* **358**, 114976 (2022).
- [18] Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, S.T. Baidak, A.V. Lukoyanov. *Solid State Sci.* **136**, 107085 (2023).
- [19] N. Acharya, S.P. Sanyal. *Solid State Commun.* **266**, 39 (2017).

- [20] O. Pavlosiuk, P. Swatek, D. Kaczorowski, P. Wiśniewski. *Phys. Rev. B* **97**, 23, 235132 (2018).
- [21] C.Q. Xu, B. Li, M.R. van Delft, W.H. Jiao, W. Zhou, B. Qian, N.D. Zhigadlo, D. Qian, R. Sankar, N.E. Hussey, X. Xu. *Phys. Rev. B* **99**, 2, 024110 (2019).
- [22] B. Qian, F. Tang, Y.R. Ruan, Y. Fang, Z.D. Han, X.F. Jiang, J.-M. Zhang, S.Y. Chen, D.H. Wang. *J. Mater. Chem. C* **6**, 37, 10020 (2018).
- [23] M. Shoaib, G. Murtaza, R. Khenata, M. Farooq, R. Ali. *Comput. Mater. Sci.* **79**, 239 (2013).
- [24] M. Kakihana, K. Nishimura, T. Takeuchi, Y. Haga, H. Harima, M. Hedo, T. Nakama, Y. Ōnuki. *J. Phys. Soc. Jpn* **88**, 4, 044712 (2019).
- [25] M. Narimani, S. Yalameha, Z. Nourbakhsh. *Physica E* **122**, 114199 (2020).
- [26] S. Azzi, H. Boublenza, A. Zaoui, M. Ferhat. *Comput. Mater. Sci.* **65**, 331 (2012).
- [27] A.K. Ahirwar, M. Aynyas, Y.S. Panwar, S.P. Sanyal. *Adv. Mater. Res.* **1141**, 39 (2016).
- [28] M. Narimani, Z. Nourbakhsh. *J. Phys. Chem. Solids* **145**, 109537 (2020).
- [29] B.Q. Lv, N. Xu, H.M. Weng, J.Z. Ma, P. Richard, X.C. Huang, L.X. Zhao, G.F. Chen, C.E. Matt, F. Bisti, V.N. Strocov, J. Mesot, Z. Fang, X. Dai, T. Qian, M. Shi, H. Ding. *Nature Phys.* **11**, 724 (2015).
- [30] S.-Y. Xu, N. Alidoust, I. Belopolski, Z. Yuan, G. Bian, T.-R. Chang, H. Zheng, V.N. Strocov, D.S. Sanchez, G. Chang, C. Zhang, D. Mou, Y. Wu, L. Huang, C.-C. Lee, S.-M. Huang, B.K. Wang, A. Bansil, H.-T. Jeng, T. Neupert, A. Kaminski, H. Lin, S. Jia, M.Z. Hasan. *Nature Phys.* **11**, 748 (2015).
- [31] M.N. Abdusalyamova, A.G. Chuiko, E.I. Shishkin, O.I. Rachmatov. *J. Alloys Compd.* **240**, 1–2, 272 (1996).
- [32] H. Fujiwara. *Specroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley Sons, N.Y. (2007). 392 p.
- [33] M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell, S.E. Bell, R.R. Bell, R.W. Alexander Jr., C.A. Ward. *Appl. Opt.* **22**, 7, 1099 (1983).
- [34] V. Bellani, G. Guizzetti, F. Marabelli, A. Piaggi, A. Borghesi, F. Nava, V.N. Antonov, V.I.N. Antonov, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **46**, 15, 9380 (1992).
- [35] W.R.L. Lambrecht. *Phys. Rev. B* **62**, 20, 13538 (2000).
- [36] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, I.A. Nekrasov. *Phys. Rev. B* **73**, 9, 094410 (2006).

Редактор К.В. Емцев