01,16

Оптические и диэлектрические характеристики полуметаллических соединений $Y_x La_{1-x} Bi \ (0 \le x \le 1)$

© Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия E-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 29 марта 2024 г. В окончательной редакции 29 марта 2024 г. Принята к публикации 31 марта 2024 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований оптических и диэлектрических свойств кубических соединений $Y_x La_{1-x}$ Bi. В спектральном интервале $0.22-15\,\mu$ m эллипсометрическим методом измерены показатели преломления и коэффициенты поглощения, с использованием которых рассчитаны энергетические зависимости диэлектрической проницаемости, отражательной способности, оптической проводимости и функции характеристических потерь электронов. Особенности квантового поглощения света интерпретируются на основе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических спектров оптической проводимости. Аномальное поведение спектральных характеристик в инфракрасном интервале спектра подтверждает полуметаллическую природу соединений.

Ключевые слова: оптические свойства, диэлектрические функции, оптическая проводимость, интерметаллические соединения, электронная структура.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58066.71

1. Введение

Интерметаллические бинарные соединения редкоземельных элементов с *р*-металлами V группы (монопниктиды) с разнообразными структурными, электрическими и магнитными свойствами активно изучаются в последние годы. Синтезировано и исследовано большое количество подобных материалов, физические характеристики которых варьируются в широком интервале от полупроводниковых до металлических (см. обзор [1]). В данных соединениях обнаружены различные типы магнитного упорядочения [2,3], а их электронные и кристаллические параметры чувствительны к высокому давлению [4,5], примесям замещения [6,7] и изменению стехиометрии [8,9]. Перспективы практических приложений монопниктидов РЗМ связаны с такими свойствами, как гигантское магнетосопротивление [10,11], сверхпроводимость [12], большие магнетокалорические [13] и магнетооптические [14,15] эффекты. Особенности электронной структуры таких соединений позволяют использовать их в качестве материалов для оптоэлектронных устройств [16,17].

Представителями указанной группы материалов являются бинарные немагнитные соединения YBi и LaBi, обладающие кубической решеткой типа NaCl, переходящей при высоких давлениях 23 и 11.5 GPa соответственно в тетрагональную структуру типа CsCl. Объемный коллапс при таком переходе достигает значений 5% (YBi) и 8.9% (LaBi) [18,19]. Немногочисленные экспериментальные исследования показали, что особенности температурных зависимостей транспортных свойств данных соединений объясняются полуметаллическим типом проводимости и

низкой концентрацией носителей тока [20,21]. В обоих материалах обнаружено экстремально высокое магнетосопротивление, достигающее при низких температурах значений порядка 10⁵%, а также скачкообразный переход в сверхпроводящее состояние, индуцируемый высоким давлением [22,23].

Для соединений YBi и LaBi в последние годы в рамках различных вычислительных схем были выполнены расчеты зонных спектров, показавшие наличие ряда особенностей в структуре электронных состояний вблизи энергии Ферми E_F [24-27]. Главная из этих особенностей — наличие глубокой щели на E_F в плотностях состояний обоих соединений, что объясняет их полуметаллические свойства, а также высокую термоэлектрическую способность. В теоретических работах [28-31] проведен анализ изменения структурных, термодинамических и механических свойств данных соединений при воздействии температуры и гидростатического давления. Недавно проведенные расчеты [32,33], а также магнитные и фотоэмиссионные исследования [34-36] показали, что исследуемые материалы обладают свойствами трехмерных топологических полуметаллов. Их общая особенность заключается в том, что в зонной структуре присутствуют аномальные точки, в которых валентная зона касается зоны проводимости. Такая ситуация порождает целый ряд новых физических явлений, касающихся их объемных и поверхностных свойств.

Допирование данных бинарных интерметаллидов другими элементами существенно влияет на их кристаллические, электронные и термодинамические характеристики [37,38]. Направленные изменения физических свойств, происходящие при внедрении примеси, могут использоваться для оптимизации функциональных характеристик исследуемых материалов. Как показали расчеты [37], частичное замещение иттрия атомами лантана в YBi существенно модифицирует зонный спектр данного соединения, плотность электронных состояний, структурные, механические и термодинамические параметры. Дополнительная информация об особенностях эволюции энергетических зон тройных соединений Y_rLa_{1-r}Bi может быть получена из спектральных исследований. В настоящей работе изучаются оптические и диэлектрические свойства данной системы с целью получения информации об их концентрационной зависимости и корреляции с перестройкой электронной структуры. Исследования проведены в широком интервале длин волн, включающем инфракрасный, видимый и ультрафиолетовый диапазоны спектра.

2. Эксперимент

Исследуемые поликристаллические образцы соединений Y_xLa_{1-x}Bi (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) были приготовлены методом дуговой плавки стехиометрических пропорций высокочистых металлов (~ 99.99%) в атмосфере чистого аргона. Выплавленные слитки с целью гомогенизации отжигались в вакууме 10⁻⁵ mm · Hg при температуре ~ 800°С в течение 10 h. Рентгенографический анализ порошковых образцов, проведенный в CuK_{α} -излучении на дифрактометре ДРОН-6, подтвердил формирование во всех исследуемых сплавах кубической структуры типа NaCl. Для бинарных YBi и LaBi значения параметра кристаллической решетки близки к опубликованным ранее [25,26] и составляют a = 6.238 и 6.570 Å. В тройных сплавах с x = 0.25, 0.5 и 0.75 величина параметра решетки последовательно уменьшается, принимая значения a = 6.489, 6.404 и 6.322 Å соответственно.

Плоские зеркальные поверхности образцов, необходимые для оптического эксперимента, были получены механическим шлифованием с последующим полированием на алмазных пастах различной дисперсности. Измерения оптических постоянных — показателей преломления и поглощения, выполнены с точностью 2–4% в интервале длин волн $\lambda = 0.22-15 \,\mu$ m ($E = 0.083-5.64 \,\mathrm{eV}$) эллипсометрическим методом Битти, основанном на определении амплитуд и фазовых сдвигов отраженных световых волн *s*- и *p*-поляризаций. Значения оптических постоянных использованы для вычисления действительной $\varepsilon_1(E)$ и мнимой $\varepsilon_2(E)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости, отражательной способности R(E) и оптической проводимости $\sigma(E) = \varepsilon_2 \omega / 4\pi \ (\omega$ частота световой волны).

3. Результаты и обсуждение

Дисперсионные зависимости $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$ и R(E) исследуемых соединений представлены на рис. 1. Поведе-



Рис. 1. Диэлектрические функции $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ и отражательная способность R(E) соединений $Y_x La_{1-x} Bi$.

ние данных параметров с изменением энергии фотона в целом характерно для металлических сред. Об этом свидетельствуют отрицательные значения ε_1 во всем диапазоне частот, а также типичное для проводящих материалов разделение спектров на области внутри- и межзонного оптического поглощения. В то же время невысокие значения *R* и $|\varepsilon_1|$ в ИК-области спектра указывают на ослабление металлических свойств данных соединений по сравнению с хорошими металлами, в которых отражательная способность приближается к единице, а величина $|\varepsilon_1|$ на два-три порядка выше [39]. Все кривые, приведенные на рис. 1, характеризуется широкими структурами, природа возникновения которых связана с межзонным поглощением света. Энергетическое положение и интенсивность данных особенностей существенно зависят от концентрации примеси, что отражается в трансформации формы представленных спектров. Рост содержания атомов иттрия приводит к сдвигу максимумов в высокоэнергетическую сторону с одновременным уменьшением их высоты, что особенно выразительно проявляется в зависимостях $\varepsilon_2(E)$ и R(E).

Спектральные зависимости оптической проводимости исследуемого семейства соединений $Y_x La_{1-x} Bi$ представлены на рис. 2 (кривые сдвинуты относительно друг друга по оси ординат на 20 единиц). При энергиях выше ~ 1 eV характер дисперсии всех кривых опре-



Рис. 2. Оптическая проводимость соединений $Y_x La_{1-x} Bi$. Кружки — эксперимент, непрерывные линии — расчет из плотностей состояний [37]. Кривые сдвинуты относительно друг друга по оси ординат на 20 единиц.

деляется квантовым поглощением света, о чем свидетельствует наличие интенсивных абсорбционных полос, спектральный профиль которых существенно меняется в зависимости от состава соединения. Если в зависимости $\sigma(E)$ бинарного интерметаллида YBi (верхняя кривая) наблюдается одна широкая полоса с максимумом вблизи 4 eV, то с увеличением содержания лантана ее форма существенно видоизменяется. На высокоэнергетическом склоне полосы при этом образуется новая структура -"плечо", переходящее с уменьшением *х* в другой, менее интенсивный максимум. Локализация основного максимума при этом последовательно сдвигается в низкоэнергетическую сторону и для бинарного LaBi принимает значение 2.9 eV. В длинноволновой области спектра величины $\sigma(E)$ довольно низкие, а их слабый рост наблюдается только при энергиях ниже ~ 0.3 eV. Такое поведение оптической проводимости кардинально отличается от друдевской зависимости $\sigma \sim 1/\omega^2$, типичной для металлических материалов и, как правило, имеющей место ниже $\sim 1 \, \mathrm{eV}$ [39]. Ранее подобный аномальный ход дисперсии $\sigma(E)$ в ИК диапазоне спектра наблюдался в соединениях, в которых плотность электронных состояний характеризуется глубоким провалом на уровне Ферми [40,41].

Особенности частотных зависимостей оптической проводимости интерметаллидов Y_xLa_{1-x}Bi, наблюдаемые в эксперименте, можно качественно объяснить на основе расчетов их электронных спектров, выполненных в работе [37]. Вычисления показали, что в интервале энергий $-10 < E_F < 10 \,\text{eV}$ в плотностях электронных состояний N(E) всех соединений доминируют Y 4d, 5p, La 5d, 6p, 4f, Bi 6p-зоны, за счет которых формируется несколько интенсивных максимумов ниже и выше уровня Ферми. При этом *d*-зоны имеют высокие парциальные плотности по обе стороны от E_F, а *р*-зоны — только при энергиях ниже E_F. В тройных интерметаллидах, а также в LaBi, узкие интенсивные максимумы N(E), связанные с La 4f-зонами, расположены в интервале 1.4-1.7 eV выше E_{F} . Во всех соединениях парциальные вклады s-состояний малы и распределены по широкой области энергий. Результаты расчетов полных и парциальных N(E) показывают наличие глубокого минимума шириной ~ 2 eV, в который попадает уровень Ферми. Существование данной особенности в плотностях состояний бинарных YBi и LaBi является причиной низкой концентрации электронов проводимости и высокого электросопротивления данных материалов [20-23]. Аномально низкие значения экспериментальной оптической проводимости, наблюдаемые в низкоэнергетической области спектра, также соответствуют представленной в [37] картине N(E) и свидетельствуют об ослаблении металлических свойств исследуемых соединений.

Модификация спектров $\sigma(E)$ в области квантового поглощения света вызвана последовательной перестройкой электронной структуры соединений в процессе частичного замещения атомов лантана атомами иттрия [37]. Наиболее существенные изменения в электронной плотности состояний при этом происходят выше уровня Ферми в диапазоне 1–4 eV, где структура N(E) определяется гибридизованными d- и f-зонами атомов этих элементов. С увеличением содержания лантана плотность *d*-состояний изменяется довольно слабо, а интенсивность максимума, связанного с 4*f*-состояниями, существенно возрастает. Представляет интерес сравнить экспериментальные спектры оптической проводимости с соответствующими зависимостями, рассчитанными из плотностей состояний, опубликованных в [37]. Вычисления межзонных оптических проводимостей всех соединений выполнены по методу [42] на основе сверток полных N(E) ниже и выше $E_{\rm F}$ в предположении равной вероятности всех типов электронных переходов. Результаты таких расчетов представлены в произвольных единицах на рис. 2 совместно с эмпирическими зависимостями. Сравнение показывает качественное соответствие теоретических и экспериментальных кривых. Как для бинарных, так и для тройных соединений в вычислениях воспроизводятся основные особенности и характер трансформации спектров при увеличении содержания примеси. В частности, расчет адекватно описывает локализацию и ширину основной полосы



Рис. 3. Экспериментальные (кружки) и рассчитанные (жирные сплошные линии) энергетические зависимости оптической проводимости соединений YBi, $Y_{0.5}La_{0.5}Bi$ и LaBi. Также показаны парциальные вклады от межзонных переходов с участием La 5d, Y 4d, La 4f и Bi 6p электронных состояний. На вставках показаны полные плотности состояний по данным расчетов [37].

поглощения, изменение ее профиля и смещение по энергии, происходящее с изменением *x*.

Рассмотрим подробнее происхождение широких абсорбционных полос в спектрах $\sigma(E)$ на примере бинарных интерметаллидов YBi и LaBi и соединения Y_{0.5}La_{0.5}Bi промежуточного состава. Согласно плотностям электронных состояний, представленных по данным [37] на вставках рис. 3, природа интенсивного межзонного поглощения в этих материалах имеет сходный характер. Она связана, преимущественно, с квантовыми переходами электронов из заполненных гибридизованных Y 4d, 5p (La 5d, 6p) и Bi 6p-зон в свободные Y 4d (La 5d, 4f) энергетические зоны. Соответствующие зоны идентифицируются с областями повышенных значений N(E), имеющих различные структуры и отделенных друг от друга глубокой щелью. На рис. 3 совместно с межзонными оптическими проводимостями, рассчитанными из полных плотностей N(E), показаны наиболее значительные вклады, связанные с различными электронными состояниями. Так, в бинарном YBi основной вклад в образование полосы поглощения обусловлен электронными возбуждениями с участием Y 4d и Bi 6p-зон. Такие переходы формируют две широкие полосы с максимумами вблизи 4.3 eV. В свою очередь, в соединениях LaBi и Y_{0.5}La_{0.5}Bi, как следует из структуры парциальных вкладов, максимумы в $\sigma(E)$ обусловлены, главным образом, переходами электронов с заполненных состояний ниже E_F в свободные 4fсостояния. Формируемые такими переходами полосы поглощения имеют ассиметричный вид с "наплывом" на высокоэнергетическом склоне. Таким образом, главные особенности частотной дисперсии спектров оптической проводимости соединений Y_xLa_{1-x}Bi состоят в наличии сильного межзонного поглощения света при энергиях выше $\sim 1 \, \text{eV}$ и аномально низкого низкоэнергетического вклада. Структура зависимостей $\sigma(E)$ качественно интерпретируется в рамках расчетов зонной структуры данных материалов [37], предсказавших широкие $(\sim 2 \, \text{eV})$ щели на уровне Ферми в плотностях электронных состояний, и свидетельствует об их полуметаллических свойствах.

Компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ε_1 и ε_2 , полученные в эксперименте, дают возможность рассчитать для всех соединений функции объемных характеристических потерь электронов Im $(-1/\varepsilon) = \varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$. Данный параметр, максимум которого имеет место при $\varepsilon_1 \rightarrow 0$, характеризует дискретные потери электронов при возбуждении объем-



Рис. 4. Функции объемных характеристических потерь энергии электронов соединений Y_xLa_{1-x}Bi.

ных плазменных колебаний. Расположение максимума этой функции на шкале энергий позволяет оценить величину плазменной частоты электронов проводимости. Энергетические зависимости Im $(-1/\varepsilon)$, представленные на рис. 4, показывают, что такие максимумы локализованы для всех соединений вблизи 1.4 eV, что соответствует значению плазменной частоты, равному $\omega_p = 1.8 \cdot 10^{-15} \, {\rm s}^{-1}$.

4. Заключение

В широком интервале длин волн, включающем инфракрасный, видимый и ультрафиолетовый диапазоны спектра, проведены исследования оптических свойств семейства полуметаллических соединений Y_xLa_{1-x}Bi $(0 \le x \le 1)$ с кубической кристаллической структурой. С помощью эллипсометрического метода получены частотные зависимости диэлектрических функций, оптической проводимости, отражательной способности и характеристических потерь электронов. Показано, что характер частотной дисперсии оптической проводимости в области основной полосы межзонного поглощения и основные структурные особенности удовлетворительно описываются на основе ранее проведенных первопринципных зонных расчетов этих соединений [37]. Аномально низкие значения $\sigma(E)$ в длинноволновом диапазоне спектра, наблюдаемые для всех материалов, также коррелируют с данными вычислениями, показавшими наличие широких щелей на E_F в плотностях электронных состояний.

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

- C.-G. Duan, R.F. Sabirianov, W.N. Mei, P.A. Dowben, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymbal. J. Phys.: Condens. Matter 19, 31, 315220 (2007).
- [2] O. Vogt, K. Mattenberger. Handbook on the Phisics and Chemistry of Rare Earth. Ch. 114. Magnetic measurements on rare earth and actinide monopnictides and monochalcogenides / Ed. K.A. Gschnedner, L. Eyring, G.H. Lander, G.P. Chopping. Elsevier Sci. Publ. (1993). V. 17. P. 301–407.
- [3] D.X. Li, Y. Haga, H. Shida, T. Suzuki, Y.S. Kwon, G. Kido. J. Phys.: Condens. Matter 9, 48, 10777 (1997).
- [4] P. Pandit, V. Srivastava, M. Rajagopalan, S.P. Sanyal. Physica B: Condens. Matter 405, 9, 2245 (2010).
- [5] A.K. Sahu, A. Singh, P.K. Jha, S.P. Sanyal. Phase Transitions: Multinational J. 84, 7, 603 (2011).

- [6] A. Louafi, Y. Chaouche, A. El Hassasna. Appl. Phys. A 127, 506 (2021).
- [7] P. Ruszała, M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekała. J. Phys. Chem. Solids 159, 110274 (2021).
- [8] D.X. Li, Y. Haga, H. Shida, T. Suzuki. J. Appl. Phys. 80, 1, 264 (1996).
- [9] D.X. Li, Y. Haga, H. Shida, T. Suzuki, T. Koide, G. Kido. Phys. Rev. B 53, 13, 8473 (1996).
- [10] М.П. Волков, Н.Н. Степанов. ФТТ 61, 8, 1470 (2019).
- [11] L. Ye, T. Suzuki, C.R. Wicker, J.G. Checkelsky. Phys. Rev. B 97, 8, 081108(R) (2018).
- [12] M. Zhang, X. Wang, A. Rahman, R. Dai, Z. Wang, Z. Zhang. Phys. Rev. B 101, 6, 064106 (2020).
- [13] E.J.R. Plaza, C.S. Alves, A.A. Coelho, S. Gama, P.J. von Ranke.
 J. Magn. Magn. Mater. 272–276, *3*, 2373 (2004).
- [14] R. Pittini, J. Schoenes, O. Vogt, P. Wachter. Phys. Rev. Lett. 77, 5, 944 (1996).
- [15] D.B. Ghosh, M. De, S.K. De. Phys. Rev. B 67, 3, 035118 (2003).
- [16] P. Kumari, D.S. Yadav. J. Pure Appl. Industr. Phys. 8, 5, 54 (2018).
- [17] 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.L. Brongersma, S.R. Bank. ACS Photonics 5, 8, 3051 (2018).
- [18] N. Acharia, S.P. Sanyal. Solid State Commun. 266, 39 (2017).
- [19] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, M. Rajagopalan. Physica B: Condens. Matter **315**, 1–3, 64 (2002).
- [20] O. Pavlosiuk, P. Swatek, D. Kaczorowski, P. Wiśniewski. Phys. Rev. B 97, 23, 235132 (2018).
- [21] F.F. Tafti, M.S. Torikachvili, R.L. Stillwell, B. Baer, E. Stavrou, S.T. Weir, Y.K. Vohra, H.-Y. Yang, E.F. McDonnell, S.K. Kushwaha, Q.D. Gibson, R.J. Cava, J.R. Jeffries. Phys. Rev. B 95, *1*, 014507 (2017).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] M. Shoaib, G. Murtaza, R. Khenata, M. Farooq, R. Ali. Comput. Mater. Sci. 79, 239 (2013).
- [25] M. Kakihana, K. Nishimura, T. Takeuchi, Y. Haga, H. Harima, M. Hedo, T. Nakama, Y. Ōnuki. J. Phys. Soc. Jpn. 88, 4, 044712 (2019).
- [26] Z. Charifi, A.H. Reshak, H. Baaziz. Solid State Commun. 148, 3-4, 139 (2008).
- [27] S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, H. Liu. Solid State Commun. 149, 25–26, 996 (2009).
- [28] S. Azzi, H. Boublenza, A. Zaoui, M. Ferhat. Comput. Mater. Sci. 65, 331 (2012).
- [29] A.K. Ahirwar, M. Aynyas, Y.S. Panwar, S.P. Sanyal. Adv. Mater. Res. 1141, 39 (2016).
- [30] F. Driss Khodja, A. Boudali, K. Amara, B. Amrani, A. Kadoun, B. Abbar. Physica B: Condens. Matter 403, 23–24, 4305 (2008).
- [31] Y.O. Ciftei, K. Colakoglu, E. Deligoz. J. Phys.: Condens. Matter 20, 34, 345202 (2008).
- [32] M. Narimani, Z. Nourbakhsh. J. Phys. Chem. Solids 145, 109537 (2020).

- [33] Nisha, H.S. Saini, N. Kumar, S. Singhmar, J. Thakur, S. Srivastava, M.K. Kashyap, A.H. Reshak. Phys. Lett. A 384, 31, 126789 (2020).
- [34] Y. Wu, T. Kong, L.-L. Wang, D.D. Johnson, D. Mou, L. Huang,
 B. Schrunk, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, A. Kaminski. Phys. Rev. B 94, 8, 081108(R) (2016).
- [35] N. Kumar, C. Shekhar, J. Klotz, J. Wosnitza, C. Felser. Phys. Rev. B 96, 16, 161103(R) (2017).
- [36] B.H. Yu, Z.Y. Tian, F. Sun, D.C. Peets, X.D. Bai, D.L. Feng, J. Zhao. Opt. Express 28, 11, 15855 (2020).
- [37] M.E.A. Belhadj, H. Rached, D. Rached, S. Amari. Comput. Condens. Matter 16, e00295 (2018).
- [38] P. Wadhwa, T.J.D. Kumar, A. Shukla, R. Kumar. Solid State Commun. 358, 114976 (2022).
- [39] 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).
- [40] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min. Opt. Mater. 129, 112466 (2022).
- [41] Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, S.T. Baidak, A.V. Lukoyanov. Solid State Sci. 136, 107085 (2023).
- [42] И.А. Некрасов, Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин, В.И. Анисимов. ФММ 97, 2, 13 (2004).

Редактор К.В. Емцев