

01,16

Оптическая спектроскопия интерметаллических соединений ScNiSb и YNiSb

© Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 29 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2024 г.

Принята к публикации 30 ноября 2024 г.

Выполнены экспериментальные исследования оптических и диэлектрических свойств интерметаллических полугейслеровых соединений ScNiSb и YNiSb. В энергетическом интервале 0.08–5.64 eV эллипсометрическим методом измерены частотные зависимости оптических постоянных — показателей преломления и коэффициентов поглощения. С использованием данных параметров рассчитаны спектры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, оптической проводимости, отражательной способности и функции характеристических потерь энергии электронов. На основе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических спектров оптической проводимости обсуждается природа межзонного поглощения света в обоих материалах. Полуметаллические свойства соединений проявляются в аномальном поведении спектральных характеристик в инфракрасной области спектра.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, оптические свойства, диэлектрическая проницаемость, оптическая проводимость, электронная структура.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59772.325

1. Введение

Тройные эквивалентные интерметаллиды ScNiSb и YNiSb относятся к обширной группе полугейслеровых сплавов с химической формулой $R\bar{T}X$, где R — PЗМ, Sc или Y, T — переходный металл, а X — s - или p -элемент. Материалы данного семейства, обладающие различными типами кристаллических структур, проявляют многообразие электронных свойств, обусловленных различными типами проводимости [1–3], нетривиальными топологическими особенностями электронной структуры [4,5] и аномалиями, связанными с тяжелыми фермионами [6]. Магнитные характеристики этих соединений также характеризуются целым рядом интересных особенностей. Они демонстрируют сосуществование магнетизма и сверхпроводимости [7], наличие фазовых магнитных переходов [3,8], гигантских магнеторезистивных и больших магнетокалорических эффектов [9–11]. Перспективы практического использования таких сплавов в первую очередь связаны с их уникальными термоэлектрическими свойствами, позволяющими эффективно преобразовывать тепловую энергию в электрическую [12,13].

Соединения ScNiSb и YNiSb, исследуемые в данной работе, кристаллизуются в кубической структуре типа MgAgAs (пространственная группа $F\bar{4}3m$, № 216). Оба материала являются парамагнетиками, а особенности поведения температурных зависимостей транспортных характеристик указывают на их полупроводниковые свойства [14–17]. Исследования показали, что коэффициент термо-ЭДС этих сплавов достигает достаточно больших значений $S = 80$ и $240 \mu\text{V/K}$ для

YNiSb [15] и ScNiSb [17] соответственно. При этом их термоэлектрическая добротность ZT , выражаемая как $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ (σ и κ — электропроводность и теплопроводность материала, T — температура) может быть увеличена за счет изменения концентрации легирующих компонентов и дефектности образцов [18–20]. Высокие значения параметра S связаны с главной особенностью электронной структуры этих соединений — наличием в плотностях электронных состояний энергетических щелей, локализованных на уровне Ферми E_F . Природа образования данных аномалий, как показано в расчетах электронной структуры [21–25], проведенных в рамках различных вычислительных схем, обусловлена особенностями структуры и гибридизации p - и d -энергетических зон. Ширина энергетических щелей, по данным расчетов разных авторов, находится в границах 0.3 eV, что косвенно подтверждается экспериментальными исследованиями некоторых электронных свойств этих соединений [14,16,19].

В настоящей работе для изучения особенностей электронной структуры соединений ScNiSb и YNiSb используется метод оптической спектроскопии. В широком интервале длин волн, включающем ультрафиолетовый (УФ), видимый и инфракрасный (ИК) диапазоны, исследованы энергетические зависимости оптических и диэлектрических характеристик обоих материалов. Информация об электронной структуре, которую дают оптические измерения, сопоставлена с полученными ранее теоретическими данными.

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы соединений ScNiSb и YNiSb приготовлены дуговой плавкой из исходной смеси высокочистых ($\sim 99.99\%$) компонентов в атмосфере чистого аргона. При синтезе и последующем отжиге выплавленных слитков использовалась методика, описанная в работе [11]. Рентгенографические данные, полученные в $K\alpha$ излучении Cu на дифрактометре ДРОН-6, показали формирование в сплавах кубической структуры типа MgAgAs. Значения параметров кристаллической решетки близки к опубликованным ранее [11,15,16,20] и составляют $a = 6.070 \text{ \AA}$ (ScNiSb) и $a = 6.245 \text{ \AA}$ (YNiSb).

Оптические постоянные — показатель преломления $n(E)$ и коэффициент поглощения $k(E)$ (E — энергия световой волны) измерены эллипсометрическим методом с одним и двумя отражениями от плоскости образцов в диапазоне длин волн $\lambda = 0.22\text{--}15 \mu\text{m}$ ($E = 0.083\text{--}5.64 \text{ eV}$). Погрешность измерений во всей области спектра составляла 2–4%. По значениям n и k рассчитаны действительные $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимые $\varepsilon_2 = 2nk$ части комплексной диэлектрической проницаемости, отражательные способности $R = [(n-1)^2 + k^2]/[(n+1)^2 + k^2]$ и оптические проводимости $\sigma = \varepsilon_2\omega/4\pi$ (ω — циклическая частота световой волны). Плоские зеркальные поверхности образцов были приготовлены механическим полированием на алмазных пастах различной дисперсности. Размер зерна на последнем этапе обработки составлял менее $1 \mu\text{m}$.

3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные зависимости функций $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$ и $R(E)$, в структурах которых для обоих соединений наблюдается большое сходство, представлены на рис. 1. В области низких энергий фотонов ($E \lesssim 0.5 \text{ eV}$) характер дисперсии данных спектров является типичным для проводящих материалов, а именно, с увеличением длины волны за счет влияния внутризонного поглощения света происходит резкий рост величин ε_2 , R и $|\varepsilon_1|$. Вместе с тем, абсолютные значения данных параметров невелики, значительно ниже тех, которые свойственны для хороших металлов [26], указывая на то, что в исследуемых сплавах металлургические свойства существенно ослаблены. В частности, значения отражательных способностей на краю низкоэнергетического диапазона (ИК область) довольно низкие и находятся в пределах 0.7. При этом отражение каждого отдельного металла, входящего в соединение, на данных длинах волн является предельно высоким, приближаясь к единице [27]. Нехарактерными для материалов с высокой электропроводностью являются положительные значения ε_1 , которые наблюдаются в исследуемых соединениях на локальном (0.5–1.5 eV) участке спектра. С возрастанием энергии световой волны на дисперсионных зависимостях $\varepsilon_2(E)$ и $R(E)$ присутствует ряд максимумов,

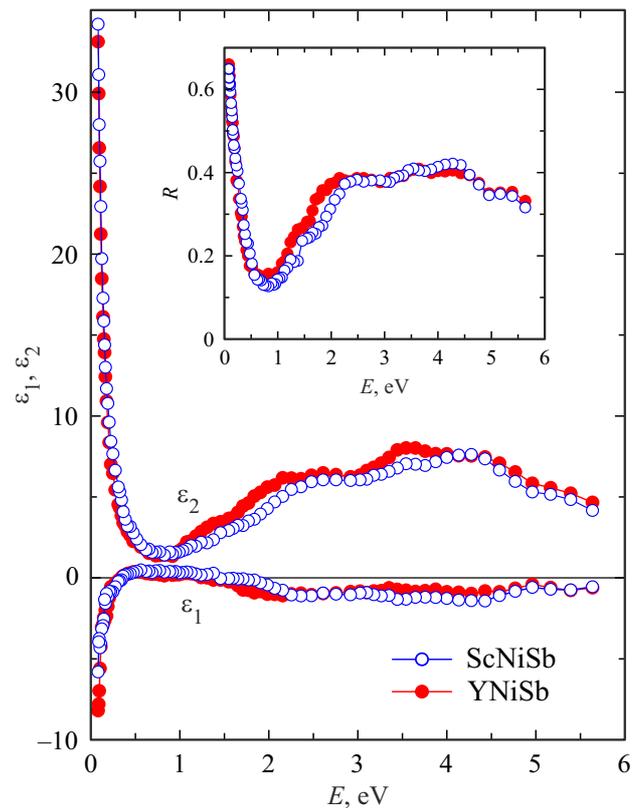


Рис. 1. Отражательная способность $R(E)$ и диэлектрические функции $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ соединений ScNiSb и YNiSb.

природа которых связана с квантовым поглощением света. Интенсивность и форма этих особенностей, как правило, являются индивидуальными для конкретного материала и определяются его электронной структурой. В данном случае почти идентичный спектральный профиль представленных на рис. 1 зависимостей указывает на большое сходство их электронных структур.

Экспериментальные спектры оптической проводимости — параметра, характеризующего частотную дисперсию и интенсивность спектрального отклика исследуемых соединений, представлены кружками на рис. 2. Данная функция, в отличие от статической проводимости, определяется не только плотностью электронных состояний на E_F , но также зависит от $N(E)$ во всей исследуемой области энергий. Общей особенностью приведенных на рисунке кривых является то, что в области $E \lesssim 1 \text{ eV}$ значения $\sigma(E)$ являются довольно низкими, а их существенный рост начинается при более высоких энергиях. При этом характер дисперсии оптической проводимости обоих материалов в низкоэнергетическом диапазоне резко отличается от друдеской зависимости $\sigma \sim 1/\omega^2$, свойственной металлическим материалам. Ранее подобное anomalous поведение $\sigma(E)$ наблюдалось в ряде соединений [28–30], электронная структура которых характеризуется наличием энергетических щелей или псевдощелей на уровне Ферми.

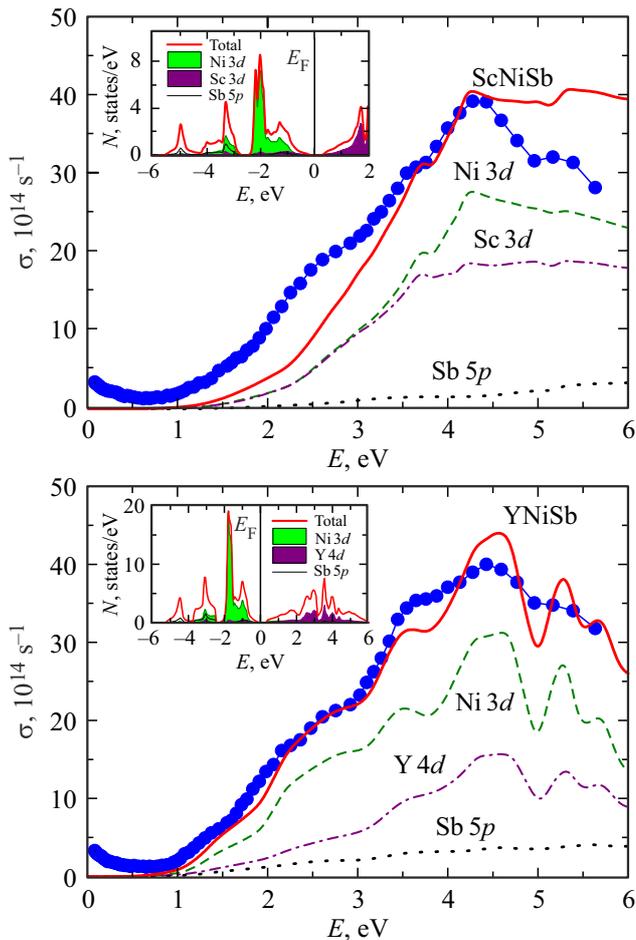


Рис. 2. Экспериментальные (кружки) и рассчитанные (сплошные линии) энергетические зависимости оптической проводимости соединений ScNiSb и YNiSb. Показаны также парциальные вклады от межзонных переходов с участием Ni 3d, Y 4d, Sc 3d и Sb 5p электронных состояний. На вставках показаны плотности электронных состояний по данным [22] (ScNiSb) и [25] (YNiSb).

С ростом энергии фотонов усиливается роль межзонного поглощения света, о чем свидетельствует форма зависимостей $\sigma(E)$ обоих интерметаллидов. В этом интервале спектра расположены сходные по профилю широкие абсорбционные полосы с интенсивными максимумами вблизи 4.4 eV, с каждой стороны которых почти симметрично располагаются наплывы в виде „плечей“. Формирование указанных полос поглощения связано с квантовыми переходами между электронными состояниями ниже и выше E_F и определяется зонной структурой соединения, что, с учетом проведенных ранее расчетов $N(E)$, позволяет объяснить природу их происхождения. Вычисления [22,25] показали, что в интервале $E_F \pm 6$ eV в плотностях состояний исследуемых соединений, фрагменты которых представлены на вставках рис. 2, доминируют Sc 3d (Y 4d), Ni 3d и Sb 5p зоны, формирующие интенсивные пики по обе стороны от уровня Ферми. При

этом Ni 3d и Sb 5p зоны имеют высокие парциальные плотности при энергиях ниже E_F , а Sc 3d (Y 4d) зоны — выше E_F . Основная особенность вычисленных зависимостей $N(E)$ заключается в том, что уровни Ферми в обоих соединениях локализованы в области запрещенных зон или энергетических щелей, что позволяет отнести их к полупроводниковым материалам. Для оценки степени соответствия теории и эксперимента представляет интерес сравнить эмпирические зависимости $\sigma(E)$ со спектрами, рассчитанными из полных плотностей электронных состояний $N(E)$ [22,25]. Результаты таких расчетов приведены для обоих соединений на рис. 2 совместно с экспериментальными спектрами. Вычисления межзонных $\sigma(E)$ для обоих соединений проведены в соответствии с методом, используемым в работе [31], на основе сверток полных плотностей состояний выше и ниже E_F при условии равной вероятности всех типов межзонных переходов. Используемая аппроксимация предполагает качественный характер расчета, при котором зависимости межзонной оптической проводимости представлены в произвольных единицах.

Сравнение показывает, что теоретические кривые межзонных оптических проводимостей достаточно хорошо соответствуют экспериментальным зависимостям. Несмотря на ряд различий в локализации и интенсивности некоторых структурных элементов, вычисленные спектры $\sigma(E)$ адекватно описывают общую картину межзонного поглощения и расположение основных максимумов. При этом в соединении YNiSb сходство обеих зависимостей является более полным. Формирование наблюдаемых полос поглощения, в соответствие с расчетами [21–25], связано с электронными переходами между заселенными и пустыми энергетическими зонами p и d типа, расположенными по обе стороны от E_F . Соответствующие зоны идентифицируются со Sc 3d (Y 4d), Ni 3d и Sb 5p состояниями, отождествляемыми с рядом максимумов $N(E)$ и разделенными энергетической щелью. На рис. 2 вместе с межзонными оптическими проводимостями, вычисленными из полных плотностей состояний, представлены также наиболее значительные парциальные вклады, ассоциируемые с указанными выше электронными состояниями. Как следует из рисунка, в обоих соединениях роль таких вкладов является определяющей в формировании общей картины межзонного поглощения.

Низкочастотный вклад в оптическую проводимость обусловлен взаимодействием электромагнитных волн с электронами, локализованными вблизи фермиевской границы. В рассчитанных зависимостях $\sigma(E)$ в области низких энергий $E \lesssim 1$ eV предсказывается полное отсутствие подобного вклада, что объясняется наличием щелей на E_F в электронных спектрах обоих соединений. Между тем, судя по экспериментальным кривым $\sigma(E)$, в этом диапазоне наблюдается слабый, но довольно заметный уровень оптического поглощения света, свидетельствуя о том, что в исследуемых материалах аномалия в зонном спектре носит псевдощелевой характер,

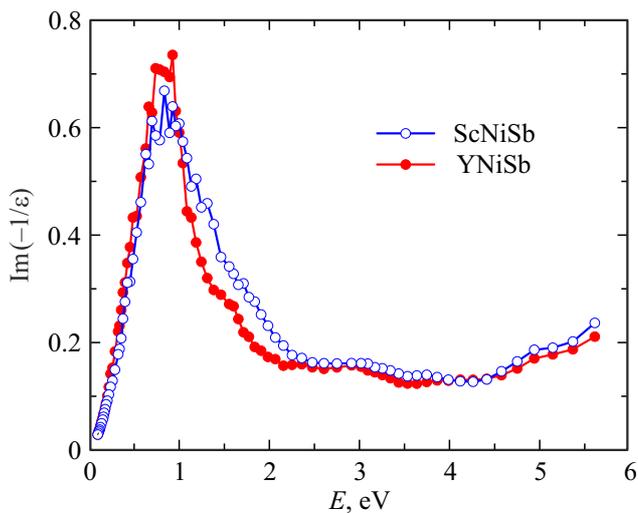


Рис. 3. Функции объемных характеристических потерь энергии электронов соединений ScNiSb и YNiSb.

при котором плотность состояний на уровне Ферми не достигает нулевых значений. Образование псевдощели может иметь различную природу, например, связанную с наличием в данных материалах других фаз, примесей, структурных дефектов, а также отклонением от стехиометричности.

Энергетические зависимости параметров n и k , полученные из эксперимента, позволяют оценить вероятность существования и энергию плазменных флуктуаций — коллективных колебаний носителей тока в проводящей среде. Значения плазменных частот электронов проводимости ω_p обоих соединений могут быть определены из спектрального поведения функции объемных характеристических потерь электронов, которая представлена соотношением $\text{Im}(-1/\varepsilon(\omega)) = \varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ [32]. Данная функция характеризует дискретные потери свободных электронов при возбуждении объемных плазменных колебаний и при $\varepsilon_1 \rightarrow 0$ имеет максимум, локализация которого определяется частотой ω_p . Зависимости $\text{Im}(-1/\varepsilon)$, представленные на рис. 3, показывают, что интенсивные максимумы в обоих соединениях расположены при близких энергиях ~ 0.8 eV, что соответствует значению плазменной частоты $\omega_p = 1.1 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$.

4. Заключение

Экспериментально исследованы оптические и диэлектрические свойства тройных интерметаллических соединений ScNiSb и YNiSb, относящихся к семейству полугейслеровых сплавов. В широком диапазоне длин волн $0.22\text{--}16 \mu\text{m}$ выполнены эллипсометрические измерения оптических постоянных — показателей преломления и коэффициентов поглощения. С использованием данных параметров рассчитаны энергетические зависимости диэлектрических функций, отражательных способностей,

оптических проводимостей и функций объемных характеристических потерь. Показано, что спектры оптической проводимости соединений демонстрируют высокий уровень межзонного поглощения в области энергий выше ~ 1 eV и отсутствие ярко выраженного друдевского вклада ниже этого значения, что является аномальным для материалов с металлическим типом проводимости. Структурные особенности экспериментальных зависимостей $\sigma(E)$ удовлетворительно воспроизводятся расчетами данной функции, выполненными с учетом спектров плотностей электронных состояний, опубликованных ранее. Слабое оптическое поглощение, наблюдаемое в низкоэнергетической области спектра, коррелирует с результатами зонных вычислений, показывающих наличие энергетической щели на E_F в спектрах $N(E)$. При этом в обоих сплавах экспериментальные значения $\sigma(E)$ в данном интервале не достигают нулевой отметки, указывая на псевдощелевой характер данной особенности электронной структуры, что, как правило, свойственно полуметаллическим материалам.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для ИФМ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Kaczorowski, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, H. Flandorfer, T. Cichorek, R. Pietri, B. Andraka. *Phys. Rev. B* **60**, 1, 422 (1999).
- [2] S. Gupta, K.G. Suresh, A.V. Lukoyanov, Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min. *J. Alloys Compd.* **650**, 542 (2015).
- [3] R.V. Skolozdra, A. Guzik, A.M. Goryn, J. Pierre. *Acta Phys. Pol. A*, **92**, 2, 343 (1997).
- [4] M. Hirschberger, S. Kushwaha, Z. Wang, Q. Gibson, S. Liang, C.A. Belvin, B.A. Bernevig, R.J. Cava, N.P. Ong. *Nat. Mater.* **15**, 1161 (2016).
- [5] Y. Nakajima, R. Hu, K. Kirshenbaum, A. Hughes, P. Syers, X. Wang, K. Wang, R. Wang, S.R. Saha, D. Pratt, J.W. Lynn, J. Paglione. *Sci. Adv.* **1**, e1500242 (2015).
- [6] M.F. Hundley, J.D. Thompson, P.C. Canfield, Z. Fisk. *Phys. Rev. B* **56**, 13, 8098 (1997).
- [7] O. Pavlosiuk, D. Kaczorowski, X. Fabreges, A. Gukasov, P. Wiśniewski. *Sci. Rep.* **6**, 18797 (2016).
- [8] K. Hartjes, W. Jeitschko. *J. Alloys Compd.* **226**, 1–2, 81 (1995).
- [9] F. Casper, C. Felser. *Solid State Commun.* **148**, 5–6, 175 (2008).
- [10] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam, Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, A.V. Lukoyanov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 36, 365002 (2014).
- [11] I. Karla, J. Pierre, R.V. Skolozdra. *J. Alloys Compd.* **265**, 1–2, 42 (1998).

- [12] H. Zhu, R. He, J. Mao, Q. Zhu, C. Li, J. Sun, W. Ren, Y. Wang, Z. Liu, Z. Tang, A. Sotnikov, Z. Wang, D. Broido, D.J. Singh, G. Chen, K. Nielsch, Z. Ren. *Nat. Commun.* **9**, 2497 (2018).
- [13] J. Huang, R. Liu, Q. Ma, Z. Jiang, Y. Jiang, Y. Li, C. Wang. *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 10, 12630 (2022).
- [14] S. Sportouch, P. Larson, M. Bastea, P. Brazis, J. Ireland, C.R. Kannewurf, S.D. Mahanti, C. Uher, M.G. Kanatzidis. *MRS Proceeding* **545**, 421 (1998).
- [15] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, Yu. Stadnyk. *J. Alloys Compd.* **855**, 1, 157334 (2021).
- [16] K. Synoradzki, K. Ciesielski, I. Veremchuk, H. Borrmann, P. Skokowski, D. Szymański, Y. Grin, D. Kaczorowski. *Materials* **12**, 10, 1723 (2019).
- [17] K. Ciesielski, K. Synoradzki, I. Wolańska, P. Stachowiak, L. Kępiński, A. Jeżowski, T. Toliński, D. Kaczorowski. *J. Alloys Compd.* **816**, 152596 (2020).
- [18] J. Oestreich, U. Probst, F. Richardt, E. Bucher. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4, 635 (2003).
- [19] K. Ciesielski, I. Wolańska, K. Synoradzki, D. Szymański, D. Kaczorowski. *Phys. Rev. Appl.* **15**, 4, 044047 (2021).
- [20] T. Harmening, H. Eckert, R. Pöttgen. *Solid State Sci.* **11**, 4, 900 (2009).
- [21] B.J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 19, 2880 (2008).
- [22] S.-D. Guo. *J. Alloys Compd.* **663**, 128 (2016).
- [23] M.J. Winiarski, K. Bilińska, K. Ciesielski, D. Kaczorowski. *J. Alloys Compd.* **762**, 901 (2018).
- [24] M.J. Winiarski, K. Bilińska. *Intermetallics* **108**, 55 (2019).
- [25] M. Sarwan, A. Shukoor V., F. Shareef M., S. Singh. *Solid State Sci.* **112**, 106507 (2021).
- [26] 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).
- [27] E.D. Palik. (ed.). *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, London, (1998). 999 p.
- [28] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min. *Opt. Mater.* **129**, 112466 (2022).
- [29] Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, S.T. Baidak, A.V. Lukoyanov. *Sol. State. Sci.* **136**, 107085 (2023).
- [30] Yu.V. Knyazev, S.T. Baidak, Yu.I. Kuz'min, A.V. Lukoyanov. *Opt. Quant. Electron.* **56**, 650 (2024).
- [31] И.А. Некрасов, Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин, В.И. Анисимов. *ФММ* **97**, 2, 13 (2004).
- [32] М.М. Носков. *Оптические и магнетооптические свойства металлов*. УНЦ АН СССР. Свердловск (1983). 220 с

Редактор К.В. Емцев