

01,16

Оптическая спектроскопия сплавов Лавеса RFe_2 ($R = Dy, Tm$)

© 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 15 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2026 г.

Принята к публикации 28 февраля 2026 г.

Выполнены эллипсометрические исследования оптических свойств соединений $DyFe_2$ и $TmFe_2$ в интервале длин волн $0.22\text{--}16\ \mu\text{m}$. Получены дисперсионные зависимости оптических постоянных, по которым рассчитаны спектры действительных и мнимых частей диэлектрических функций, отражательных способностей, значения концентрации, плазменных и релаксационных частот электронов проводимости. Экспериментальные спектры межзонной оптической проводимости обсуждаются с учетом опубликованных ранее в 2019 году (Ventouaf et al) расчетов плотностей электронных состояний. Выделены главные типы межзонных электронных переходов, влияющие на особенности оптического поглощения.

Ключевые слова: сплавы Лавеса, редкоземельные соединения, оптические свойства, электронная структура.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62928.348-25

1. Введение

Бинарные интерметаллические соединения Лавеса стехиометрического состава RFe_2 (где R — атомы Sc и Y и редкоземельных металлов), обладающие многообразием электронных и магнитных свойств, в последние годы интенсивно исследуются. Эти сплавы имеют кубическую ГЦК решетку типа $MgCu_2$ (C15), при этом некоторые из них ($ScFe_2$, $NdFe_2$, $SmFe_2$) проявляют полиморфизм и могут быть синтезированы в виде гексагональных структур типа $MgNi_2$ (C36) и $MgZn_2$ (C14) [1]. Данные материалы обладают рядом магнитных характеристик, являющихся важными с точки зрения практического применения: гигантской магнитострикцией [2,3], высокими ($\sim 500\text{--}800\ \text{K}$) температурами Кюри T_C [4,5], большими значениями магнитной анизотропии [6,7], а также магнетокалорического [8,9] и магнетооптического [10,11] эффектов. Природа возникновения таких уникальных свойств связана с конкуренцией трех типов обменного взаимодействия R - R , Fe - Fe и R - Fe , поскольку магнитная структура данных интерметаллидов состоит из двух подрешеток, относящихся к $3d$ и $4f$ металлам. Высокая способность соединений RFe_2 к абсорбции водорода приводит к появлению в кристаллической решетке тетрагональных и ромбоэдрических искажений, частичной аморфизации, образованию RH_3 фазы, а также изменению магнитных параметров: намагниченности, температур Кюри и Нееля [12,13]. В теоретических исследованиях, основанных на вычислениях электронной структуры соединений RFe_2 ($R = Eu, Gd, Tb, Ho, Er$) с учетом обменных и корреляционных эффектов, были рассчитаны их кристаллические, электронные и магнитные характеристики [14–16]. Эксперименты с использованием метода ЯМР указывают на антиферромагнитную структуру данных соединений, при которой магнитные моменты редкоземельных атомов ориенти-

рованы антипараллельно магнитным моментам атомов железа [17,18].

Интерметаллиды $DyFe_2$ и $TmFe_2$, исследуемые в данной работе, гораздо менее изучены по сравнению с другими представителями данной группы. Установлено, что эти соединения обладают высокими температурами Кюри $T_C = 635\ \text{K}$ ($DyFe_2$) и $T_C = 560\ \text{K}$ ($TmFe_2$) [19], а также большими значениями магнитострикционных [20,21] и магнетокалорических [22,23] эффектов. Температурным исследованиям электросопротивления, электронной и магнитной восприимчивости, намагниченности, магнитной энтропии, точки магнитного перехода в интерметаллиде $DyFe_2$, а также влиянию на них примесей кобальта и тербия посвящены работы [22,24–26]. Для изучения особенностей электронной структуры данных соединений использовались методы рентгеновской и УФ фотоэмиссии [26,27], а также мессбауэровской спектроскопии [27,28]. Теоретические расчеты энергетического спектра $E(k)$ и плотностей электронных состояний, выполненные для $DyFe_2$, показали, что данное соединение обладает металлической проводимостью и является ферромагнитным [14]. В настоящей работе проведены оптические исследования сплавов Лавеса $DyFe_2$ и $TmFe_2$ с кубической структурой с целью получения информации о спектральных и электронных характеристиках в широкой области энергий, включающей УФ, видимый и ИК диапазоны. Результаты эксперимента обсуждаются с учетом данных об электронной структуре $DyFe_2$, полученных из первопринципных расчетов.

2. Эксперимент

Образцы исследуемых сплавов были приготовлены из металлов высокой чистоты (99.99%) в дуговой печи в атмосфере высокочистого аргона (99.9%) в соответствии с методом, используемым в работах [27,29]. Для

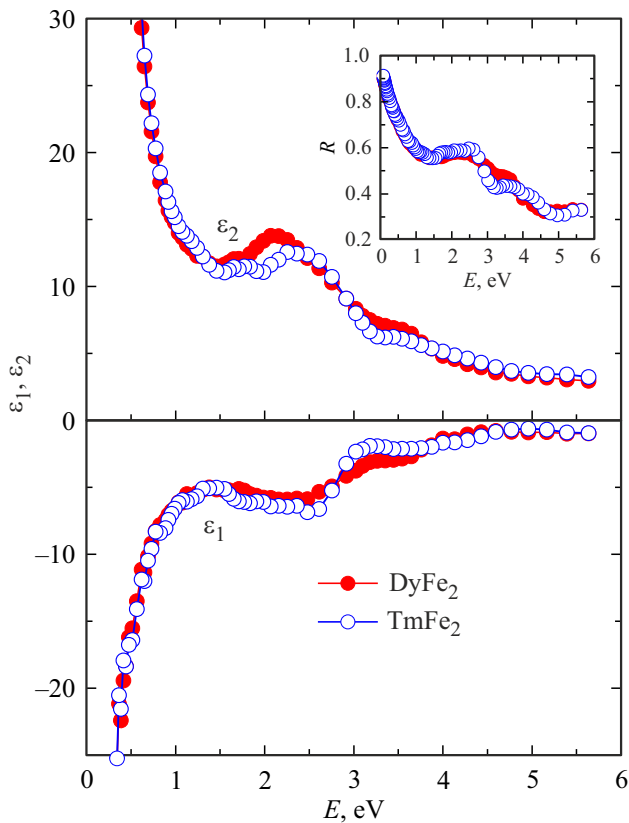


Рис. 1. Спектры действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей комплексной диэлектрической проницаемости и отражательной способности R соединений $DyFe_2$ и $TmFe_2$.

достижения фазовой однородности полученные слитки 5–6 раз переплавлялись и подвергались многочасовому (~ 10 h) вакуумному отжигу при $\sim 1000^\circ C$. Результаты рентгенографических измерений на порошковых образцах показали однофазность кубических структур типа $MgCu_2$ с параметрами кристаллических решеток, близкими к тем, что получены в [27,29]. Оптические характеристики соединений исследовались при комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22–16 \mu m$ (энергетический интервал $E = 0.078–5.64$ eV). Спектры оптических постоянных — показателей преломления $n(\lambda)$ и коэффициентов поглощения $k(\lambda)$, измерялись эллипсометрическим методом Битти с погрешностью 2–4%. Во всем диапазоне длин волн выполнялось соотношение $k > n$, характерное для металлических материалов. По значениям этих параметров для обоих соединений рассчитывались действительные $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимые $\epsilon_2 = 2nk$ части комплексной диэлектрической проницаемости, отражательные способности $R = [(n - 1)^2 + k^2] / [(n + 1)^2 + k^2]$ и оптические проводимости $\sigma = \epsilon_2 \omega / 4\pi$ (ω — частота света).

Энергетические зависимости $\epsilon_1(E)$, $\epsilon_2(E)$ и $R(E)$, для $DyFe_2$ и $TmFe_2$, демонстрирующие большое сходство, приведены на рис. 1. Функция $\epsilon_1(E)$ при всех использованных в эксперименте длинах волн принимает отрица-

тельные значения, что является типичным для материалов с металлическим типом проводимости. В дисперсионных зависимостях $\epsilon_2(E)$ отчетливо представлены области межзонного и внутризонного поглощения света. Спектры отражательной способности $R(E)$ соединений, приведенные на вставке, также обладают значительным сходством. С уменьшением энергии фотонов данная величина резко возрастает, приближаясь к единице, что также свойственно проводящим материалам.

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим подробнее экспериментальные спектры оптической проводимости $\sigma(E)$ соединений $DyFe_2$ и $TmFe_2$, представленные закрашенными кружками на рис. 2. Данный параметр определяет отношение между индуцируемой плотностью тока в среде и величиной электрического поля для фотонов различных энергий. В низкоэнергетической области, соответствующей ИК диапазону ($E < \sim 1$ eV), резкий спад проводимости с ростом частоты электромагнитной волны определяется внутризонным (друдевским) механизмом поглощения света ($\sigma_D \sim 1/\omega^2$). Такой характер дисперсии оптических функций в данном спектральном интервале позволяет определить релаксационные γ и плазменные ω_p частоты электронов проводимости по соотношениям $\gamma = \epsilon_2 \omega / \epsilon_1$ и $\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m$ (N, e, m — концентрация, заряд и масса электрона). Данные параметры определяют частоты рассеяния и коллективных колебаний свободных электронов и принимают значения: $\gamma = 4.6 \cdot 10^{14} s^{-1}$, $\omega_p = 5.8 \cdot 10^{15} s^{-1}$ ($DyFe_2$) и $\gamma = 4.4 \cdot 10^{14} s^{-1}$, $\omega_p = 5.0 \cdot 10^{15} s^{-1}$ ($TmFe_2$). Полученные величины позволяют выделить вклад друдевского поглощения в оптическую проводимость каждого соединения (представлен на рис. 2 тонкой сплошной линией). Величина данного вклада, обратно пропорциональная квадрату частоты света, резко убывает с ростом энергии фотонов и становится незначительной при $E > \sim 2$ eV. Значения концентрации электронов проводимости, также рассчитанные с использованием оптических постоянных, близки по величине друг к другу для обоих соединений: $N = 0.9 \cdot 10^{23} cm^{-3}$ ($DyFe_2$) и $N = 1.0 \cdot 10^{23} cm^{-3}$ ($TmFe_2$).

С возрастанием энергии падающей на образец электромагнитной волны (видимый и УФ диапазоны) в экспериментальных зависимостях $\sigma(E)$ наблюдается формирование широких полос межзонного поглощения света, имеющих сходную форму для обоих соединений. Вблизи энергий 2.5 и 3.5 eV в контурах представленных кривых отчетливо проявляются два широких максимума различной интенсивности. Вклад межзонных переходов в формирование спектра оптической проводимости каждого соединения можно оценить путем вычитания друдевской составляющей из эмпирической зависимости $\sigma_{M3} = \sigma - \sigma_D$. Данный вклад представлен на рис. 2 незакрашенными кружками. Поскольку характер диспер-

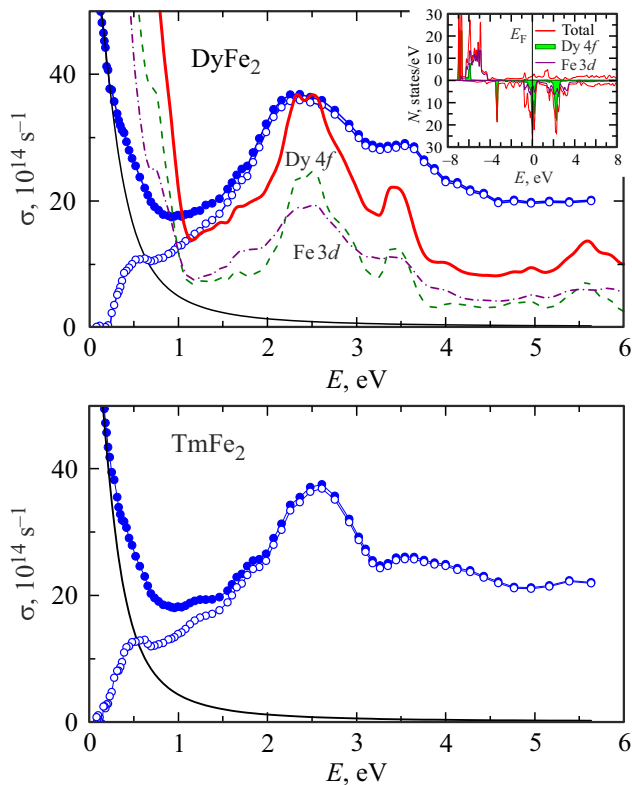


Рис. 2. Экспериментальные энергетические зависимости оптической проводимости соединений DyFe_2 и TmFe_2 (закрашенные кружки). Тонкая сплошная линия и незакрашенные кружки — внутризонные и межзонные вклады в оптическую проводимость, соответственно. Для соединения DyFe_2 приведен результат расчета межзонной оптической проводимости (толстая сплошная линия) и вкладов межзонных переходов с участием различных электронных состояний. На вставке показаны плотности электронных состояний соединения DyFe_2 по данным работы [14].

сии оптической проводимости материала определяется реальным строением его зонного спектра, имеется возможность сравнить экспериментальные зависимости $\sigma(E)$ с теоретическими кривыми, полученными из рассчитанных плотностей электронных состояний $N(E)$. Результат подобного расчета $N(E)$ [14], проведенного для соединения DyFe_2 в рамках теории функционала спиновой плотности, представлен на вставке рис. 2 (для TmFe_2 такие вычисления не проводились). Рисунок показывает, что в диапазоне $\sim -7 < E_F < 8 \text{ eV}$ в обоих спин-поляризованных плотностях состояний доминируют $3d$ зоны железа и $4f$ зоны диспрозия. Энергетические полосы, образованные $\text{Fe } 3d\uparrow$ зонами, расположены в интервале $4\text{--}7 \text{ eV}$ ниже уровня Ферми. Интенсивные максимумы, связанные с $\text{Dy } 4f\uparrow$ состояниями, локализованы при $4.5\text{--}5.5 \text{ eV}$ ниже E_F , а узкие пики, формируемые $\text{Dy } 4f\downarrow$ зонами, при энергиях $\sim 2.5, 0$ и 2 eV .

Расчет межзонной оптической проводимости соединения DyFe_2 проведен по методу [30] на основе сверток плотностей состояний, разделенных уровнем Ферми,

с учетом аддитивности вкладов от обеих спиновых систем. Полученный результат представлен на рис. 2 в произвольных единицах (толстая сплошная кривая), поскольку приближение равной вероятности всех типов межзонных переходов, придает проведенным вычислениям качественный характер. Сравнение теоретической и экспериментальной зависимостей $\sigma(E)$ при энергиях выше $\sim 1 \text{ eV}$ демонстрирует их довольно существенное сходство. Наблюдаемые в спектре максимумы при 2.5 и 3.5 eV также отчетливо представлены в расчетной кривой. Формирование этих максимумов связано с межзонными переходами с участием $\text{Fe } 3d$ и $\text{Dy } 4f$ электронов, парциальные вклады которых в оптическую проводимость, показанные на рис. 2, являются наиболее высокими. Роль переходов с участием s и p электронов незначительна ввиду малости их парциальных плотностей состояний. Сравнение также показывает, что теоретическая кривая межзонной оптической проводимости, в отличие от экспериментальной, показывает резкий рост в низкоэнергетической области, начиная с энергии, близкой к 1 eV . Предполагается, что такое поведение данной функции вызвано тем, что в плотности состояний [14], на основе которой рассчитывалась оптическая проводимость, интенсивные максимумы, образованные $\text{Dy } 4f\downarrow$ и $\text{Fe } 3d\downarrow$ зонами, оказались локализованными на уровне Ферми. Однако, как показывает рис. 2, экспериментальные данные в этом диапазоне существенно отличаются от рассчитанной зависимости. Они свидетельствуют о том, что основной вклад в низкоэнергетический подъем на кривой $\sigma(E)$ связан с друдевским типом оптического поглощения, которое по величине существенно превышает межзонное. В дисперсии межзонных составляющих $\sigma_{\text{мз}}$ обоих соединений в этой области спектра выделяются только небольшие особенности с максимумами вблизи 0.6 eV , расположенные на левом склоне широкой полосы. Данное обстоятельство не соответствует выводу работы [14] о том, что максимумы парциальных плотностей $\text{Dy } 4f\downarrow$ и $\text{Fe } 3d\downarrow$ электронных состояний, локализованных непосредственно на E_F , имеют высокую интенсивность.

Обращает на себя внимание то, что дисперсионное поведение экспериментальных зависимостей $\sigma(E)$ соединений DyFe_2 и TmFe_2 почти идентично друг другу во всем исследуемом диапазоне. В спектральном профиле обеих кривых отчетливо проявились одинаковые атрибуты — два интенсивных максимума при одних и тех же энергиях и резкий подъем в низкочастотном интервале, соответствующем ИК области. Такая ситуация прямо свидетельствует о большом сходстве электронных структур данных материалов. С учетом особенностей спектра $N(E)$ соединения DyFe_2 можно интерпретировать возникновение наблюдаемых аномалий как результат проявления электронных переходов в \downarrow -системе электронов между зонами с повышенной плотностью состояний, разделенных уровнем Ферми. При такой трактовке первый максимум при 2.5 eV ассоциируется с прямыми переходами между $\text{Dy } 4f\downarrow$ и $\text{Fe } 3d\downarrow$ состо-

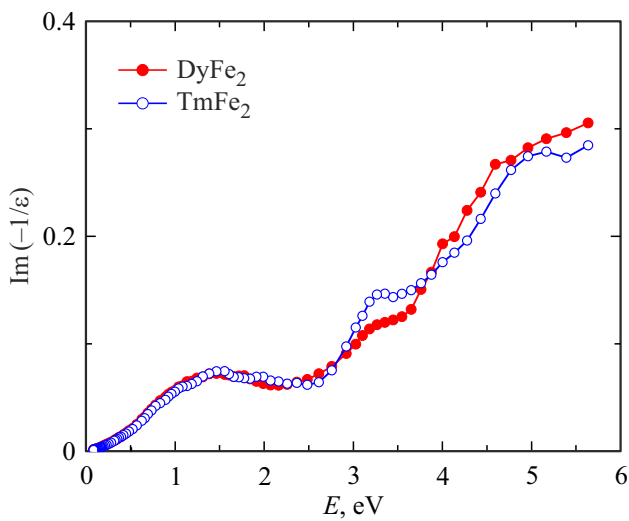


Рис. 3. Функции объемных характеристических потерь энергии электронов соединений $DyFe_2$ и $TmFe_2$.

ниями, расположенными непосредственно ниже уровня Ферми, в состоянии такого же типа, размещенные на 2 eV выше. Второй менее интенсивный максимум при более высокой энергии связан с переходами между такими же состояниями, локализованными при -3.5 eV ниже E_F , в свободные состояния зоны проводимости, примыкающие к E_F . Таким образом, основной особенностью частотных зависимостей оптической проводимости обоих соединений является наличие в них областей, относящихся к двум разным типам интенсивного поглощения света: внутризонного и межзонного, что типично для металлических материалов.

Известно [31], что оптический отклик в металлах в присутствии коллективных колебаний электронов в объеме характеризуется сильными резонансными эффектами. Измеряя комплексную диэлектрическую проницаемость, можно рассчитать функцию объемных характеристических потерь электронов с использованием соотношения $Im(1/\epsilon) = \epsilon_2/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ [31]. Энергетическая зависимость данной функции, главный максимум которой соответствует значению $\epsilon_1 = 0$, характеризует дискретные потери свободных электронов на возбуждение объемных плазменных колебаний. Представленные на рис. 3 спектры $Im(1/\epsilon)$ обоих соединений обладают сходной структурой. Обе кривые с увеличением энергии зондирующего света демонстрируют немонотонный рост, на фоне которого при энергиях, близких к 1.5 и 3.3 eV, проявляются два максимума. Данные максимумы, связанные с объемными плазмонами разной частоты, (локализованные плазмонные резонансы) имеют невысокую интенсивность. Как показывает рисунок, наличие главного максимума, энергия которого зависит от плотности электронов, в исследуемом интервале энергий не обнаружено. Возможно, что пиковые значения данной функции для обоих соединений находятся в ультрафиолетовой области при энергиях выше 6 eV.

4. Заключение

Представлены результаты экспериментального изучения оптических свойств бинарных сплавов Лавеса $DyFe_2$ и $TmFe_2$. С использованием эллипсометрического метода измерены частотные зависимости оптических постоянных данных сплавов — показателей преломления и коэффициентов оптического поглощения. На основе этих параметров в энергетическом диапазоне $E = 0.078-5.64$ eV рассчитаны спектры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, отражательной способности, оптической проводимости и функции объемных характеристических потерь электронов. Большое сходство в дисперсии данных параметров в обоих материалах проявляется в том, что форма указанных спектров и расположение главных особенностей являются почти одинаковыми. Возникновение основных структур на энергетических зависимостях межзонной оптической проводимости объясняется с учетом результатов ранее выполненных расчетов электронной плотности состояний $DyFe_2$ [14]. По значениям оптических постоянных в инфракрасном диапазоне спектра, где отсутствует межзонное поглощение света, определены характеристики электронов проводимости: концентрация, плазменные и релаксационные частоты.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. Металлургия, М. (1986). 440 с.
- [2] N.C. Koon, A.I. Schindler, F.L. Carter. Phys. Lett. A **37**, 5, 413 (1971).
- [3] N.C. Koon, C.M. Williams, B.N. Das. JMMM **100**, 1-3, 173 (1991).
- [4] J.P. Liu, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow. JMMM **98**, 3, 291 (1991).
- [5] B.W. Wang, L.Z. Cheng, K.Y. He. J. Appl. Phys. **80**, 12, 6903 (1996).
- [6] D.J. Germano, R.A. Butera. Phys. Rev. B **24**, 7, 3912 (1981).
- [7] H. Samata, N. Fujiwara, Y. Nagata, T. Uchida, M.D. Lan. JMMM **195**, 2, 376 (1999).
- [8] R. Hesham, M. Abdel Aziz, S. Yehia, A.A. Ghani. Cryogenics **115**, 103229 (2021).
- [9] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky. Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 387 (2000).
- [10] S.J. Lee, R.J. Lange, P.C. Canfield, B.N. Harmon, D.W. Lynch. Phys. Rev. B **61**, 14, 9669 (2000).
- [11] S.M. Saini, N. Singh, T. Nautiyal, S. Auluck. J. Phys.: Condens. Matter **19**, 17, 176203 (2007).

- [12] K. Aoki, H.-W. Li, K. Ishikawa. *J. Alloys Compd.* **404-406**, 559 (2005).
- [13] V. Paul-Boncour. *J. Alloys Compd.* **367**, 1-2, 185 (2004).
- [14] A. Bentouaf, T. Benmedjahed, R. Mebsout, B. Aïssa. *Solid State Commun.* **296**, 42 (2019).
- [15] N. Ghafoor, Z. Ali, S. Mehmood, I. Khann. *J. Comput. Electron.* **21**, 561 (2022).
- [16] M. Murad, Z. Ali, M. Idrees. *J. Rare Earths* **41**, 9, 1367 (2023).
- [17] В.С. Покатилов, В.В. Голикова, Е.Ф. Сидохин. *ЖЭТФ* **95**, 2079 (1989).
- [18] В.С. Покатилов. *ФТТ* **41**, 7, 1142 (1999).
- [19] A.E. Clark, R. Abbundi, W.R. Gillmor. *IEEE Trans. Magnet.* **14**, 5, 542 (1978).
- [20] R. Abbundi, A.E. Clark. *J. Appl. Phys.* **49**, 3, 1969 (1978).
- [21] C. Tang, D. Chen, Y. Li, G. Wu, K. Jia, W. Zhan. *J. Appl. Phys.* **82**, 9, 4424 (1997).
- [22] Z. Han, Z. Hua, D. Wang, C. Zhang, B. Gu, Y. Du. *JMMM* **302**, 1, 109 (2006).
- [23] A. Nagy, T. Hammad, S. Yehia, S.H. Aly. *JMMM* **473**, 324 (2019).
- [24] G. Chetkowska, M. Kwiecień, B. Andrzejewski. *JMMM* **281**, 2-3, 267 (2004).
- [25] P. Stoch, J. Pszczoła, P. Guzdek, J. Chmist, A. Pańta. *J. Alloys Compd.* **394**, 1-2, 116 (2005).
- [26] V.V. Nemoshkalenko, V.N. Uvarov, S.V. Borisenko. *J. Electron. Spectrosc. Related Phenom.* **76**, 641 (1995).
- [27] R. Zalecki, P. Stoch, P. Guzdek, A. Kołodziejczyk, J. Pszczoła. *J. Alloys Compd.* **442**, 1-2, 292 (2007).
- [28] B. Bleaney, G.J. Bowden, J.M. Cadogan, R.K. Day, J.B. Dunlop. *J. Phys. F: Met. Phys.* **12**, 795 (1982).
- [29] S. Barth, E. Albert, G. Heiduk, A. Möslang, A. Weidinger, E. Recknagel, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. B* **33**, 1, 430 (1986).
- [30] И.А. Некрасов, Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин, В.И. Анисимов. *ФММ* **97**, 2, 13 (2004).
- [31] H. Raether. *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*. Berlin. Springer. (2006). 198 p.

Редактор Ю.Э. Кутаев