

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ HoCoSi И ErNiSi

Ю. В. Князев^a, А. В. Лукьянов^{a,b*}, Ю. И. Кузьмин^a, С. Гупта^{c**}, К. Г. Суреш^{c**}

^a Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия

^c Department of Physics, Indian Institute of Technology Bombay
400076, Mumbai, India

Поступила в редакцию 3 февраля 2016 г.

Представлены результаты исследований электронной структуры и оптических свойств соединений HoCoSi и ErNiSi. В приближении локальной электронной плотности с поправкой на сильные электронные взаимодействия в $4f$ -оболочке редкоземельного иона (метод LSDA+U [11]) проведены спин-поляризованные расчеты зонного спектра. В широком интервале длин волн эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные, определены частотные зависимости ряда спектральных параметров. На основе рассчитанных плотностей электронных состояний интерпретированы структурные особенности межзонных оптических проводимостей данных интерметаллидов.

DOI: 10.7868/S0044451016100114

1. ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к исследованию интерметаллидов семейства RTX (где R — редкоземельный металл, T и X — соответственно d - и p -элементы) проявился в процессе целенаправленного поиска и получения новых соединений с функционально значимыми свойствами. При большом разнообразии физических характеристик эти материалы обладают рядом уникальных качеств, использование которых считается перспективным для практического применения (см. обзор [1] и ссылки в нем). К таким свойствам, в частности, относятся гигантские магнитокалорический [2, 3] и магниторезистивный [4–6] эффекты, на базе которых осуществимо создание рефрижераторных и сенсорных устройств. Установлено, что большие величины указанных эффектов наблюдаются в тройных соединениях с тяжелыми редкоземельными металлами и вызваны изменениями в магнитном состоянии при приложении внешнего магнитного поля. Происходящие аномалии сопро-

вождаются видоизменением конфигурации атомных магнитных моментов и резким увеличением рассеяния электронов проводимости.

В области магнитных переходов, индуцируемых полем, наблюдаются также трансформации электронных характеристик, объема или симметрии кристаллической решетки. Представителями данной серии являются изоструктурные соединения HoCoSi и ErNiSi, ряд физических свойств которых был исследован в работах [7–9]. Эти интерметаллиды проявляют магнитное упорядочение при низких температурах: HoCoSi является ферромагнетиком ниже 13 К, а ErNiSi — антиферромагнетиком со спиральной структурой ниже 3.2 К. В обоих соединениях были обнаружены большие магнитокалорические и магниторезистивные эффекты, по величине сравнимые с рекордными значениями, полученными для подобных сплавов [9, 10]. Результаты экспериментальных исследований показали сильную взаимозависимость магнитных и электронных свойств этих материалов. В частности, влияние внешнего магнитного поля проявляется не только в аномалиях на кривых намагниченности и магнитной восприимчивости, но и в кинетических характеристиках — электросопротивлении и электронной теплоемкости. В этом контексте изучение электронной структуры

* E-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

** S. Gupta, K. G. Suresh

данных интерметаллидов может дать дополнительный вклад в понимание особенностей их физических свойств.

В настоящей работе выполнены теоретические расчеты энергетического спектра HoCoSi и ErNiSi методом LSDA+U [11] с учетом сильных электронных взаимодействий в редкоземельном ионе, а также проведены спектральные исследования в широком интервале длин волн.

2. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Электронная структура соединений HoCoSi и ErNiSi рассчитывалась для орторомбической кристаллической структуры TiNiSi-типа, пространственная группа симметрии $Pnma$ (номер 62). В элементарной ячейке данных интерметаллических соединений содержится четыре формульные единицы с атомами в кристаллографических позициях с точечной группой симметрии (4c). В расчетах были использованы экспериментальные величины параметров кристаллической решетки (см. ниже).

Расчеты выполнялись в рамках метода LSDA+U [11], сочетающего приближение локальной электронной спиновой плотности и учет U -поправки для коррелированных электронов. Метод LSDA+U широко используется и хорошо зарекомендовал себя при расчете свойств соединений $4f$ -элементов, см., например, работу [12]. В работе использовался пакет программ TB-LMTO-ASA на основе метода линеаризованных маффин-тин (MT) орбиталей в приближении атомных сфер. Радиусы сфер маффин-тин составляли около 3.7 ат. ед. для редкоземельных ионов, 2.7 ат. ед. для никеля и кобальта и 2.4 ат. ед. для кремния. В орбитальный базис включались $6s$ -, $6p$ -, $5d$ - и $4f$ -состояния Ho или Er; $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -состояния Ni или Co; $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -состояния Si. Спин-орбитальная связь в расчетах не учитывалась. Следует заметить, что учет спин-орбитальной связи в расчетах мог бы привести к дополнительному расщеплению и смешиванию $4f$ -состояний, сдвинутых с уровня Ферми действием U -поправки, но в целом не сильно влияет на зонную структуру [12]. В методе LSDA+U учет электронных корреляций проводился для $4f$ -оболочки редкоземельных элементов при помощи следующих величин параметров прямого кулоновского и обменного взаимодействий: $U_{Ho} = 5.9$ эВ, $J = 0.7$ эВ для гольмия [13], $U_{Er} = 8$ эВ, $J = 0.7$ эВ для эрбия [14]. В соответствии с экспериментальными данными [9, 10] в расчетах для HoCoSi моделировалось ферромаг-

нитное упорядочение магнитных моментов редкоземельных ионов, для ErNiSi — антиферромагнитное. В результате расчетов ионы никеля, кобальта и кремния были обнаружены практически немагнитными, в то время как магнитный (спиновый) момент ионов гольмия был получен равным $3.89\mu_B$, а эрбия — $2.94\mu_B$ на ион.

Для оценки эффективного магнитного момента редкой земли необходимо учесть [15] орбитальный вклад, составляющий $L = 6$ (для Ho³⁺ и Er³⁺). Тогда полные моменты составят $J = 7.95$ (Ho) и $J = 7.47$ (Er). С учетом факторов Ланде $g = 5/4$ (Ho) и $g = 6/5$ (Er), g -расчет эффективного магнитного момента дает $10.5\mu_B$ для ионов гольмия (что близко к экспериментальной величине $10.9\mu_B$ [9]), $9.5\mu_B$ для эрбия (с хорошей точностью совпадает с экспериментальной величиной $9.56\mu_B$ [10]). Для моделирования парамагнитного состояния в методе LSDA+U широко применяется подход усреднения плотностей электронных состояний для различных проекций спина. Поскольку расчет показывает, что в ионах редкоземельных элементов присутствует сильное спиновое расщепление, такое усреднение удовлетворительно описывает энергии зон в парамагнитном состоянии.

Полные плотности электронных состояний $N(E)$ соединений HoCoSi и ErNiSi, рассчитанные для двух электронных систем с противоположными спиновыми проекциями (\uparrow и \downarrow), представлены на рис. 1. Здесь же приведены парциальные плотности для $4f$ -, $5d$ - и $6p$ -электронов Ho и Er, $3d$ - и $4p$ -электронов Co и Ni, а также $3s$ - и $3p$ -электронов Si. В обоих соединениях интенсивные узкие пики в интервале 6–9 эВ ниже уровня Ферми E_F и при 0.5–1 эВ выше E_F связаны соответственно с заполненными и свободными $4f$ -состояниями редкоземельного металла. Широкие энергетические полосы существенно меньшей интенсивности, расположенные выше и ниже E_F , формируются при участии s -, d - и p -состояний всех элементов, образующих сплав. Многопиковые структуры парциальных плотностей состояний, представленные на рис. 1 для Co(Ni) $3d$ -, $4p$ -, Ho(Er) $5d$ -, $6p$ - и Si $3s$ -электронов, почти идентичны для двух противоположных проекций спинов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поликристаллические образцы HoCoSi и ErNiSi были приготовлены при сплавлении составных компонентов, взятых в стехиометрических количествах. Процесс плавки происходил в водоохлаждаемом

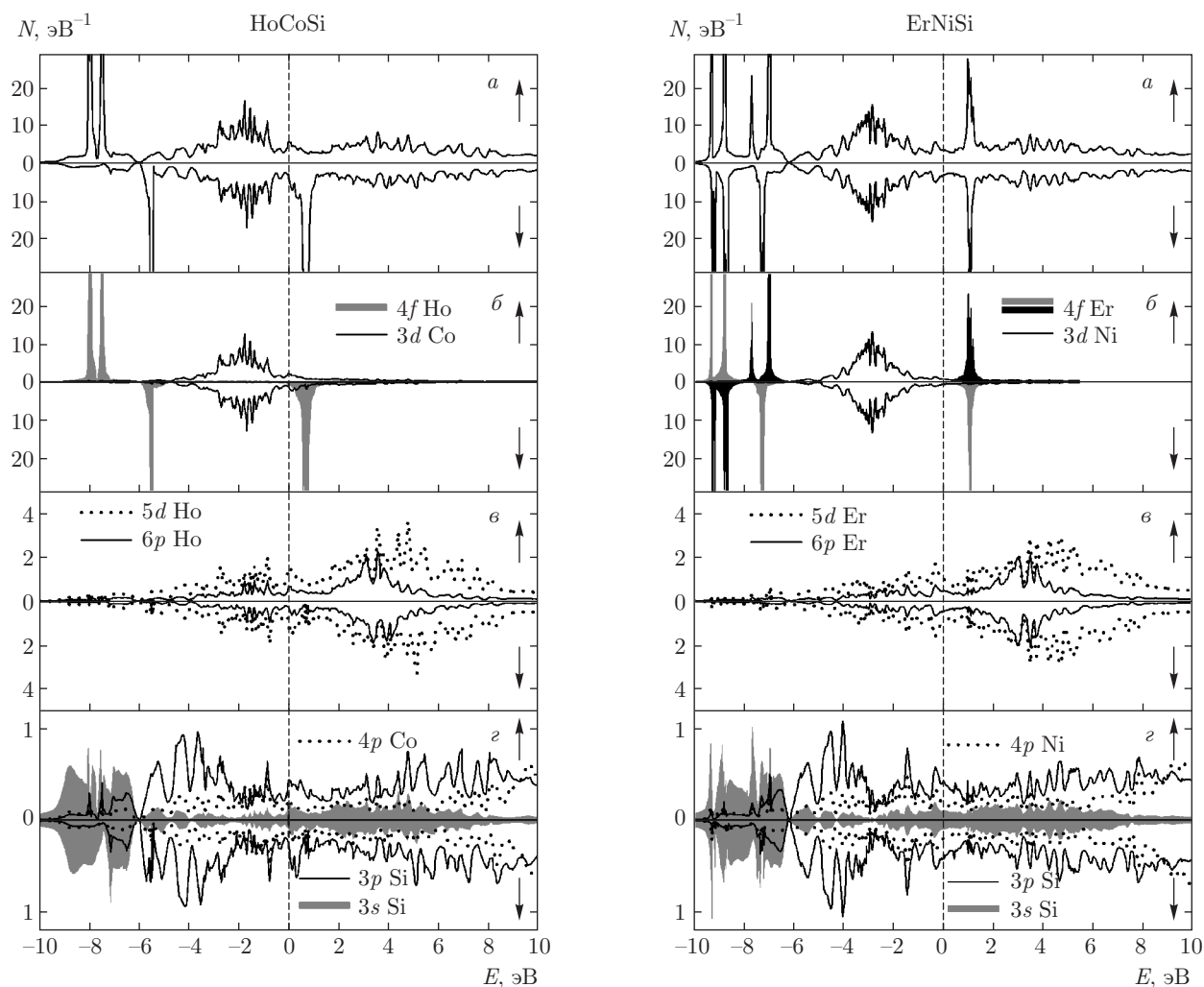


Рис. 1. Полные (*a*) и парциальные *б, в, г* плотности электронных состояний ферромагнитного HoCoSi и антиферромагнитного ErNiSi (для ErNiSi черные и серые области на панели *б* соответствуют атомам Er с противоположно направленными спиновыми моментами)

тигле в атмосфере чистого аргона. Образцы гомогенизировались в течение 100 ч при температуре около 800 °C и имели однофазную орторомбическую структуру TiNiSi-типа, что подтверждается данными рентгеноструктурных исследований. Полученные величины параметров кристаллической решетки составляют $a = 6.80 \text{ \AA}$, $b = 4.13 \text{ \AA}$, $c = 7.11 \text{ \AA}$ (HoCoSi) и $a = 6.86 \text{ \AA}$, $b = 4.14 \text{ \AA}$, $c = 7.16 \text{ \AA}$ (ErNiSi) при комнатной температуре. Эти значения использовались для расчета электронной структуры данных интерметаллидов. Для спектральных измерений зеркальные отражающие поверхности образцов были получены механической полировкой на алмазных пастах различной дисперсности.

Оптические постоянные соединений, показатели преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты поглощения

$k(\lambda)$, были измерены эллипсометрическим методом, основанным на определении отношения амплитуд и разности фаз отраженных световых волн *s*- и *p*-поляризаций. Измерения проводились в интервале длин волн $\lambda = 0.22\text{--}15 \text{ мкм}$ (0.083–5.64 эВ). Для обоих материалов эти параметры представляют собой почти монотонно убывающие с уменьшением длины волны величины (рис. 2). По значениям n и k рассчитаны следующие частотно-зависимые функции, характеризующие спектральные свойства отражающего материала: действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части диэлектрической проницаемости, отражательная способность R , оптическая проводимость $\sigma = \epsilon_2\omega/4\pi$ (ω — частота света). Поведение энергетических зависимостей этих параметров, представленных на рис. 2 и 3, в целом типично для твердых

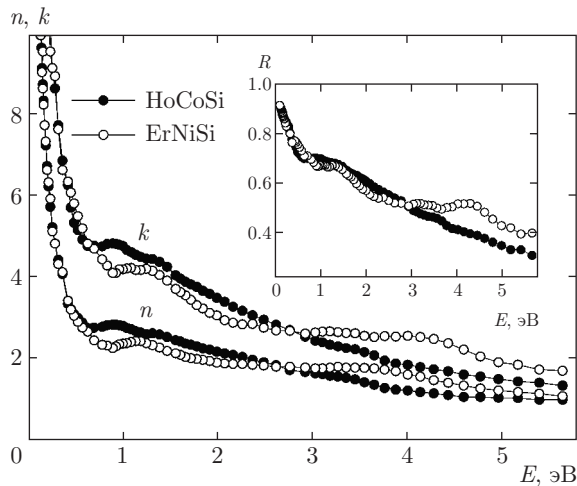


Рис. 2. Зависимость оптических постоянных и отражательной способности (вставка) соединений HoCoSi и ErNiSi от энергии падающего света

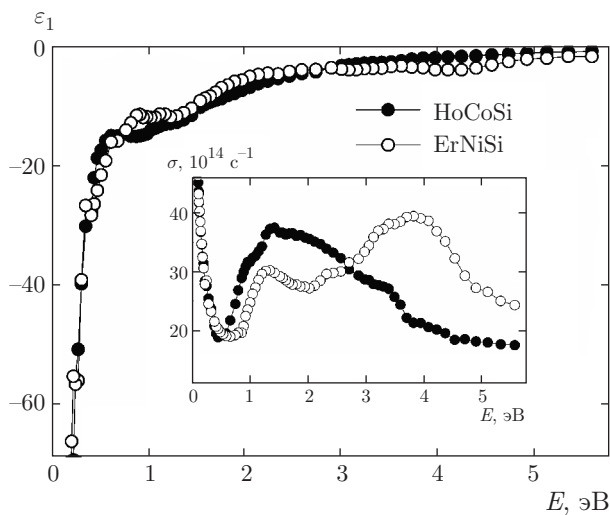


Рис. 3. Энергетические зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и оптической проводимости (вставка) соединений HoCoSi и ErNiSi

тел с металлическим типом проводимости. Это выражается в том, что для каждого соединения при всех длинах волн соблюдается неравенство $k > n$, значение ε_1 во всем исследуемом интервале меньше нуля, а R возрастает с уменьшением энергии квантов, приближаясь к единице.

На рис. 3 (вставка) приводятся частотные зависимости оптической проводимости — наиболее чувствительного спектрального параметра, характеризующего интенсивность и частотную зависимость оптического отклика отражающей среды. В низко-

энергетическом интервале $E < 0.5$ эВ на обеих кривых $\sigma(\omega)$ наблюдается резкий спад, связанный с проявлением внутризонного (друдевского) механизма возбуждения электронов светом ($\sigma \propto \omega^{-2}$). В этом диапазоне спектра (инфракрасная область), где влияние межзонных переходов на оптические функции минимально, по соотношениям Друде [16] можно определить микрохарактеристики электронов проводимости — релаксационную γ и плазменную ω_p частоты электронов проводимости. Полученная таким образом частота релаксации $\gamma = \varepsilon_2 \omega / \varepsilon_1$ учитывает все типы рассеяния электронов при их взаимодействии с электромагнитным полем световой волны и в пределе $\omega \rightarrow 0$ определяется статическим электросопротивлением. Плазменная частота, характеризующая коллективные осцилляции валентных электронов, задается соотношением $\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m$, где N , e и m — соответственно концентрация, заряд и масса электронов. В длинноволновой области $\lambda > 10$ мкм эти параметры стабилизируются при значениях $\gamma = 3.9 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, $\omega_p^2 = 35 \cdot 10^{30} \text{ c}^{-2}$ (HoCoSi) и $\gamma = 4.1 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, $\omega_p^2 = 32 \cdot 10^{30} \text{ c}^{-2}$ (ErNiSi).

По мере увеличения частоты света начинает доминировать механизм квантового возбуждения электронов, приводящий к образованию в оптической проводимости полосы межзонного поглощения. Структура такого спектра, как правило, индивидуальна для каждого исследуемого материала, что проявилось и на рис. 3. Главная особенность зависимости $\sigma(\omega)$, полученной для соединения HoCoSi, — широкая асимметричная полоса поглощения с максимумом вблизи 1.5 эВ и пологим высокоэнергетическим краем. В свою очередь, в соответствующем спектре ErNiSi присутствуют две интенсивные абсорбционные полосы с максимумами при энергиях около 1.3 и 4 эВ.

Характер поведения оптической проводимости в области межзонного поглощения связан с электронной структурой соединения и определяется суперпозицией вкладов от квантовых переходов между состояниями по обе стороны от уровня Ферми в пределах указанных энергий. Поэтому для понимания природы образования интенсивных максимумов поглощения HoCoSi и ErNiSi представляет интерес сопоставить экспериментальные межзонные оптические проводимости $\sigma_{ib}(\omega)$ с соответствующими теоретическими зависимостями, вычисленными из полных плотностей электронных состояний $N(E)$. Такое сравнение представлено на рис. 4. Экспериментальные зависимости $\sigma_{ib}(\omega)$ получены вычитанием друдевских вкладов из экспериментальных спек-

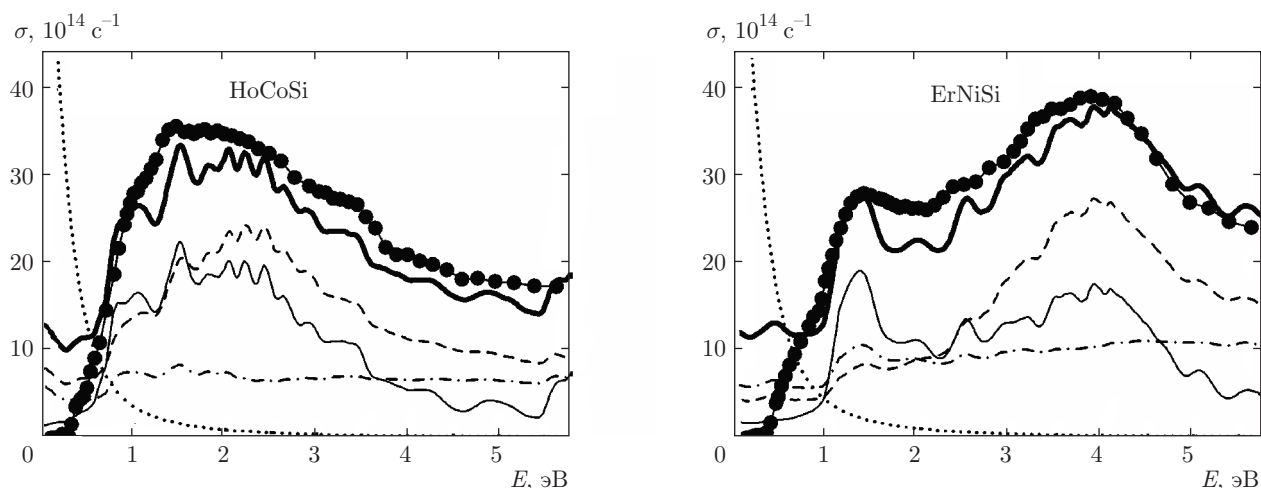


Рис. 4. Спектры межзонной оптической проводимости соединений HoCoSi и ErNiSi: точки — эксперимент; сплошная жирная линия — расчет из полной плотности состояний; пунктирная линия — друдевский вклад. Показаны также вклады от межзонных переходов с участием $4f$ -электронов Ho и Er (тонкая сплошная линия), $5d$ -электронов Ho и Er (штрих-пунктирная) и $3d$ -электронов Ho и Er (штриховая)

ров, а теоретические — расчетом по методу работы [17], в соответствии с которым оптическая проводимость в области межзонных переходов определяется свертками $N(E)$ ниже и выше E_F . При этом общая картина квантового поглощения представляет собой наложение вкладов, полученных для каждой спин-поляризованной зоны. Расчет носит качественный характер, поскольку выполнен при аппроксимации матричных элементов переходов постоянными значениями, а также при условии равной вероятности прямых и непрямых межзонных переходов, происходящих соответственно с сохранением и изменением квазиимпульса. Оптические переходы с переворотом спина не рассматривались, поскольку запрещены в дипольном приближении.

Сравнение показывает, что расчетные данные довольно хорошо воспроизводят результаты эксперимента. Приведенные на рис. 4 теоретические кривые оптической проводимости демонстрируют наличие полос поглощения, форма и энергетическое положение которых согласуются с наблюдаемыми на опыте. Анализ структурных особенностей плотности электронных состояний позволяет объяснить природу основных полос прямыми переходами между различными парами энергетических состояний. Так, интенсивная полоса поглощения в HoCoSi образована переходами из широкой $3d$ -зоны Co, локализованной при 0.5–3.5 эВ ниже E_F , в $4f$ -зону Ho, расположенную при 0.4–0.8 эВ выше E_F . Следует подчеркнуть, что электронные возбуждения такого

типа реализуются в системе зон с \downarrow -спиновой проекцией.

В соединении ErNiSi природа возникновения максимумов поглощения в зависимости $\sigma_{ib}(\omega)$, согласно расчету, связана с электронными переходами в обеих спиновых подсистемах. Низкоэнергетическая полоса с пиком при энергии около 1.3 эВ связана с переходами между гибридованными Ni $3d$ - и Er $5d$ -зонами, находящимися ниже E_F , и Er $4f$ -зонами выше E_F . Полоса, локализованная при более высоких энергиях (около 4 эВ), формируется электронными переходами типа Ni $3d \rightarrow$ Er $4f$. Другие переходы дают незначительные вклады. Таким образом, основная полоса поглощения в обоих соединениях образована, главным образом, переходами из d -зоны Co или Ni в свободные состояния $4f$ -зоны редкоземельного металла. На рис. 4 представлены также рассчитанные вклады в межзонную оптическую проводимость от всех возможных переходов с участием $4f$ - и $5d$ -электронов Ho и Er, а также $3d$ -электронов Co и Ni. Видно, что структурные особенности вкладов от $4f$ -электронов в Ho(Er) и $3d$ -электронов в Co(Ni) соответствуют характеру дисперсии экспериментальных кривых $\sigma(\omega)$, что указывает на определяющую роль данных состояний в формировании оптического поглощения в области фундаментальной полосы.

Таким образом, полученные расчетные кривые $\sigma_{ib}(\omega)$ качественно объясняют энергетическое положение и соотношение интенсивностей основных по-

лос поглощения в HoCoSi и ErNiSi. Различие между теоретическими и экспериментальными спектрами состоит в том, что все структуры на опытных кривых имеют более гладкий характер. В частности, ряд предсказываемых расчетом мелких пиков не наблюдается. Указанное сглаживание можно объяснить как экспериментальными факторами, связанными с приготовлением отражающей поверхности, так и уширением полос поглощения вследствие межзонной релаксации электронов. К сглаживанию приводит также наложение парциальных вкладов в оптическую проводимость от большого числа электронных переходов с разными временами жизни возбужденного состояния.

4. ВЫВОДЫ

Выполнены комплексные исследования электронной структуры и оптических свойств интерметаллидов HoCoSi и ErNiSi. В самосогласованных расчетах, проведенных методом LSDA+U с учетом сильных электронных корреляций в 4*f*-оболочке редкоземельных ионов, получены полные и парциальные плотности электронных состояний данных соединений. Оптические эксперименты, выполненные в широком диапазоне длин волн, подтверждают результаты теоретических расчетов. Показано, что частотная дисперсия опытной межзонной оптической проводимости изучаемых соединений и основные особенности ее тонкой структуры удовлетворительно воспроизводятся в рамках выполненных расчетов. Идентифицирована природа электронных состояний, принимающих участие в формировании спектров оптического поглощения в области межзонных переходов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Электрон», №01201463326) при частичной поддержке Индо-Российского совместного проекта INT/RUS/RFBR/P-216 и РФФИ (грант №15-52-45009 ИНД_а), проекта 15-8-2-4 Комплексной программы РАН. Один из авторов (А. В. Л.) благодарит за поддержку Правительство Российской Федерации (постановление №211 контракт

№02.A03.21.0006) и стипендиальную программу Президента РФ СП-226.2015.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Gupta and K. G. Suresh, *J. Alloys Comp.* **618**, 562 (2015).
2. J. Chen, B. G. Shen, Q. Y. Dong et al., *Sol. St. Comm.* **150**, 1429 (2010).
3. H. Zhang, Z. Y. Xu, X. Q. Zheng et al., *J. Appl. Phys.* **109**, 123926 (2011).
4. N. K. Singh, K. G. Suresh, R. Nirmala et al., *J. Appl. Phys.* **101**, 093904 (2007).
5. S. Gupta, K. G. Suresh, and A. K. Nigam, *J. Alloys. Compd.* **586**, 600 (2014).
6. S. Gupta, K. G. Suresh, and A. V. Lukoyanov, *J. Alloys. Compd.* **650**, 542 (2015).
7. A. Szytula, M. Balanda, M. Hofmann et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 122 (1999).
8. J. Leciejewicz, N. Stüsser, M. Kolenda et al., *J. Alloys. Compd.* **240**, 164 (1996).
9. S. Gupta and K. G. Suresh, *Mater. Lett.* **113**, 195 (2013).
10. S. Gupta, R. Rawat, and K. G. Suresh, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 012403 (2014).
11. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
12. P. Larson, W. R. L. Lambrecht, A. Chantis et al., *Phys. Rev. B* **75**, 045114 (2007).
13. S. Gupta, K. G. Suresh, A. K. Nigam et al., *J. Phys. D* **47**, 365002 (2014).
14. S. Gupta, A. Das, K. G. Suresh et al., *Mat. Res. Express* **2**, 046101 (2015).
15. Yu. V. Knyazev, Y. I. Kuzmin, A. G. Kuchin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 116215 (2007).
16. А. В. Соколов, *Оптические свойства металлов*, Физматгиз, Москва (1961).
17. C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).