

# МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $YCo_3$ , $Y_2Co_7$ , $LaCo_5$ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

А. В. Лукоянов<sup>a,b\*</sup>, Ю. В. Князев<sup>a</sup>, Ю. И. Кузьмин<sup>a</sup>,

Д. С. Незнахин<sup>b</sup>, М. И. Барташевич<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук  
620108, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет  
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 марта 2020 г.,  
после переработки 19 марта 2020 г.  
Принята к публикации 10 апреля 2020 г.

Представлены результаты исследований магнитных свойств и электронной структуры, полученные путем самосогласованных спин-поляризованных расчетов *ab initio*, а также экспериментально определенных оптических свойств интерметаллических соединений кобальта  $YCo_3$ ,  $Y_2Co_7$  и  $LaCo_5$ . Оптические характеристики измерены эллипсометрическим методом в широком спектральном интервале. Природа квантового поглощения света в исследуемых материалах обсуждается на основе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических спектров межзонной оптической проводимости. Анализ кристаллической структуры и полученных магнитных, электронных и оптических характеристик позволил выявить особенности изменения физических свойств, возникающих при увеличении содержания кобальта в составах интерметаллидов.

DOI: 10.31857/S0044451020100119

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение свойств бинарных интерметаллических соединений семейства R–Co (R — редкоземельный металл или Y) представляет большой интерес как с точки зрения фундаментальных исследований проблем магнетизма, так и их широкого практического применения. Особенности физических свойств данных материалов связаны с двойственной природой электронных состояний — сосуществованием и взаимодействием подсистем с локализованными  $4f$ - и в значительной степени коллективизированными  $3d$ -электронами. Сплавление R-элемента, обладающего гигантской анизотропией, с кобальтом, характеризующимся высокой температурой Кюри ( $T_C$ ), приводит к получению соединений с уникальными функциональными свойствами, в частности, магнитоотрицательных материалов и высококо-

эрцитивных постоянных магнитов с рекордными характеристиками [1–3]. Интерметаллиды R–Co обладают ярко выраженной способностью к обратимому поглощению значительного количества водорода, в ряде случаев сопровождающемуся радикальным изменением кристаллической структуры, электрических и магнитных свойств [4, 5].

Некоторые соединения данного семейства характеризуются нестабильным магнитным моментом  $3d$ -электронной подсистемы, что при изменении внешних воздействий (температуры, магнитного поля, давления) или внутренних параметров, таких как концентрация и гидрирование, приводит к зонным метамагнитным переходам [6–8]. В ряде исследований, в частности [9–11], указанный тип переходов качественно связывается с особенностями распределения электронной плотности состояний вблизи уровня Ферми ( $E_F$ ) и ее модификации при таких воздействиях. Данное обстоятельство стимулирует интерес к детальному исследованию зонной структуры этих соединений. К настоящему времени для некоторых материалов этого семейства проведены теорети-

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

ческие расчеты электронных спектров, реализованные в рамках различных методов и приближений, в которых определена природа и особенности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Результаты расчетов, в целом, показывают качественное сходство, но различие подходов в некоторых случаях приводит к существенным несоответствиям в полученных данных и указывает на неопределенность в расчетах ряда энергетических и магнитных параметров соединений.

Целью настоящей работы является изучение влияния роста содержания кобальта в интерметаллических соединениях  $YCo_3$ ,  $Y_2Co_7$  и  $LaCo_5$  на их магнитные, электронные и оптические свойства. Ранее о зонных расчетах электронной структуры указанных соединений сообщалось в работах [4, 12–16]. Рассматриваемые интерметаллиды — ферромагнетики с температурами Кюри 301 К ( $YCo_3$ ) [10], 629 К ( $Y_2Co_7$ ) [17], 840 К ( $LaCo_5$ ) [18], обладают схожей слоистой ромбоэдрической или гексагональной кристаллической структурой с некоторыми различиями в заполнении позиций. В  $YCo_3$  может существовать низкотемпературное низкоспиновое состояние, причем переход между низкоспиновым и высокоспиновым ферромагнитными типами упорядочения может происходить во внешнем магнитном поле, как в  $LuCo_3$  [19]. Металлы Y и La обладают схожими электронными конфигурациями  $d^1s^2$  и достаточно близкими ионными радиусами, поэтому выбранные соединения достаточно близки по свойствам, что дополнительно обсуждается в статье. Для получения информации об электронной структуре и характеристиках носителей тока в нашей работе используется метод, сочетающий оптический эксперимент и самосогласованные расчеты *ab initio* зонного спектра электронов в рамках современного пакета компьютерных программ.

## 2. МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ

В данной работе исследованы интерметаллические соединения  $YCo_3$ ,  $Y_2Co_7$  и  $LaCo_5$ , полученные путем индукционной плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом в вакууме. Для синтеза использовались химические элементы чистотой не менее 99.98% (Co) и 99.8% (La и Y). Отжиги проводились в течение недели при температурах на 10–15 °C ниже температуры перитектики. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили, что сплавы являются однофазными, а параметры кри-

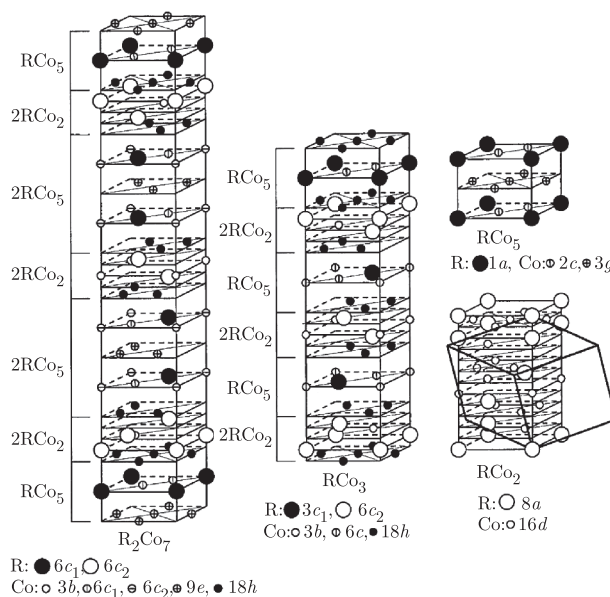


Рис. 1. Кристаллическая структура интерметаллидов  $RCo_3$ ,  $RCo_5$ ,  $R_2Co_7$  [23]

сталлической решетки близки к полученным в работах [20–22].

Интерметаллические соединения  $YCo_3$  и  $Y_2Co_7$  кристаллизуются в слоистые структуры с симметрией  $R\bar{3}m$  (пространственная группа 166), см. рис. 1. Кристаллическая решетка  $YCo_3$  задается параметрами:  $a = b = 5.0 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.4 \text{ \AA}$ . Элементарная ячейка содержит три формульные единицы, ионы Y располагаются в позициях типа  $6c_2$  (0,0,0.1414) и  $3c_1$  (0,0,0), Co —  $18h$  (0.5002,0.4998,0.0829),  $6c$  (0,0,0.3336),  $3b$  (0,0,0.5) [20].

Параметры кристаллической структуры  $Y_2Co_7$ :  $a = b = 5.0 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.6 \text{ \AA}$ . В соединении  $Y_2Co_7$  атомы кобальта, кроме позиций, идентичных по расположению в  $YCo_3$ , локализируются также в позиции типа  $9e$ , а атомы Y — только в позициях типа  $6c$ : Y1 —  $6c_1$  (0,0,0.055), Y2 —  $6c_2$  (0,0,0.149), Co1 —  $18h$  (0.5,0.5,0.111), Co2 —  $9e$  (0.5,0,0), Co3 —  $6c_1$  (0,0,0.278), Co4 —  $6c_2$  (0,0,0.388), Co5 —  $3b$  (0,0,0.5) [21]. Элементарная ячейка  $Y_2Co_7$  содержит две формульные единицы, см. рис. 1.

Интерметаллическое соединение  $LaCo_5$  кристаллизуется в слоистую структуру с симметрией  $P6/mmm$  (пространственная группа 191). Параметры кристаллической структуры  $LaCo_5$ :  $a = b = 5.1 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.9 \text{ \AA}$ , атом La располагается в позиции типа  $1a$  (0,0,0), два атома кобальта типа Co1 — в позиции  $2c$  (0.333333,0.666667,0), три атома типа Co2 располагаются в позиции  $3g$  (0.5,0,0.5)

[22]. В элементарной ячейке располагается всего одна формульная единица  $\text{LaCo}_5$ . Схожесть данного типа гексагональной слоистой структуры  $R\bar{6}/mmm$  (191) и ромбоэдрической структуры  $R\bar{3}m$  (166) неоднократно рассматривалась в литературе, например, в работах [23–25].

Самосогласованные расчеты электронной структуры соединений  $\text{YCo}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  и  $\text{LaCo}_5$  были проведены в рамках пакета компьютерных программ Quantum Espresso [26]. В расчетах волновые функции использовались в разложении по плоским волнам для стандартных ультрамягких псевдопотенциалов из библиотеки Quantum Espresso. Обменно-корреляционный потенциал брался в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) версии Педью–Бурке–Эрнзенхофа (PBE) [27]. Интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке  $8 \times 8 \times 8$  из  $\mathbf{k}$ -точек. Для достижения нужной сходимости по полной энергии при самосогласовании был выбран энергетический предел для плоских волн 60 Ry.

Оптические свойства образцов изучены при комнатной температуре в интервале длин волн  $\lambda = 0.22\text{--}14$  мкм (энергия фотонов  $E = \hbar\omega = 0.089\text{--}5.64$  эВ). В эксперименте использован эллипсометрический метод с вращающимся анализатором, основанный на определении разности фаз и амплитуды световых волн  $s$ - и  $p$ -поляризаций, отраженных от зеркальной плоскости образца. Данные параметры, зависящие от частоты света, позволяют вычислить оптические постоянные исследуемых соединений: показатели преломления  $n(\lambda)$  и коэффициенты поглощения  $k(\lambda)$ . Погрешность в определении этих характеристик не превышала 2%, увеличиваясь до 4% на краях энергетического интервала. Глубина проникновения световой волны  $\delta = c/\omega k$  ( $c$  и  $\omega$  — соответственно скорость и частота света) возрастает от нескольких десятков (УФ-интервал) до нескольких сотен атомных слоев (ИК-область), что позволяет рассматривать оптические параметры как объемные характеристики изучаемых интерметаллидов. Зеркальные отражательные поверхности образцов приготовлены механическим полированием с использованием алмазных паст различной дисперсности.

### 3. МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

В проведенных самосогласованных расчетах для трех соединений основное состояние получено

как ферромагнитное, что соответствует экспериментальным данным [10, 17, 18]. Для соединения  $\text{YCo}_3$  магнитный момент на ионе иттрия составил  $-0.20\mu_B$ , а на ионах кобальта:  $1.34\mu_B$  (Co1),  $1.58\mu_B$  (Co2),  $1.39\mu_B$  (Co3). В отличие от экспериментальных величин магнитного момента  $0.5\mu_B$  [28] и  $0.7\mu_B$  на ион кобальта в  $\text{YCo}_3$  [29], которые соответствуют низкоспиновому состоянию ионов кобальта, в расчетах *ab initio* получается высокоспиновое состояние ионов кобальта, которое реализуется в  $\text{YCo}_3$  во внешнем магнитном поле, как и в  $\text{LuCo}_3$  [19]. Полученные в работе [4] величины магнитных моментов ионов иттрия и кобальта в расчетах без учета спин-орбитальной связи составляют  $-0.137\mu_B$  (Y1),  $-0.172\mu_B$  (Y2),  $1.263\mu_B$  (Co1),  $1.507\mu_B$  (Co2),  $1.329\mu_B$  (Co3); и с учетом спин-орбитальной связи:  $-0.142\mu_B$  (Y1),  $-0.173\mu_B$  (Y2),  $1.251\mu_B$  (Co1),  $1.502\mu_B$  (Co2),  $1.325\mu_B$  (Co3) и согласуются с величинами, полученными в данной работе.

В расчетах для  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  магнитный момент на ионах иттрия составил  $-0.19\mu_B$ , а на ионах кобальта Co1 и Co5 —  $1.33\mu_B$ , Co2 —  $1.64\mu_B$ , Co3 и Co4 —  $1.57\mu_B$ . Соответствующие значения магнитных моментов ионов Y и Co, рассчитанные в работе [13] с учетом орбитальной поляризации и спин-орбитальной связи в приближении локальной электронной плотности (LDA), лежат в интервалах от  $-0.33\mu_B$  до  $-0.40\mu_B$  (Y) и от  $1.37\mu_B$  до  $1.85\mu_B$  (Co). Отметим, что эти параметры близки к величинам, полученным без учета релятивистских эффектов в теоретической работе [14]. Величина полного магнитного момента в  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ , согласно расчетам, составила  $9.01\mu_B$  на формульную единицу  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  и близка к экспериментальной величине спонтанной намагниченности в  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ :  $9.24\mu_B$  [29] и  $9.3\mu_B$  [23].

В  $\text{LaCo}_5$  магнитный момент на ионе лантана получился в расчете равным  $-0.69\mu_B$ , а на ионах кобальта  $1.61\mu_B$ , что находится в согласии с экспериментальной величиной магнитного момента ионов кобальта в  $\text{LaCo}_5$   $1.60(2)\mu_B$  —  $1.76(2)\mu_B$  [30]. В предыдущих теоретических работах для  $\text{LaCo}_5$  [15, 16] величины магнитных моментов на ионе лантана были получены в пределах от  $-0.25\mu_B$  до  $-0.30\mu_B$ , а на ионах кобальта от  $-1.33\mu_B$  до  $-1.49\mu_B$ , что значительно меньше значений [30]. При этом рассчитанный полный магнитный момент, равный  $6.7\mu_B$  [15], также ниже экспериментальной величины  $7.2\mu_B$  [31].

Плотности электронных состояний ферромагнитных соединений  $\text{YCo}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  и  $\text{LaCo}_5$  представляют совокупность двух систем полос для электронов со спинами, условно ориентированными по на-

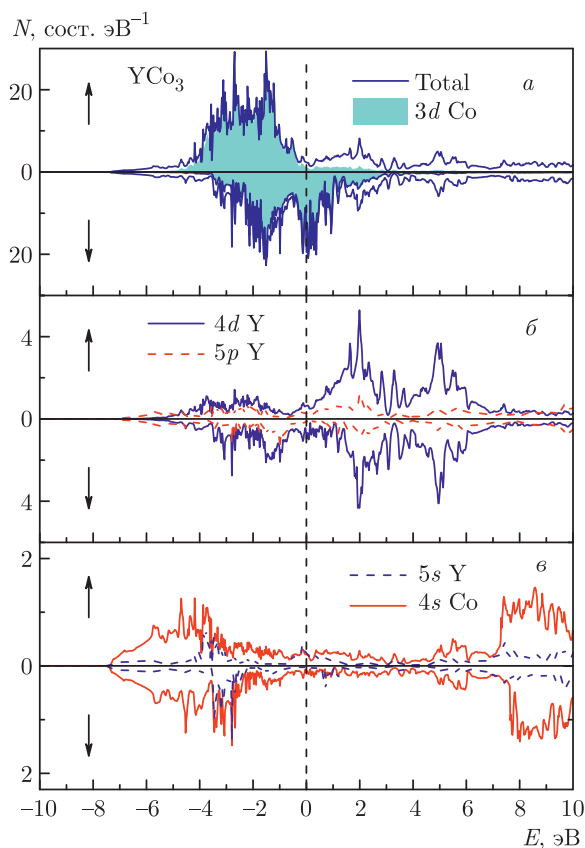


Рис. 2. (В цвете онлайн) Полные (а) и парциальные (а,б,в) плотности электронных состояний  $YCo_3$

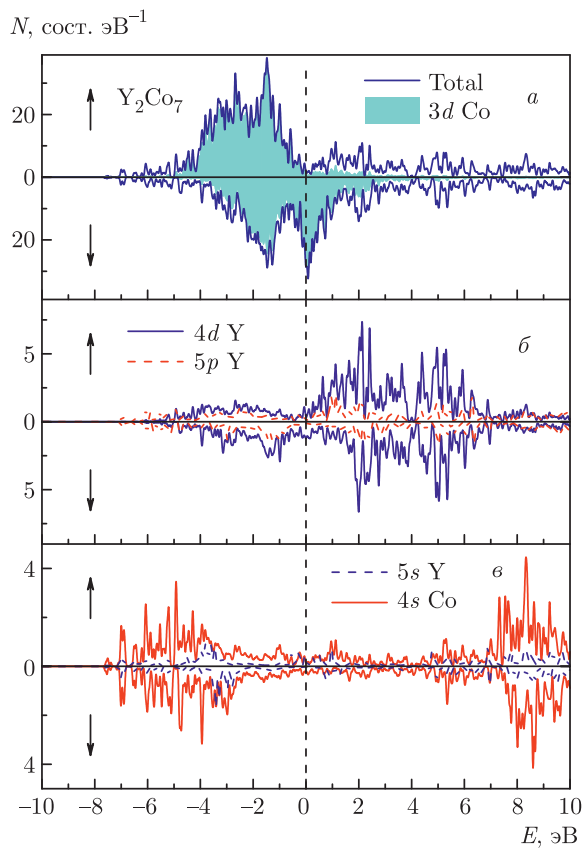


Рис. 3. (В цвете онлайн) Полные (а) и парциальные (а,б,в) плотности электронных состояний  $Y_2Co_7$

правлению спонтанной намагниченности ( $\uparrow$ ) и против ( $\downarrow$ ). Полные плотности электронных состояний  $N_{\uparrow}(E)$  и  $N_{\downarrow}(E)$  для таких спин-поляризованных полос представлены на рис. 2–4. Здесь же показано распределение парциальных плотностей для  $4d$ -,  $5p$ - и  $5s$ -электронов Y,  $5d$ -,  $6p$ - и  $6s$ -электронов La, а также  $3d$ -,  $4p$ - и  $4s$ -электронов Co. Обращает внимание существенное сходство зависимостей полных  $N_{\uparrow}(E)$  и  $N_{\downarrow}(E)$  для всех трех интерметаллидов с ярко выраженным доминированием вкладов от  $3d$ -электронов Co (темные области), при этом нижняя часть  $3d$ -зоны отстоит от  $E_F$  примерно на 5 эВ. Однако структуры плотностей электронных состояний энергетических зон со спиновыми проекциями «вверх» и «вниз» кардинально различаются из-за сильной спиновой поляризации при ферромагнитном упорядочении ионов кобальта в  $YCo_3$ ,  $Y_2Co_7$  и  $LaCo_5$ . Соединение  $LaCo_5$  имеет самую простую кристаллическую структуру из всех трех интерметаллидов (см. рис. 1) — всего с одной формульной единицей в ячейке. Поэтому в плотности электронных состояний вследствие меньшего числа парциальных

вкладов от ионов La и Co можно заметить участки с более гладкой структурой в интервале энергий ( $E_F + 2$  эВ) для направления спинов «вверх».

Главное отличие состоит в том, что если протяженные участки зон со спином «вниз» расположены выше и ниже уровня Ферми  $E_F$ , то система зон для направления спинов «вверх» почти полностью заполнена. Уровень Ферми  $E_F$  для электронной системы «вниз» во всех соединениях локализован вблизи максимума  $N_{\downarrow}(E)$ , в формировании которого доминируют  $3d$ -состояния Co. В свою очередь, в зонах с противоположным направлением спина величина  $N_{\uparrow}(E_F)$  мала, уровень Ферми проходит выше верхней границы  $3d$ -состояний, а состояния выше  $E_F$  носят смешанный  $s$ -,  $p$ - $d$ -характер. Интенсивности структурных особенностей парциальных плотностей состояний, не связанных с  $3d$ -электронами Co, являются существенно более слабыми.

Благодаря ферромагнитному упорядочению в соединениях, плотности  $3d$ -электронных состояний кобальта в  $YCo_3$ ,  $Y_2Co_7$  и  $LaCo_5$  характеризуются сильной спиновой поляризацией. При этом в об-

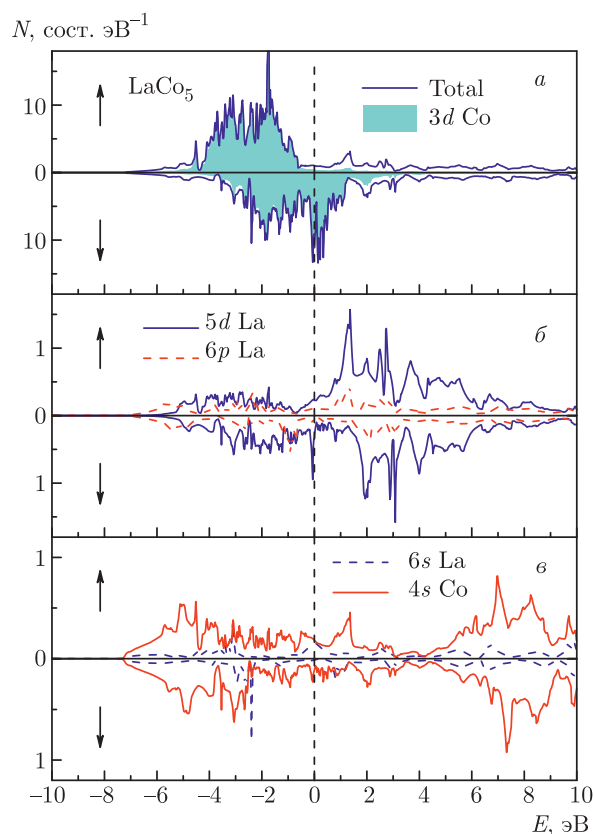


Рис. 4. (В цвете онлайн) Полные (а) и парциальные (а, б, в) плотности электронных состояний  $\text{LaCo}_5$

ласти с повышенной плотностью состояний (в интервале от  $-5$  эВ до  $5$  эВ) можно отметить наличие структуры из двух максимумов, локализованных при  $-3$  эВ и  $-1.5$  эВ. В  $\text{YCo}_3$  их интенсивность практически равна, а в  $\text{LaCo}_5$  (рис. 4) пик на  $-1.5$  эВ имеет гораздо большую интенсивность из-за вклада от  $3d$ -состояний ионов кобальта в позициях  $3g$ , что характерно для всех соединений серии  $\text{RCo}_5$  [32]. Вместе с тем, в  $\text{YCo}_3$  и  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  при энергиях вблизи  $-1.5$  эВ доминирующий вклад от  $3d$ -состояний кобальта в какой-то определенной позиции выделить трудно, см. рис. 5. Вид плотности состояний  $\text{LaCo}_5$  для электронной системы со спином «вниз» также весьма характерен и близок к другим соединениям этой серии [29]. Можно выделить мощный пик непосредственно на уровне Ферми, а также менее интенсивный, но более широкий максимум в области энергии  $-2$  эВ. И если в  $\text{YCo}_3$  (рис. 2) описанные немонотонности плотности электронных состояний похожи на соответствующие особенности в  $\text{LaCo}_5$ , то в  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  пики в электронной системе со спином «вниз» становятся более интенсивными и сдвигаются в сторону больших энергий.

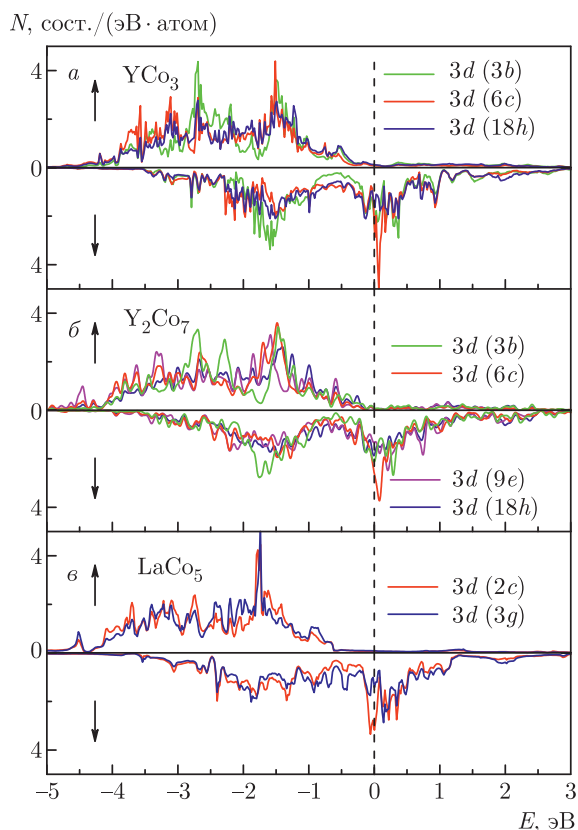


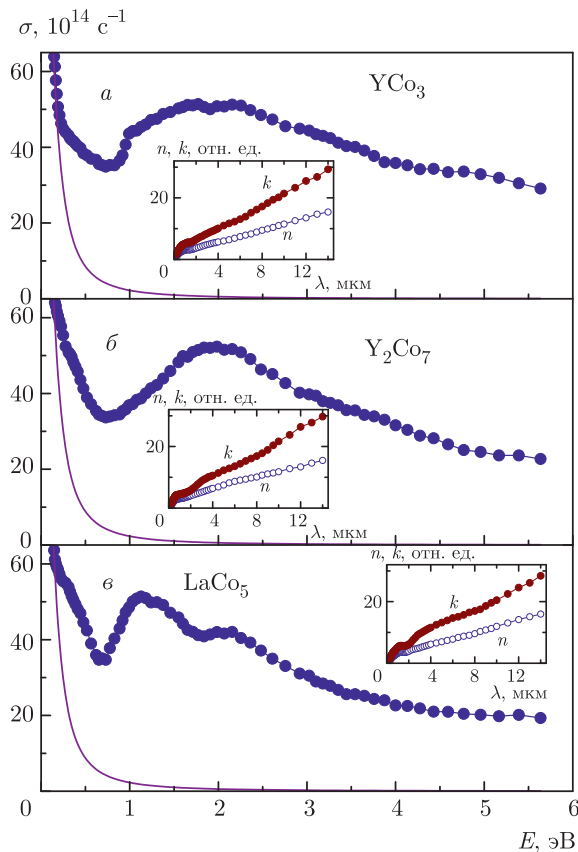
Рис. 5. (В цвете онлайн) Парциальные плотности  $3d$ -электронных состояний для различных типов ионов кобальта в соединениях  $\text{YCo}_3$  (а),  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  (б),  $\text{LaCo}_5$  (в)

Сравнение парциальных плотностей  $3d$ -электронных состояний кобальта в позициях с различной точечной симметрией в рассматриваемых интерметаллидах  $\text{YCo}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{LaCo}_5$ , представлено на рис. 5. Заметим, что в максимумах при энергии  $-3$  эВ для направления спинов «вверх» и при  $-2$  эВ для направления спинов «вниз» содержатся большие вклады от  $3d$ -состояний кобальта в позициях типа  $3b$ . В  $\text{LaCo}_5$ , в котором такого типа позиций нет, интенсивность падает. Для пика на уровне Ферми характерен значительный вклад от  $3d$ -состояний ионов кобальта в позициях типа  $6c$  ( $\text{YCo}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ ) и  $2c$  (в  $\text{LaCo}_5$ ). В целом, плотности  $3d$ -электронных состояний кобальта, рис. 5, похожи по форме и расположению во всех трех соединениях. Это обусловлено совпадением или близостью типов точечных позиций благодаря повторяемости фрагментов кристаллической структуры, как видно на рис. 1.

#### 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Зависимости  $n$  и  $k$  от длины волны света приведены на вставках рис. 6. Для всех интерметаллидов





**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Дисперсионные зависимости оптических постоянных  $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$  и оптической проводимости  $\sigma(E)$  соединений  $\text{YCo}_3$  (а),  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  (б) и  $\text{LaCo}_5$  (в). Сплошная линия — друдевский вклад

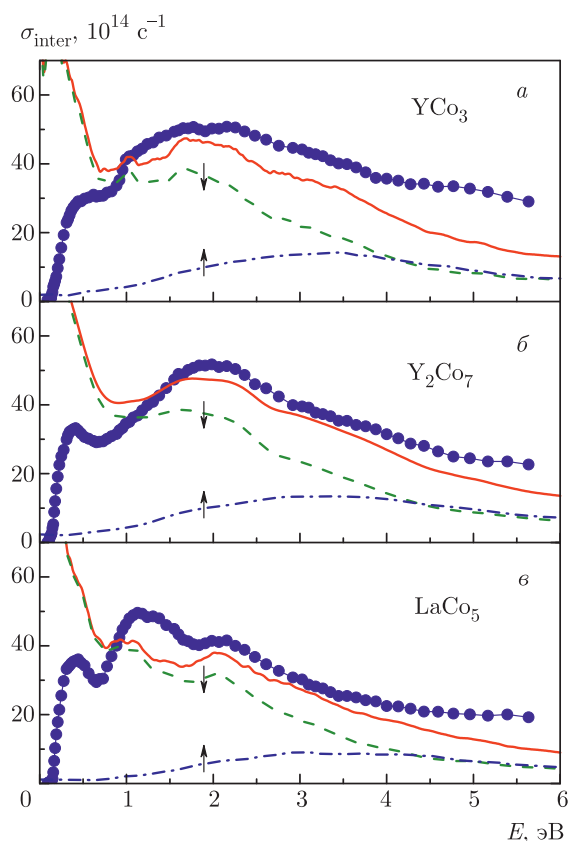
при  $E \gtrsim 1.5$  эВ эти параметры при выполнении соотношения  $k > n$  являются монотонно возрастающими функциями. Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  при всех частотах является отрицательной, что, как правило, типично для материалов с металлическим типом проводимости. По значениям  $n$  и  $k$  рассчитаны спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ , представленные на рис. 6. В отличие от статической проводимости данная характеристика зависит не только от плотности электронных состояний на уровне Ферми, но и от  $N(E)$  во всем исследуемом энергетическом интервале. При низких частотах (ИК-диапазон) дисперсия  $\sigma(\omega)$  соответствует друдевскому поведению ( $\sigma \sim \omega^{-2}$ ), характерному для внутрizonного механизма взаимодействия носителей тока с электромагнитным полем. В этом диапазоне энергий, где влияние межзонных переходов на оптические свойства минимально, из соотношений Друде были определены микрохарактеристики электронов проводимос-

ти: плазменные  $\omega_p$  и релаксационные  $\gamma$  частоты. Параметр  $\omega_p$  характеризует частоту коллективных колебаний свободных электронов, а  $\gamma$  определяет суммарный вклад всех типов рассеяния электронов при их возбуждении светом. Их численные значения стабилизируются на длинноволновом крае исследуемого спектрального диапазона и составляют  $\omega_p = 6.1 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma = 2.2 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  ( $\text{YCo}_3$ ),  $\omega_p = 6.0 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma = 2.1 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  ( $\text{Y}_2\text{Co}_7$ ),  $\omega_p = 5.8 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  ( $\text{LaCo}_5$ ). Обращает внимание, что для всех трех материалов величины  $\omega_p$  близки по величине. Поскольку квадрат плазменной частоты пропорционален плотности состояний на уровне Ферми [33], данное обстоятельство свидетельствует о близости значений  $N(E_F)$  в исследуемых интерметаллидах. Указанный факт качественно коррелирует с результатами расчетов (рис. 2–4), в которых  $E_F$  в системе зон со спином «вниз» для всех соединений локализован в области интенсивного максимума. Полученные величины  $\omega_p$  и  $\gamma$  позволяют оценить величину друдевского вклада в оптическую проводимость:

$$\sigma_D(\omega) = \omega_p^2 \gamma / 4\pi(\omega^2 + \gamma^2).$$

Интенсивность этого вклада уменьшается пропорционально квадрату частоты света (тонкие линии на рис. 6) и становится пренебрежимо малой при  $E \gtrsim 2$  эВ. Из соотношения  $N_{eff} = \omega_p^2 m / 4\pi e^2$  ( $e$  и  $m$  — соответственно заряд и масса электрона) получаем значения эффективных концентраций носителей тока, которые также близки по величине для всех материалов:  $N_{eff} = 0.94 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$  ( $\text{YCo}_3$ ),  $N_{eff} = 0.92 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$  ( $\text{Y}_2\text{Co}_7$ ),  $N_{eff} = 0.89 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$  ( $\text{LaCo}_5$ ).

С увеличением энергии фотона (видимая и УФ-области спектра) в зависимостях  $\sigma(\omega)$  наблюдается формирование широких полос межзонного поглощения, связанных с квантовыми электронными переходами. Путем вычитания друдевской составляющей из экспериментальной зависимости можно выделить вклад межзонного поглощения в оптическую проводимость  $\sigma_{inter}(\omega) = \sigma(\omega) - \sigma_D(\omega)$ . Зависимости  $\sigma_{inter}(\omega)$  для всех трех интерметаллидов представлены на рис. 7 точками. Хорошо видно, что форма полос квантового поглощения индивидуальна для каждого соединения: если для  $\text{YCo}_3$  и  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  она характеризуется наличием двух максимумов различной ширины, то в соответствующей зависимости для  $\text{LaCo}_5$  проявились три пика. При этом локализация низкоэнергетического максимума вблизи 0.5 эВ во всех спектрах  $\sigma_{inter}(\omega)$  остается почти неизменной. На участке спектра



**Рис. 7.** (В цвете онлайн) Спектры межзонной оптической проводимости соединений  $YCo_3$  (а),  $Y_2Co_7$  (б) и  $LaCo_5$  (в). Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет из полной плотности состояний. Штриховые и штрихпунктирные линии — парциальные вклады от электронных систем соответственно со спинами «вниз» и «вверх»

примерно 0.2–2 эВ внутри- и межзонные вклады в  $\sigma(\omega)$  сосуществуют.

С учетом того, что структура наблюдаемых полос поглощения определяется реальным строением электронных спектров данных материалов, возникает вопрос о возможности интерпретации частотных зависимостей  $\sigma_{inter}(\omega)$  в рамках представленной выше картины плотностей их электронных состояний. Известно, что общая картина оптического межзонного поглощения в ферромагнетиках представляет собой суперпозицию вкладов от электронных возбуждений в обеих спиновых подзонах, с каждым из которых связана своя структура спектра. Расчет межзонных оптических проводимостей, отвечающим спиновым ориентациям «вверх» и «вниз», был выполнен в соответствие с методом [34] на основе сверток полных плотностей состояний ниже и выше уровня Ферми. Суммарная рассчитанная зависимость

$$\sigma_{inter}(\omega) = \sigma_{\uparrow}(\omega) + \sigma_{\downarrow}(\omega),$$

а также ее составляющие представлены на рис. 7. Как следует из рисунка, при  $E \gtrsim 0.7$  эВ для всех соединений наблюдается довольно близкое соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей  $\sigma_{inter}(\omega)$ . На рассчитанных кривых отчетливо проявились максимумы, ширина и локализация которых находятся в полном согласии с наблюдаемыми в экспериментах спектрами. При этом обращает внимание существенно различный характер поведения указанных зависимостей в низкоэнергетической области. Если на эмпирических кривых  $\sigma_{inter}(\omega)$  при  $\omega \rightarrow 0$  наблюдается резкий спад, то расчетные кривые, напротив, показывают сильный рост. По нашему мнению, такое anomalous возрастание интенсивности низкоэнергетического поглощения света связано с аппроксимациями, используемыми при расчете. В частности, приближение постоянства матричных элементов электронных переходов приводит к некоторой погрешности, связанной с тем, что переходам в пределах одной зоны приписывается вероятность, отличная от нуля. В результате значения  $\sigma_{inter}(\omega)$  при низких частотах для системы электронов с ориентацией спинов «вниз», где  $E_F$  локализован в районе максимума плотности состояний, оказываются завышенными.

На рис. 7 также представлены рассчитанные вклады в межзонную проводимость от обеих систем электронов. При энергиях ниже примерно 4 эВ предсказывается доминирование электронных возбуждений в зонах со спином «вниз», где индуцируются интенсивные переходы между различными  $3d$ -состояниями Co, разделенными  $E_F$ . Межзонные возбуждения в системе электронов со спином «вверх» формируют полосы поглощения, максимумы которых расположены при более высоких энергиях (3–4 эВ) и вследствие низких значений  $N_{\uparrow}(E)$  выше уровня Ферми обладают значительно меньшей интенсивностью. Основной вклад в данном случае дают переходы из  $3d$ -состояний Co, локализованных ниже  $E_F$ , в свободные состояния гибридной  $s-p$ -,  $d$ -зоны. Таким образом, в рамках рассчитанной картины энергетических зон ферромагнитных соединений  $YCo_3$ ,  $Y_2Co_7$  и  $LaCo_5$  интенсивное оптическое поглощение в видимой и ближней инфракрасной областях спектра имеет близкий по природе характер и формируется преимущественно электронными переходами в системе зон с направлением спинов против («вниз») спонтанной намагниченности. В ультрафиолетовой области спектра ( $E \gtrsim 3$  эВ) в процессе межзонного поглощения

света принимают участие обе электронные системы, вклад которых почти равнозначен. В целом, качественное сходство экспериментальных и теоретических частотных зависимостей межзонных оптических проводимостей исследуемых интерметаллидов свидетельствует о том, что проведенные расчеты их электронной структуры дают реальное описание спектральных свойств в области квантового поглощения света.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние увеличения содержания кобальта на магнитные свойства, электронную структуру и спектральные свойства богатых кобальтом интерметаллидов  $YCo_3$ ,  $Y_2Co_7$  и  $LaCo_5$ , кристаллизующихся в гексагональную и ромбоэдрическую кристаллическую структуру. В результате проведенных самосогласованных расчетов *ab initio* с учетом спиновой поляризации получено ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов кобальта с величинами полных и парциальных моментов на ион в хорошем согласии с опубликованными экспериментальными данными. Показано кардинальное различие структуры спектров плотности электронных состояний для двух электронных подсистем с различной спиновой ориентацией, возникающее благодаря значительной спиновой поляризации электронных состояний при ферромагнитном упорядочении в данных соединениях. Оптические эксперименты, выполненные эллипсометрическим методом в широком диапазоне длин волн, качественно подтверждают полученную теоретическую электронную структуру. Показано, что частотные дисперсионные зависимости оптической проводимости в области межзонных электронных переходов, за исключением низкоэнергетического интервала  $E \lesssim 0.7$  эВ, удовлетворительно воспроизводятся в рамках теоретического расчета данных функций. Идентифицирована природа электронных состояний, формирующих спектры оптического поглощения. По результатам измерений в инфракрасном диапазоне определены плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости. Таким образом, проведенные исследования позволили выявить особенности изменения магнитных моментов, электронной структуры и оптической проводимости исследованных интерметаллидов, которые происходят при увеличении содержания кобальта в составе соединений  $YCo_3$ ,  $Y_2Co_7$  и  $LaCo_5$ .

**Финансирование.** Результаты исследований, представленные в разд. 3, получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 20-02-00234, 19-52-18008). Результаты исследований, представленные в разд. 4, получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «Электрон», № АААА-А18-118020190098-5). Образцы подготовлены (разд. 2) при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-00048).

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. M. Franse and R. J. Radwański, in *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, Elsevier Science B.V. (1993), Vol. 7, p. 307.
2. A. V. Andreev, in *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, Elsevier Science B.V. (1995), Vol. 8, p. 59.
3. *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, Elsevier, Amsterdam (2005).
4. X.-Y. Cui, J. Liu, P. A. Georgiev et al., *Phys. Rev. B* **76**, 184443 (2007).
5. H. Michor, G. Hilscher, O. Myakush et al., *J. Alloys Compd.* **509**, 5200 (2011).
6. T. Goto, H. A. Katori, T. Sakakibara et al., *Physica B* **177**, 255 (1992).
7. I. Dubenko, I. Y. Gaidukova, A. S. Markosyan et al., *J. Alloys Compd.* **303–304**, 285 (2000).
8. F. Ishikawa, I. Yamamoto, I. Umehara et al., *Physica B* **328**, 386 (2003).
9. R. Z. Levitin and A. S. Markosyan, *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 563 (1998).
10. M. I. Bartashevich, T. Goto, and K. Kouji, *Physica B* **292**, 9 (2000).
11. A. S. Markosyan and V. E. Rodimin, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e518 (2006).
12. X.-Y. Cui, J. Liu, I. Morrison, and D. K. Ross, *J. Alloys Compd.* **404–406**, 136 (2005).
13. M. Yamaguchi and S. Asano, *J. Magn. Magn. Mater.* **168**, 161 (1997).
14. I. Creanga, *Roman. Rep. Phys.* **65**, 857 (2013).
15. L. G. Hector and J. F. Herbst, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1042 (2003).



16. T. Ito and H. Ido, *J. Appl. Phys.* **97**, 10A313 (2005).
17. V. Pop, E. Burzo, R. Tetean et al., in *Intermetallics and Superalloys*, Vol. 10, ed. by D. G. Morris, S. Naka, and P. Caron (2000); <https://doi.org/10.1002/3527607285.ch34>.
18. K. J. Strnat, in *Ferromagnetic Materials*, ed. by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, North-Holland, Amsterdam (1988), Vol. 4, p. 131.
19. D. S. Neznakhin, D. I. Radzivonchik, D. I. Gorbunov et al., *Phys. Rev. B* **102** (2020).
20. F. Givord and R. Lemaire, *Sol. St. Commun.* **9**, 341 (1971).
21. C. H. Wu, Y. C. Chuang, and X. P. Su, *Z. Metallkd.* **82**, 73 (1991).
22. A. Stetskiv, B. Rożdżyńska-Kiełbik, G. Kowalczyk et al., *Solid State Sci.* **38**, 35 (2014).
23. M. I. Bartashevich, N. V. Mushnikov, A. V. Andreev et al., *J. Alloys Compd.* **478**, 34 (2009).
24. A. V. Lukoyanov, E. E. Kokorina, M. V. Medvedev et al., *Phys. Rev. B* **80**, 104409 (2009).
25. C. Djéga-Mariadassou and L. Bessais, *Hyperfine Interact.* **182**, 113 (2008).
26. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
27. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
28. M. I. Bartashevich, T. Goto, M. Yamaguchi et al., *Solid State Commun.* **82**, 201 (1992).
29. M. Yamaguchi, H. Ikeda, T. Ohta et al., *J. Less Common Met.* **106**, 165 (1985).
30. O. Moze, L. Pareti, A. Paoluzi et al., *Phys. Rev. B* **53**, 11550 (1996).
31. F. A. Kuijpers, *Philips Res. Rep., Suppl.* (1973).
32. P. Kumar, A. Kashyap, B. Balamurugan et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 064209 (2014).
33. М. И. Каганов, В. В. Слезов, *ЖЭТФ* **32**, 1496 (1957).
34. I. I. Mazin, D. J. Singh, and C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* **59**, 411 (1999).