

01,09

Оптическая спектроскопия интерметаллических соединений $TbNi_2Mn_x$ ($x = 0, 0.5, 1$)

© Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин, В.С. Гавико, А.А. Инишев

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2016 г.)

В спектральном интервале $0.22\text{--}16\ \mu\text{m}$ эллипсометрическим методом исследованы оптические свойства соединений $TbNi_2Mn_x$ ($x = 0, 0.5, 1$). Определены особенности модификации дисперсионных зависимостей спектральных характеристик при изменении содержания марганца. На основе сведений об электронной структуре данных соединений обсуждается поведение частотных зависимостей оптической проводимости в области межзонного поглощения. Рассчитаны концентрационные зависимости ряда электронных параметров.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326).

1. Введение

Интерметаллические соединения редкоземельных и переходных $3d$ -металлов с ГЦК структурой типа $MgCu_2$ (фаза Лавеса $C15$) сочетают в себе относительно простую кристаллическую структуру и уникальные с точки зрения практического использования магнитные свойства: гигантскую магнитострикцию, высокие значения магнитной анизотропии и большой магнетокалорический эффект [1,2]. В последнее время активно исследовались структурные, магнитные и электронные характеристики интерметаллидов семейства RNi_2 (R — редкоземельный металл). Соединение $TbNi_2$, относящееся к данной группе, также обладает большим набором интересных свойств, проявляющихся, в частности, в низкотемпературных аномалиях восприимчивости, электросопротивления, теплоемкости, магнитострикции и магнетосопротивления [3–5]. Установлено, что в этом интерметаллиде отсутствует область гомогенности, а кубическая фаза с вакансиями в $Tb_{1-x}Ni_2$ существует в области $0 < x \leq 0.05$. При легировании $TbNi_2$ марганцем кубическая структура сохраняется в широком интервале концентраций примеси [3,6,7], а атомы Mn частично занимают как позиции Tb, так и позиции Ni. В исходном соединении $TbNi_2$ подрешетка никеля практически не несет магнитного момента. При введении марганца возникает магнитный момент $3d$ -подрешетки, ориентированный противоположно магнитному моменту подрешетки тербия. Обнаружено, что легирование марганцем приводит к резкому усилению обменных взаимодействий и значительному возрастанию температуры магнитного упорядочения [6,8]. Максимальная величина температуры Кюри $T_C = 160\ \text{K}$ достигнута для состава $TbNi_2Mn_{0.75}$. В системе $TbNi_2Mn_x$ с увеличением x наблюдается монотонное уменьшение спонтанной намагниченности и магнитострикции, а также возрастание коэрцитивной силы [9–11]. Электронное строение данных соединений при различных значениях x исследовалось также с помощью компьютерного моде-

лирования зонной структуры [12]. Полученные результаты показали существенную трансформацию основных параметров плотности электронных состояний сплава по мере увеличения содержания марганца. Кроме того, они указали на прямую корреляцию эволюции зонного спектра с ранее наблюдавшимися концентрационными изменениями ряда магнитных и электронных характеристик. Дополнительную информацию об особенностях эволюции электронной структуры сплавов $TbNi_2Mn_x$ при изменении x может предоставить исследование их спектральных свойств.

2. Образцы и метод исследования

Образцы сплавов $TbNi_2Mn_x$ ($x = 0, 0.5, 1$) были выплавлены в индукционной печи в атмосфере аргона в алуновом тигле. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-6 в монохроматическом CrK_α -излучении при комнатной температуре. Установлено, что после продолжительного гомогенизирующего отжига при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ образцы обладают однофазной ГЦК-структурой типа $MgCu_2$. Об этом свидетельствует сходство представленных на рис. 1 рентгеновских дифрактограмм отожженных образцов с разными концентрациями марганца. Слабое отличие дифрактограммы образца с $x = 1$ от дифрактограмм с $x = 0$ и 0.5 состоит в том, что в области малых углов ($2\theta = 37.2^\circ$) на ней появляется сверхструктурная линия (200). Как показано в [8,9], наиболее хорошо кристаллические решетки сплавов с $x = 0$ и 0.5 описываются в рамках пространственной группы $Fd\bar{3}m$, а решетка сплава с $x = 1$ лучше воспроизводится пространственной группой $F\bar{4}3m$ (структура типа $C15b$). С ростом содержания Mn параметр элементарной ячейки возрастает, достигая максимума для состава $x \approx 0.5$, а затем убывает, так что образец $TbNi_2Mn$ имеет такой же параметр решетки, как и исходный $TbNi_2$: $a = 0.7179\ \text{nm}$, $V = 0.3700\ \text{nm}^3$ ($TbNi_2$), $a = 0.7209\ \text{nm}$, $V = 0.3737\ \text{nm}^3$ ($TbNi_2Mn_{0.5}$),

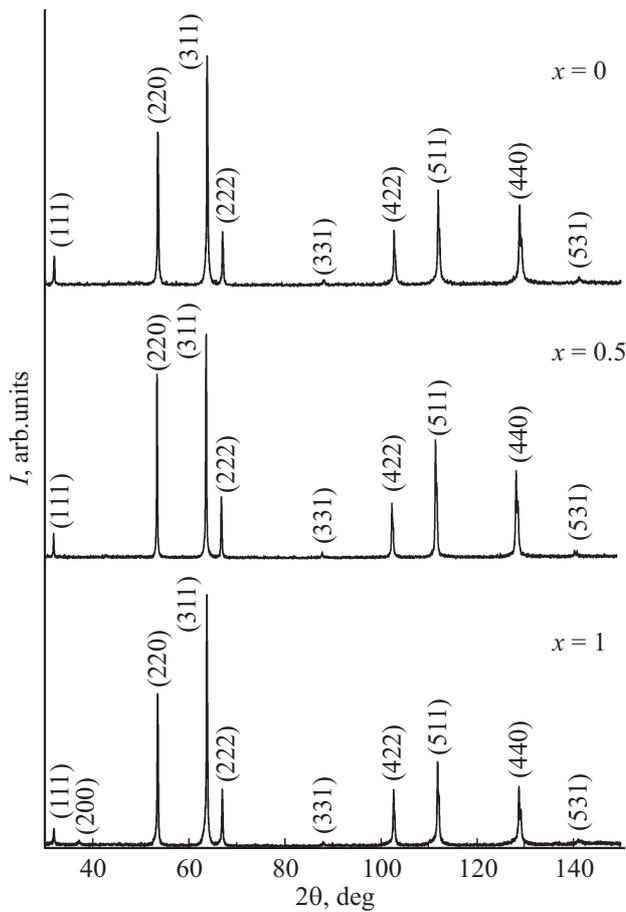


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы соединений $TbNi_2Mn_x$, измеренные при комнатной температуре.

$a = 0.7179$ nm, $V = 0.3700$ nm³ ($TbNi_2Mn$). Причина подобного поведения структурных параметров состоит в особенностях локализации атомов марганца в кристаллической решетке при различных его концентрациях. Преимущественное заполнение позиции никеля большим по размеру атомом марганца при $x < 0.5$ приводит к росту параметра решетки. Увеличение концентрации марганца в позиции, занимаемой большим по размеру атомом тербия, вновь уменьшает параметр кристаллической решетки.

Оптические свойства соединений $TbNi_2Mn_x$ ($x = 0, 0.5, 1$) исследованы при комнатной температуре в области длин волн $\lambda = 0.22\text{--}16$ μm ($E = 0.078\text{--}5.64$ eV). Показатели преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты поглощения $k(\lambda)$ измерены эллипсометрическим методом с одним и двумя отражениями от образца при углах падения света в интервале $70\text{--}80^\circ$. Указанный метод основан на определении отношения амплитуд и разности фаз отраженного света s - и p -поляризаций. Зеркальные поверхности образцов получены механическим полированием на алмазных пастах различной дисперсности. Глубина проникновения световой волны $\delta = c/\omega k$ (c и ω — скорость и частота света) в исследуемых соединениях находится в пределах от 25 nm

(ультрафиолет) до 130 nm (инфракрасная область), что включает соответственно от 35 до 180 атомных слоев и позволяет трактовать оптические характеристики как объемные свойства вещества. По значениям оптических постоянных вычислен ряд электронных характеристик и параметров, определяющих спектральные свойства сплавов: действительные ϵ_1 и мнимые ϵ_2 части диэлектрической проницаемости, отражательные способности R и оптические проводимости $\sigma = \epsilon_2\omega/4\pi$.

3. Результаты и обсуждение

Энергетические зависимости показателей преломления и коэффициентов поглощения представлены на рис. 2 (на вставке приведены зависимости этих параметров от длины волны). С увеличением λ численные значения оптических постоянных всех соединений монотонно возрастают, при этом выполняется соотношение $k > n$, типичное для материалов с металлическим типом проводимости. Заметные структурные особенности в дисперсионных зависимостях этих параметров при $\lambda < 1.5$ μm ($E > 0.83$ eV) указывают на проявление механизма межзонного поглощения света, тогда как последующий плавный рост связан с внутризонным (друдевским) возбуждением электронов. В друдевской области спектра увеличение примеси Mn приводит к заметному росту значений n и k . Характер волновой зависимости данных параметров соответствует тому, что при всех λ величины ϵ_1 являются отрицательными, а отражательная способность R возрастает с убыванием энергии световой волны (рис. 3).

Спектры оптической проводимости $\sigma(E)$ интерметаллидов $TbNi_2Mn_x$ ($x = 0, 0.5, 1$), рассчитанные по значениям n и k , представлены на рис. 4 (кривые сдвинуты относительно друг друга по оси ординат на 10 единиц). Данный параметр характеризует частотную зависимость

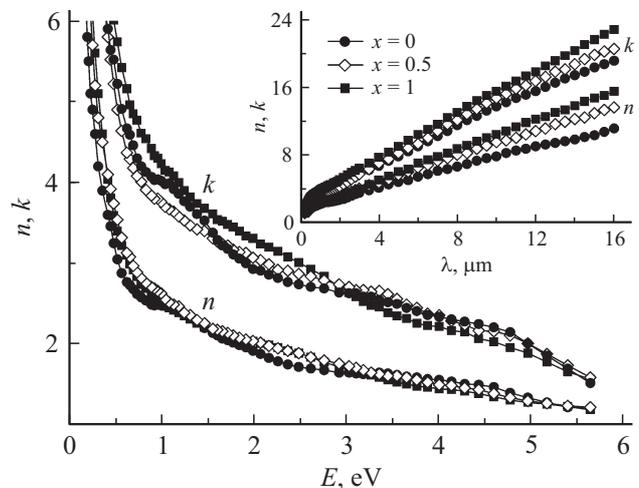


Рис. 2. Зависимости показателей преломления n и коэффициентов поглощения k соединений $TbNi_2Mn_x$ от энергии света. На вставке приведены зависимости этих параметров от длины волны.

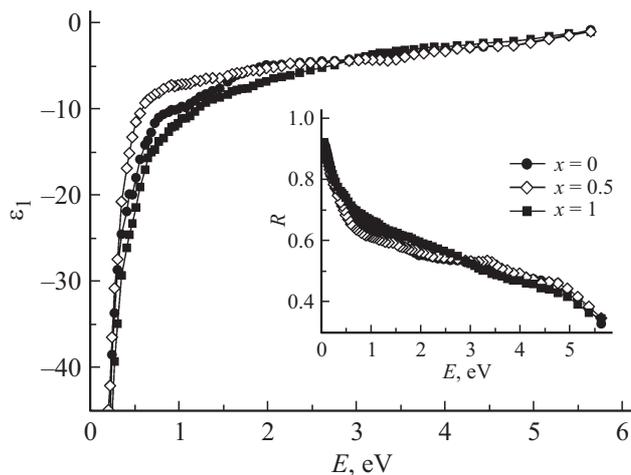


Рис. 3. Энергетические зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ_1 и отражательной способности R (на вставке) соединений TbNi_2Mn_x .

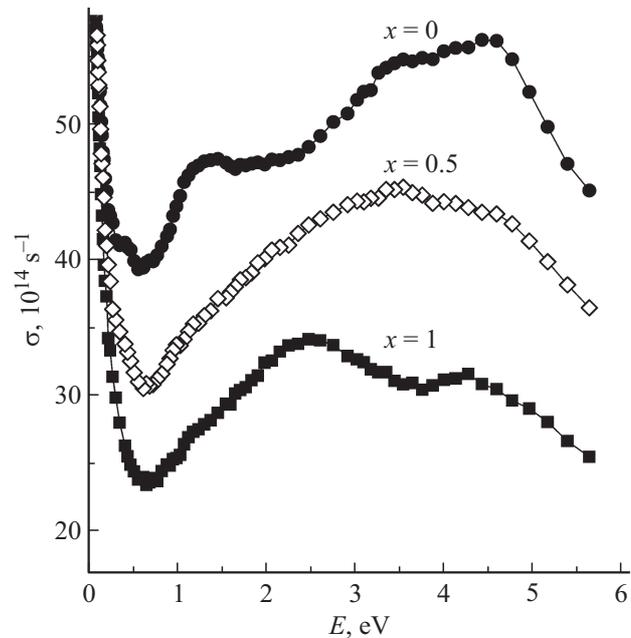


Рис. 4. Дисперсия оптической проводимости соединений TbNi_2Mn_x . Кривые сдвинуты вверх по оси ординат относительно друг друга на 10 единиц.

и интенсивность оптического отклика среды и в отличие от статической проводимости зависит не только от плотности электронных состояний на уровне Ферми, но и от ее значений во всей исследуемой области спектра. При низких энергиях (инфракрасный диапазон) дисперсия $\sigma(E)$ соответствует друдевской модели $\sigma \sim \omega^{-2}$, типичной для внутриволнового возбуждения электронов электромагнитным полем. С ростом E характер частотной зависимости оптической проводимости всех соединений кардинально трансформируется, и возникновение фундаментальной полосы поглощения свидетельствует

о преобладающей роли квантового поглощения. При $E > 0.7$ eV, когда доминирующий вклад в $\sigma(E)$ обусловлен межзонными электронными переходами, наблюдается ряд структурных особенностей, интенсивность и расположение которых зависят от состава соединения. В спектре $\sigma(E)$ бинарного интерметаллида TbNi_2 (верхняя кривая на рис. 4) на общем фоне полосы поглощения проявляются три максимума при энергиях 1.4, 3.5 и 4.6 eV. При введении марганца ($x = 0.5$) профиль кривой оптической проводимости при сохранении слабого максимума вблизи 3.5 eV приобретает куполообразную форму, сглаживается и становится почти симметричным. Последующий рост концентрации Mn ($x = 1$) приводит к дальнейшей модификации спектра, характеризующейся уменьшением значения $\sigma(E)$ в максимуме абсорбционной полосы и образованием двух пиков при энергиях вблизи 2.6 и 4.3 eV. Также обращает на себя внимание то, что центр тяжести полосы межзонного поглощения с увеличением x последовательно сдвигается в низкоэнергетическую сторону.

Наблюдаемая трансформация спектров оптической проводимости соединений TbNi_2Mn_x в области квантового поглощения света свидетельствует о заметной перестройке их зонных спектров в процессе изменения содержания марганца. В работе [12] приведены результаты теоретических расчетов электронной структуры для данной системы сплавов, выполненных методом LDA с учетом спин-орбитального взаимодействия в Ni d -, Mn d - и Tb f -оболочках, а также сильных электронных корреляций в $4f$ -оболочке редкоземельного иона. Указанные расчеты показали, что протяженная $3d$ -зона Ni в энергетических спектрах всех сплавов расположена в интервале на 0–4 eV ниже уровня Ферми E_F , а $5d$ -состояния Tb локализованы непосредственно выше E_F . Узкие $4f$ -зоны Tb залегают существенно глубже (в интервале на 7–9 eV ниже E_F). Согласно расчету, введение марганца не приводит к образованию в электронном энергетическом спектре отдельной примесной полосы, связанной с этим элементом. При легировании происходит сильная гибридизация $3d$ -состояний Ni и Mn, затрудняющая выделение их парциальных вкладов в интегральной плотности состояний. С ростом концентрации Mn происходит уширение гибридизированной зоны, а плотность состояний на уровне Ферми возрастает. Характер модификации плотности электронных состояний $N(E)$ при изменении содержания марганца по данным [12] показан на вставках к рис. 5. Рассчитанные зависимости $N(E)$ позволяют также определить природу межзонного оптического поглощения в данных соединениях. В бинарном TbNi_2 абсорбционная полоса связана с квантовыми переходами между d -зонами Ni и Tb, расположенными соответственно ниже и выше уровня Ферми. В двух других соединениях с примесью марганца полоса поглощения связывается с квантовыми переходами между гибридизированными d -зонами Ni и Mn и d -зонами Tb.

Для понимания особенностей формирования спектров поглощения исследуемых сплавов представляет инте-

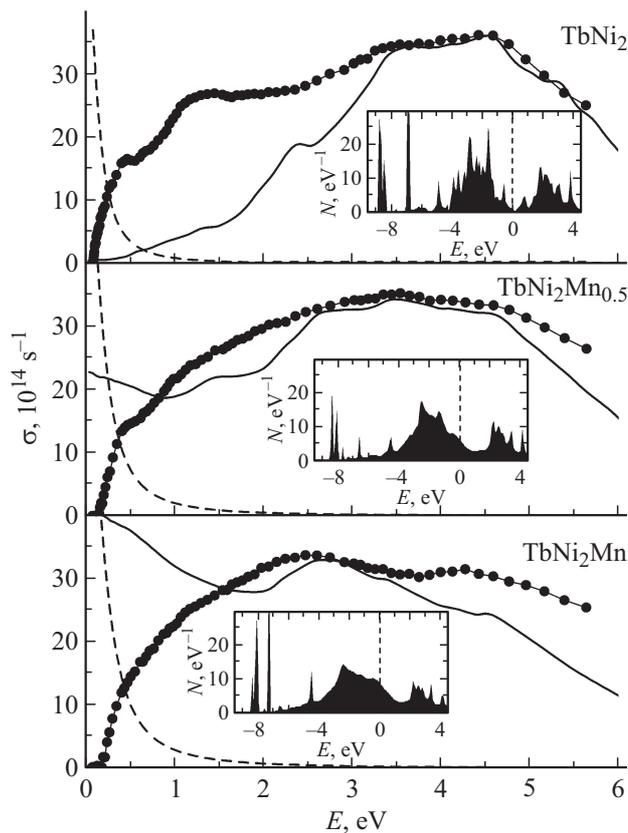


Рис. 5. Спектры межзонной оптической проводимости соединений $TbNi_2Mn_x$. Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет (в произвольных единицах) из плотностей состояний [12], представленных на вставках. Штриховая линия — друдевский вклад.

рес сопоставить экспериментальные межзонные оптические проводимости $\sigma_{ib}(E)$ с соответствующими кривыми, рассчитанными из плотностей электронных состояний [12]. Такое сравнение представлено на рис. 5. Экспериментальные $\sigma_{ib}(E)$ для соединений $TbNi_2Mn_x$ ($x = 0, 0.5, 1$) получены вычитанием друдевских вкладов из измеренных спектров $\sigma(E)$, теоретические зависимости — расчетом по методу [13], в соответствии с которым оптическая проводимость в области межзонных переходов определяется свертками $N(E)$ ниже и выше E_F . Расчет носит качественный характер, поскольку выполнен при условии равной вероятности всех типов межзонных переходов. В соответствии с вычислениями для всех соединений вплоть до энергий ~ 6 eV предсказывается существование протяженной полосы межзонного поглощения. Спектральный профиль этой полосы, согласно расчету, существенно меняется в зависимости от содержания Mn, что хорошо видно из рис. 5. В сплаве $TbNi_2$ интенсивность полосы поглощения плавно растет почти от нулевых значений при низких частотах и достигает максимальных величин в интервале энергий $\sim 3-5$ eV. Рассчитанная межзонная проводимость соединения $TbNi_2Mn_{0.5}$ существенно отличается по своей структуре от проводимости бинарного

интерметаллида. При этом предсказывается значительный рост поглощения в низкоэнергетическом диапазоне при $E < 1.5$ eV. С дальнейшим увеличением концентрации Mn ($x = 1$) тенденция повышения $\sigma(E)$ при низких энергиях усиливается, а предельные при $\omega \rightarrow 0$ значения проводимости даже превосходят величину этой функции в области максимума при 2.5 eV. Сравнивая теоретические зависимости межзонной оптической проводимости со спектрами, полученными экспериментально, следует отметить, что их качественное соответствие (структура дисперсионных кривых, локализация особенностей) проявляется в ограниченном интервале энергий. В бинарном сплаве $TbNi_2$ существенное сходство сопоставляемых кривых наблюдается только при высоких энергиях $E > 3$ eV. В тройных сплавах соответствие указанных зависимостей проявилось в более широком диапазоне: при $E > 1$ eV в $TbNi_2Mn_{0.5}$ и $E > 1.5$ eV в $TbNi_2Mn$. По-видимому, проведенные расчеты не совсем корректно отражают особенности гибридизации d -зон Ni и Mn вблизи уровня Ферми, что приводит к завышенным значениям соответствующих плотностей состояний. В целом, можно сделать вывод, что частотная дисперсия межзонной оптической проводимости в области фундаментальной полосы поглощения лишь частично описывается в рамках представленных в [12] расчетов зонной структуры и плотности электронных состояний.

В низкоэнергетическом диапазоне спектра, где влияние межзонного поглощения на диэлектрические функции минимально, параметры, определяющие дисперсию оптической проводимости, связаны с характеристиками носителей тока. В этом интервале длин волн с помощью соотношений Друде были определены значения плазменных ω_p и релаксационных γ частот электронов проводимости. Полученная таким образом плазменная частота характеризует коллективные осцилляции валентных электронов, а частота релаксации аддитивно учитывает все типы рассеяния носителей тока при их взаимодействии с электромагнитным полем световой волны. Численные величины этих параметров, а также концентрация электронов $N = \omega_p m / 4\pi e^2$ (m, e — заряд и масса электрона) для всех соединений представлены в таблице. Как известно [14], квадрат плазменной частоты ω_p^2 в одноэлектронном приближении при произвольном законе дисперсии энергетических зон пропорционален плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Из таблицы видно, что для исследуемого семейства сплавов $TbNi_2Mn_x$ увеличение ω_p с ростом x является значительным. Такая тенденция в целом коррелирует с

Релаксационные γ и плазменные ω_p частоты, а также концентрации электронов N в соединениях $TbNi_2Mn_x$

Соединение	$\gamma, 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$\omega_p, 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$N, 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
$TbNi_2$	2.1	3.7	0.43
$TbNi_2Mn_{0.5}$	2.7	4.7	0.70
$TbNi_2Mn$	3.1	5.4	0.92

представленными на вставках к рис. 5 расчетами, где показано, что локальное изменение зонной структуры в прифермиевской области с ростом содержания Mn сопровождается увеличением $N(E_F)$. Вместе с тем в теоретических расчетах [12] степень влияния количества внедренного марганца на плотность электронных состояний вблизи E_F проявилась существенно сильнее. Так, в тройных сплавах с $x = 0.5$ и 1 величина $N(E_F)$ многократно превышает соответствующее значение, полученное для бинарного TbNi₂. С увеличением концентрации марганца в сплаве растет частота релаксации электронов γ . В пределе $\omega \rightarrow 0$ эта величина пропорциональна статическому электросопротивлению, данные о котором для сплавов с различным содержанием марганца в настоящее время отсутствуют. В связи с этим следует отметить, что изменения в концентрационной зависимости электросопротивления, полученные для сходной системы интерметаллидов DyNi₂Mn_x [15], имеют ту же тенденцию и связываются с влиянием примеси Mn на ширину d -зоны и локальными изменениями электронной структуры вблизи уровня Ферми. По значениям плазменных и релаксационных частот для каждого сплава рассчитаны друдевские вклады в оптическую проводимость, которые представлены на рис. 5.

4. Заключение

В широком интервале длин волн 0.22–16 μm исследованы оптические свойства интерметаллических соединений TbNi₂Mn_x ($x = 0, 0.5, 1$). Эллипсометрическим методом определены оптические постоянные: показатели преломления и коэффициенты поглощения, по которым рассчитаны основные спектральные характеристики. По экспериментальным данным в низкоэнергетической области спектра определена концентрация электронов проводимости, а также релаксационные и плазменные частоты. Характер дисперсии оптической проводимости сплавов в области межзонного поглощения, существенно зависящий от содержания марганца, обсуждается с привлечением имеющихся в литературе расчетов электронной структуры. Идентифицирована природа электронных состояний, формирующих спектр поглощения.

Список литературы

- [1] G. Engdahl. Handbook of giant magnetostrictive materials. Academic Press, N. Y. (2000). 386 p.
- [2] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [3] E. Gratz, E. Goremychkin, M. Latroche, G. Hilscher, M. Rotter, H. Müller, A. Lindbaum, H. Michor, V. Paul-Boncour, T. Fernandez-Diaz. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 7893 (1999).
- [4] A. Lindbaum, E. Gratz, S. Heathman. Phys. Rev. B **65**, 134 114 (2002).
- [5] J.L. Wang, M.F. Din, S.J. Kennedy, F. Hong, S.J. Campbell, A.J. Studer, G.H. Wu, Z.X. Cheng, S.X. Dou. J. Appl. Phys. **115**, 17E135 (2014).
- [6] J.L. Wang, C. Marquina, M.R. Ibarra, G.H. Wu. Phys. Rev. B **73**, 094 436 (2006).
- [7] J.L. Wang, S.J. Campbell, S.J. Kennedy, R. Zeng, S.X. Dou, G.H. Wu. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 216 002 (2011).
- [8] Н.В. Мушников, В.С. Гавико, Е.Г. Герасимов, П.Б. Терентьев, И.А. Ткач. ФММ **110**, 223 (2010).
- [9] N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko, J. Park, A.N. Pirogov. Phys. Rev. B **79**, 184 419 (2009).
- [10] D.D. Jackson, S.K. McCall, S.T. Weir, A.B. Karki, D.P. Young, W. Qiu, Y.K. Vohra. Phys. Rev. B **75**, 224 422 (2007).
- [11] N.V. Mushnikov, V.S. Gaviko, E.G. Gerasimov, P.B. Terent'ev, J.G. Park, A.N. Pirogov. J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 032 049 (2010).
- [12] M.A. Korotin, N.A. Skorikov, A.V. Efremov, A.O. Shorikov. J. Magn. Magn. Mater. **397**, 115 (2016).
- [13] C.N. Berglund, W.E. Spicer. Phys. Rev. **136**, A 1030 (1964).
- [14] М.И. Каганов, В.В. Слезов. ЖЭТФ **32**, 1496 (1957).
- [15] V.V. Marchenkov, N.V. Mushnikov, T.V. Kuznetsova, A. Buling, E.G. Gerasimov, V.S. Gaviko, V.I. Grebennikov, K.A. Fomina, H.W. Weber, C. Derks, M. Neumann. J. Phys: Conf. Ser. **400**, 032 050 (2012).