

01,09

## Влияние примеси меди на эволюцию электронной структуры и оптических спектров соединения $\text{LuNi}_5$

© Ю.В. Князев<sup>1</sup>, А.В. Лукоянов<sup>1,2</sup>, Ю.И. Кузьмин<sup>1</sup>, А.Г. Кучин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2014 г.)

Методом эллипсомерии в интервале длин волн  $0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$  исследованы оптические свойства интерметаллических соединений  $\text{LuNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ). Установлено, что частичное замещение никеля медью приводит к существенным изменениям спектральных характеристик, плазменных и релаксационных частот электронов проводимости. В приближении локальной электронной спиновой плотности проведены самосогласованные расчеты электронной структуры данных соединений. Экспериментальные частотные зависимости оптической проводимости в области межзонного поглощения света интерпретированы на основе рассчитанных плотностей электронных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-02-00256, 13-02-00050), а также проекта УрО РАН № 12-П-2-1017 фонда „Династия“.

### 1. Введение

Система интерметаллических соединений типа  $R\text{Ni}_5$  ( $R$  — редкоземельный металл), отличающихся большим разнообразием магнитных структур и электронных свойств, привлекает внимание широким диапазоном практических приложений. Уникальные физико-химические характеристики таких соединений обеспечивают возможности их применения в качестве магнито-стрикционных и магниторезистивных материалов [1,2], материалов для магнитного охлаждения [3,4] и хранения атомарного водорода [5,6]. Известно, что в сплавах семейства  $R\text{Ni}_5$  частичное замещение никеля атомами других  $p$ - или  $d$ -металлов, трансформируя параметры электронного спектра, кристаллического поля и обменного взаимодействия, оказывает существенное влияние на структурные, электрические и магнитные свойства. Такое изменение физических характеристик данных интерметаллидов при внедрении примеси активно используется для улучшения их функциональных свойств.

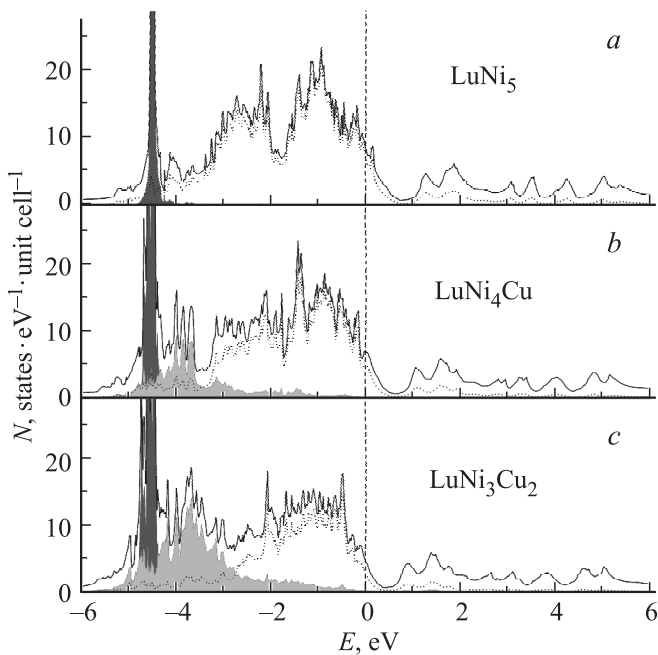
Одним из представителей указанного класса соединений является  $\text{LuNi}_5$ , некоторые свойства которого были исследованы в последние годы. В литературе приводятся результаты экспериментальных измерений ряда его магнитных [7], структурных и электронных характеристик [8,9], отличительные особенности которых во многом связаны с тем, что  $4f$ -оболочка редкоземельного металла полностью заполнена, а вклад  $3d$ -электронов Ni в спонтанный момент пренебрежимо мал. Было показано [10], что данное соединение является обменно-усиленным парамагнетиком Паули, где определяющим фактором является спиновый парамагнетизм. В отличие от базового интерметаллида  $\text{LuNi}_5$ , легированные медью соединения  $\text{LuNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  не исследовались. Для объясне-

ния опытных результатов и понимания природы наблюдаемых физических свойств необходима информация об электронной структуре данного семейства интерметаллидов. В настоящей работе для изучения особенностей строения валентных зон бинарного соединения  $\text{LuNi}_5$ , а также их эволюции при частичном замещении никеля медью используются расчеты электронного спектра в приближении локальной электронной спиновой плотности (LSDA) и оптические расчеты измерения, позволяющие определить энергетические зависимости ряда спектральных характеристик.

### 2. Расчет электронной структуры

Соединения  $\text{LuNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ) обладают гексагональной структурой типа  $\text{CaCu}_5$  в пространственной группе симметрии  $P6/mmm$ . В элементарной ячейке  $\text{LuNi}_5$ , состоящей из одной формульной единицы, атомы Lu занимают кристаллографическую позицию  $1a$  (0, 0, 0), тогда как атомы Ni локализованы в двух неэквивалентных по симметрии позициях  $2c$  ( $1/3, 2/3, 0$ ) и  $3g$  ( $1/2, 0, 1/2$ ). В расчетах электронной структуры  $\text{LuNi}_5$  были использованы следующие экспериментально измеренные величины параметров гексагональной решетки:  $a = 4.816\ \text{\AA}$  и  $c = 3.9817\ \text{\AA}$ . С ростом содержания меди величины постоянных решетки увеличиваются и принимают значения:  $a = 4.8385\ \text{\AA}$ ,  $c = 4.0012\ \text{\AA}$  для  $\text{LuNi}_4\text{Cu}$  и  $a = 4.863\ \text{\AA}$ ,  $c = 4.0197\ \text{\AA}$  для  $\text{LuNi}_3\text{Cu}_2$ .

Самосогласованные расчеты электронной структуры соединений  $\text{LuNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ) были выполнены в приближении локальной электронной спиновой плотности LSDA в пакете программ TB-LMTO-ASA [11]



**Рис. 1.** Полные (сплошная кривая) и парциальные для Ni 3*d*- (пунктир), Lu 4*f*- (темные области) и Cu 3*d*- (серые области) плотности электронных состояний соединений LuNi<sub>5</sub> (а), LuNi<sub>4</sub>Cu (b) и LuNi<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> (с), рассчитанные в рамках метода LSDA. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

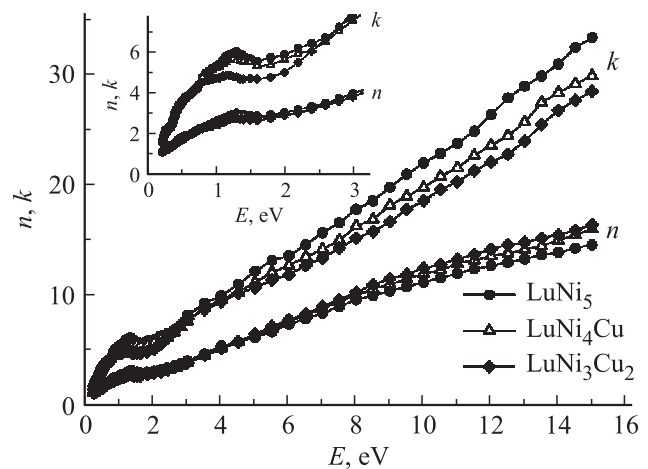
на основе метода линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер. Интегрирование производилось по сетке *k*-точек в обратном пространстве с полным числом  $10 \times 10 \times 10 = 1000$  *k*-точек. Орбитальный базис включал МТ-орбитали, соответствующие 6*s*-, 6*p*-, 5*d*- и 4*f*-состояниям Lu, а также 4*s*-, 4*p*- и 3*d*-состояниям Ni. Радиус атомной сферы Lu составлял 3.5 а.е., радиусы атомных сфер Ni1 (2*c*) и Ni2 (3*g*) — 2.6 а.е., такой же радиус атомной сферы был использован для Cu. Полученные в результате процесса самосогласования электронные конфигурации показали отсутствие спиновой поляризации и, следовательно, магнитных моментов во всех узлах решетки. Для значений  $x = 1, 2$  были рассмотрены все возможные конфигурации замещения атомов никеля атомами меди в элементарной ячейке, далее самосогласованные парциальные плотности электронных состояний усреднялись с соответствующими весами.

Полные плотности электронных состояний  $N(E)$  соединений LuNi<sub>5-x</sub>Cu<sub>x</sub> ( $x = 0, 1, 2$ ) представлены на рис. 1. Здесь же показано распределение парциальных плотностей для 4*f*-электронов Lu, а также 3*d*-электронов Ni и Cu. Во всех трех соединениях область повышенных значений  $N(E)$  расположена в заполненной части валентной зоны при энергиях, меньших энергии Ферми  $E_F$  на величину до  $\sim 6$  eV. Интенсивные пики, локализованные в интервале энергий на 4–5 eV ниже  $E_F$ , обусловлены 4*f*-электронами атомов Lu. С увеличением содержания меди ( $x = 1$  и 2) происходит заметная трансформация энергетической зависимости

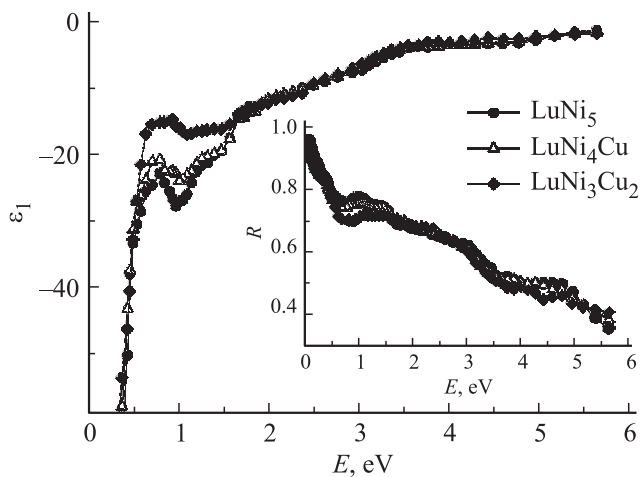
полной плотности состояний. Пропадает минимум при энергиях, лежащих приблизительно на 2 eV ниже  $E_F$ , существующий в структуре  $N(E)$  бинарного соединения. Кроме того, в интервале энергий, меньших  $E_F$  на 3–5 eV, наблюдается формирование новой структуры, состоящей из группы узких максимумов, генетически связанных с 3*d*-электронными состояниями атомов Cu. Интенсивность и ширина данных особенностей, как отражено на рис. 1 (b, c), существенно возрастает с повышением концентрации атомов меди. Следует отметить, что полученная в данном расчете энергия локализации 3*d*-зоны Cu близка по величине к значению, определенному ранее для других соединений подобного типа с различными редкоземельными металлами [12–14].

### 3. Результаты и обсуждение

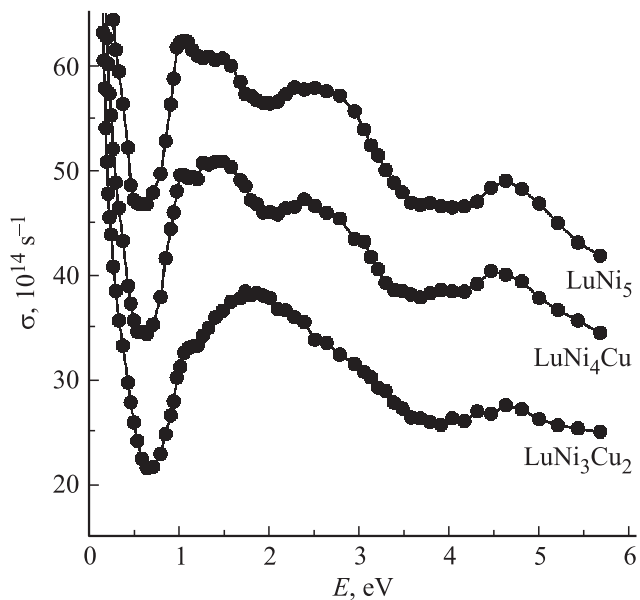
Метод получения исследуемых соединений и их аттестация приведены в работе [7]. Спектральные характеристики образцов исследованы в интервале длин волн  $\lambda = 0.22–15 \mu\text{m}$  (0.083–5.64 eV). Эллипсометрическим методом при одно- и двукратном отражении света от зеркальной поверхности образца измерялись оптические постоянные: показатель преломления  $n(\lambda)$  и коэффициент поглощения  $k(\lambda)$ . По значениям  $n$  и  $k$  рассчитан ряд спектральных функций, характеризующих оптический отклик среды. Дисперсионные зависимости  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  для трех исследуемых соединений представлены на рис. 2. Во всем интервале длин волн выполняется соотношение  $k > n$ , что является типичным для сред с металлическим типом проводимости. Немонотонное изменение этих параметров при  $\lambda < 2 \mu\text{m}$  указывает на проявление механизма межзонного поглощения света, тогда как их последующий плавный рост с увеличением  $\lambda$  — на внутризонное (друдевское) возбуждение электронов. В друдевском интервале спектра по мере увеличения количества примеси меди изменение оптических постоянных разнонаправленно: величина  $n$  растет,



**Рис. 2.** Зависимость показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $k$  соединений LuNi<sub>5</sub>, LuNi<sub>4</sub>Cu и LuNi<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> от длины световой волны.



**Рис. 3.** Энергетические зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  и отражательной способности  $R$  (вставка) соединений  $\text{LuNi}_5$ ,  $\text{LuNi}_4\text{Cu}$  и  $\text{LuNi}_3\text{Cu}_2$ .



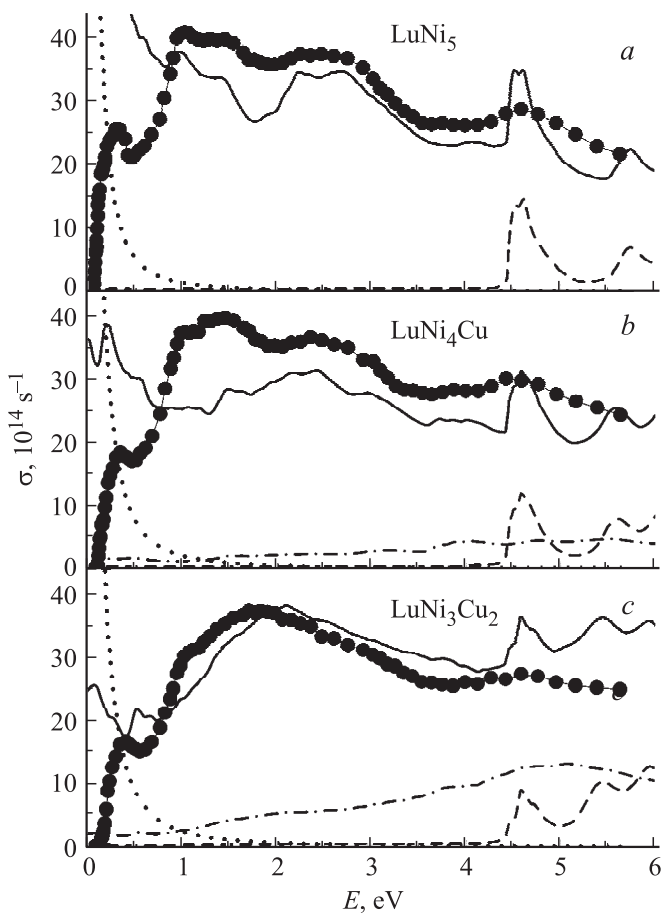
**Рис. 4.** Дисперсия оптической проводимости соединений  $\text{LuNi}_5$ ,  $\text{LuNi}_4\text{Cu}$  и  $\text{LuNi}_3\text{Cu}_2$ . Кривые сдвинуты относительно друг друга по оси ординат на 10 единиц.

а  $k$  падает. Характер волновой зависимости данных параметров соответствует тому, что во всем интервале энергий действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  является отрицательной, а отражательная способность  $R$  возрастает с убыванием энергии световой волны (рис. 3).

На рис. 4 для семейства интерметаллидов  $\text{LuNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ) представлены дисперсионные зависимости оптической проводимости  $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$  ( $\omega$  — циклическая частота световой волны). В низкоэнергетической области до энергии  $\sim 0.7$  eV поведение  $\sigma(\omega)$  для всех соединений определяется резким падением  $\sigma \sim \omega^{-2}$ , типичным для друдевского поглощения света. С ростом

частоты характер дисперсии оптической проводимости резко меняется, о чем свидетельствует возникновение максимумов, присущих проявлению механизма квантового возбуждения. В широкой энергетической области, где доминируют межзонные переходы электронов, наблюдается ряд структур, локализация и интенсивность которых существенно зависят от состава соединения. В спектре  $\sigma(\omega)$  бинарного интерметаллида  $\text{LuNi}_5$  (верхняя кривая) проявляются три широких максимума при энергиях вблизи 1, 2.5 и 4.5 eV. При замещении одного атома никеля медью ( $x = 1$ ) видоизменяется, главным образом, профиль первого максимума, тогда как форма двух других сохраняется практически без изменения. Дальнейший рост концентрации меди ( $x = 2$ ) приводит к трансформации двух максимумов в единую протяженную полосу с „плечом“ на низкоэнергетическом склоне.

Наблюдаемая модификация спектров  $\sigma(\omega)$  в области квантового поглощения света вызвана изменением зонной структуры соединений в процессе частичного замещения никеля атомами меди. Поэтому представляет интерес сопоставить экспериментальные межзонные оптические проводимости  $\sigma_{\text{ib}} = \sigma - \sigma_{\text{D}}$  ( $\sigma_{\text{D}}$  — друдевский вклад) с соответствующими зависимостями, рассчитанными из плотностей электронных состояний (рис. 1). Последние были определены по методу, предложенному в [15], и выражаются интегральными функциями на основе сверток полных плотностей состояний ниже и выше уровня Ферми. Зависимости  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ , рассчитанные без учета правил отбора, представлены совместно с экспериментальными кривыми на рис. 5. На данном рисунке также приведены парциальные вклады в межзонную оптическую проводимость от квантовых переходов с участием электронов  $4f$ -зоны Lu и  $3d$ -зоны Cu. Сравнение показывает, что как для бинарного, так и для тройных соединений частотные зависимости кривых  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$  качественно воспроизводят основные особенности опытных спектров. Характер трансформации рассчитанных  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$  с ростом числа атомов замещения в целом соответствует тенденции, наблюдаемой в эксперименте. В соответствии с расчетом, природа наблюдаемых на опытных спектрах максимумов до энергий  $\sim 4$  eV преимущественно связана с межзонными переходами в системе  $3d$ -зоны Ni. Широкий пик вблизи 4 eV во всех соединениях формируется переходами с участием  $4f$ -электронов Lu. Небольшой по величине вклад в межзонную оптическую проводимость тройных сплавов вносит также система  $3d$ -электронов меди. Данный вклад, как показывает рис. 5 (b, c), имеет вид монотонно растущей протяженной полосы с широким максимумом вблизи 5 eV. Следует отметить, что на соответствие деталей структуры экспериментальных и теоретических зависимостей  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$  влияет качественный характер вычислений, проведенных без учета вероятностей межзонных переходов и времен жизни возбужденных состояний. Так, например, величина теоретической  $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$  в низкоэнергетической области до  $\sim 1$  eV для соединений с  $x = 0, 1$  (рис. 5, a, b) оказалась существенно выше соответствующих значений в этом интервале, полученных экспериментально.



**Рис. 5.** Спектры межзонной оптической проводимости соединений  $\text{LuNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ). Точки — эксперимент. Сплошные кривые — расчет из полных плотностей состояний. Пунктир — друдевский вклад. Штрихпунктирные и штриховые линии — парциальные вклады в проводимость от переходов с участием  $3d$ -зоны Cu и  $4f$ -зоны Lu соответственно.

В низкоэнергетическом диапазоне спектра, где в процессе поглощения света доминирует внутризонный механизм возбуждения электронов, а влияние межзонных переходов незначительно, дисперсия оптической проводимости определяется микрохарактеристиками носителей тока. В соответствующем интервале длин волн ( $10\text{--}15\ \mu\text{m}$ ) с помощью соотношений Друде определены значения релаксационных  $\gamma$  и плазменных  $\omega_p$  частот электронов проводимости. Установлено, что частота релаксации, аддитивно учитывающая все виды рассеяния электронов в процессе их взаимодействия с электромагнитной волной, существенно возрастает при частичном замещении никеля медью и принимает значения:  $1.5 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$  ( $\text{LuNi}_5$ ),  $1.9 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$  ( $\text{LuNi}_4\text{Cu}$ ) и  $2.2 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$  ( $\text{LuNi}_3\text{Cu}_2$ ). Слабую тенденцию к росту проявляет величина квадрата плазменной частоты  $\omega_p^2$  — параметра, зависящего от локального строения электронного спектра в прифермиевской области и эффектов межэлектронной корреляции [16]:  $31.2 \cdot 10^{30}\ \text{s}^{-2}$  ( $\text{LuNi}_5$ ),  $32.3 \cdot 10^{30}\ \text{s}^{-2}$  ( $\text{LuNi}_4\text{Cu}$ ) и  $33.5 \cdot 10^{30}\ \text{s}^{-2}$  ( $\text{LuNi}_3\text{Cu}_2$ ). Полученные значения  $\gamma$  и  $\omega_p^2$  были использованы для

расчета друдевских вкладов в оптические проводимости исследуемых сплавов (рис. 5).

#### 4. Заключение

Исследована электронная структура и оптические свойства интерметаллических соединений  $\text{LuNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 1, 2$ ), а также их изменения, происходящие в процессе частичного замещения никеля медью. Представлены энергетические зависимости полных и парциальных плотностей электронных состояний, рассчитанные в приближении локальной электронной спиновой плотности LSDA. На основе проведенного расчета идентифицирована природа электронных состояний, участвующих в формировании спектра межзонного оптического поглощения. Показано, что характер частотных зависимостей оптических проводимостей в области квантовых электронных переходов, а также их трансформация с изменением количества примеси находят удовлетворительное объяснение в рамках представленных расчетов плотностей состояний. Из оптических данных в низкоэнергетической области спектра определены релаксационные и плазменные частоты электронов проводимости.

#### Список литературы

- [1] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [2] Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials / Ed. K.H.J. Buschow, Elsevier, Amsterdam (2005). 1339 p.
- [3] P.J. von Ranke, M.A. Mota, D.F. Grangeia, A. Magnus, G. Carvalho, F.C.G. Gandra, A.A. Coelho, A. Caldas, N.A. de Oliveira, S. Gama. Phys. Rev. B **70**, 134428 (2004).
- [4] D.L. Rocco, J.S. Amaral, J.V. Leitão, V.S. Amaral, M.S. Reis, S. Das, R.P. Fernandes, J.P. Araújo, A.M. Pereira, P.B. Tavares, N.V. Martins, A.A. Coelho. J. Phys. D **42**, 055002 (2009).
- [5] H. Senoh, N. Takeichi, H.T. Takeshita, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, N. Kuriyama. Mater. Sci. Eng. B **108**, 96 (2004).
- [6] X. Zhao, L. Ma, Int. J. Hydrogen Energy **34**, 4788 (2009).
- [7] A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, Yu.A. Kulikov, V.I. Khrabrov, E.V. Rosenfeld, G.M. Makarova, T.P. Lapina, Ye.V. Belozero. JMMM **303**, 119 (2006).
- [8] L. Romaka, V. Romaka, Yu. Stadnyk. Chem. Met. Alloys **4**, 89 (2011).
- [9] L. Guénée, K. Yvon. J. Alloys Comp. **356–357**, 114 (2003).
- [10] K.H.J. Buschow. Rep. Progr. Phys. **40**, 1179 (1977).
- [11] O.K. Andersen, O. Jepsen. Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
- [12] A. Bajorek, G. Chełkowska, B. Andrzejewski. J. Alloys Comp. **509**, 578 (2011).
- [13] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. J. Alloys Comp. **509**, 5238 (2011).
- [14] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. Phys. Status Solidi B **249**, 824 (2012).
- [15] C.N. Berglund, W.E. Spicer. Phys. Rev. **136**, A1044 (1964).
- [16] М.И. Каганов, В.В. Слезов. ЖЭТФ **32**, 1496 (1957).