

01,09

Оптическая спектроскопия и электронная структура соединения TmRhGe

© Ю.В. Князев¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹, S. Gupta³, K.G. Suresh³

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Department of Physics, Indian Institute of Technology Bombay,
Mumbai, India

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2015 г.)

Представлены результаты исследований электронной структуры и оптических свойств соединения TmRhGe. Проведены спин-поляризованные расчеты зонного спектра в рамках метода локальной электронной плотности с поправкой на сильные корреляции в $4f$ -оболочке редкоземельного иона (метод LDA+U). В широком интервале длин волн эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные, определены спектральные и электронные характеристики исследуемого интерметаллида. Структурные особенности экспериментальной частотной зависимости оптической проводимости в области квантового поглощения света интерпретированы на основе рассчитанной плотности электронных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-02-00256, 15-52-45009, 13-02-00050 и фонда „Династия“.

1. Введение

Тройные интерметаллиды $RRhGe$ являются представителями обширного класса соединений RTX -типа, где R — редкоземельный металл, T — переходный $4d$ -элемент, X — p -металл. В последние годы эти материалы привлекают внимание исследователей благодаря разнообразию физических свойств, перспективных для практического использования (см. обзор [1]). Данные о структурных, электрических и магнитных характеристиках некоторых $RRhGe$ -соединений представлены в нескольких работах. Показано, что эти материалы проявляют ферро- и антиферромагнитное упорядочение при низких температурах [2–7], а исследования электронных свойств [4,8,9] указывают на металлическую природу проводимости. Установлено, что ряд соединений данного семейства обладает гигантскими магниторезистивными и магнетокалорическим эффектами [1]. В некоторых интерметаллидах $RRhGe$ обнаружены такие явления, как метамагнитный переход, промежуточная валентность, сверхпроводимость [3,10–14]. При изучении электронной структуры этих материалов были использованы теоретические *ab initio* расчеты и спектральные эксперименты [8,9,12], в которых была определена природа электронных состояний вблизи уровня Ферми E_F .

Одним из представителей указанного семейства соединений является TmRhGe, структурные, электрические и магнитные свойства которого исследованы в работах [6,15]. Нейтронографические данные показали, что это соединение обладает кристаллической орторомбической структурой типа TiNiSi. С помощью измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости и

намагниченности зафиксировано, что при температурах ниже $T_N = 6.8$ К соединение переходит в антиферромагнитное (АФМ) состояние, характеризующееся коллинеарным упорядочением магнитных моментов. Характер поведения магнитных параметров в различных по величине полях указывает на существование метамагнитного фазового переход антиферромагнетик–ферромагнетик при ~ 9 кОе. Установлено, что соединение обладает большими значениями магнетокалорического эффекта и магнетосопротивления, величина которого меняет знак при переходе через температуру Нееля. В настоящей работе исследуется электронная структура и оптические свойства данного интерметаллида.

2. Расчет электронной структуры

Соединение TmRhGe кристаллизуется в орторомбической структуре типа TiNiSi с пространственной группой симметрии $Pnma$ (62). Параметры кристаллической решетки определены в работе [15] и составляют $a = 6.79$ Å, $b = 4.24$ Å, $c = 7.49$ Å. Расчеты электронной структуры были выполнены в рамках метода LDA+U [16] в компьютерном пакете QUANTUM EXPRESSO [17] с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) версии PBE [18]. Волновые функции раскладывались по плоским волнам, взаимодействия между ионами и валентными электронами учитывались в рамках метода присоединенных плоских волн (PAW). В расчетах были использованы PAW-потенциалы Tm.GGA-PBE-paw-v1.0.UPF [19],

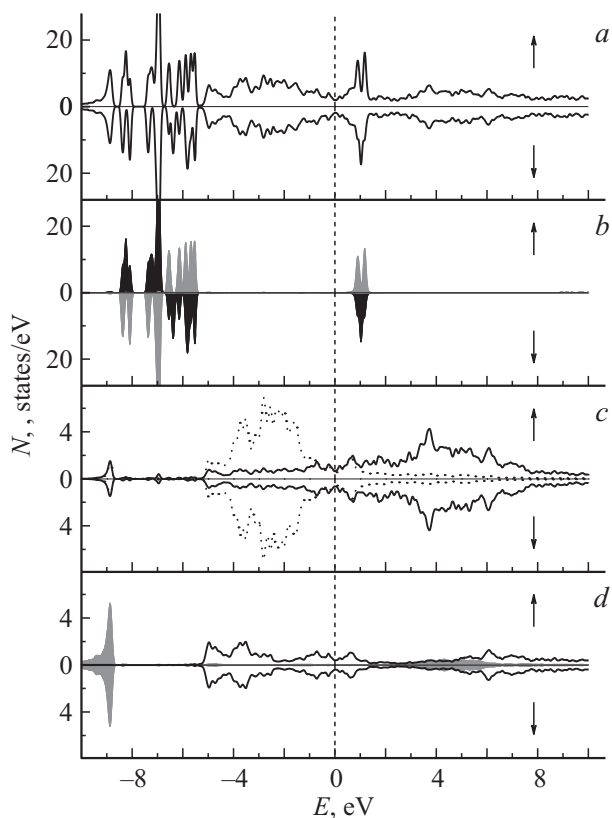


Рис. 1. Плотность электронных состояний соединения TmRhGe. Полная (a) и парциальные для 4*f*-электронов Tm (b) (черные и серые области отвечают атомам Tm с противоположно направленными спиновыми моментами), 5*d*-электронов Tm (сплошная линия), 4*d*-электронов Rh (пунктир) (c), 4*s*- (затемненные области) и 4*p*-электронов Ge (d). Уровень Ферми расположен при нуле на шкале энергий.

Rh.pbe-spn-kjraw psl.0.2.3.UPF и Ge.pbe-kjraw.UPF, полученные с помощью программы ATOMPAW [20]. Для получения достаточной сходимости в цикле самосогласования при расчете использовался энергетический предел для плоских волн, равный 60 Ry. Интегрирование в обратном пространстве производилось по сетке из $8 \times 8 \times 8$ *k*-точек. Для учета сильных электронных корреляций 4*f*-электронов Tm была включена поправка для параметров прямого кулоновского $U = 6.2$ eV и обменного хундовского $J = 0.7$ eV взаимодействий. Данные величины близки к значениям, используемым ранее [21], оцененным из экспериментальных данных [15]. В расчетах моделировалось АФМ-упорядочение моментов Tm. Полученные величины спиновой поляризации 4*f*-состояний Tm соответствуют магнитному моменту $2\mu_B$ на редкоземельный ион.

Полная плотность электронных состояний $N(E)$ соединения TmRhGe, рассчитанная для электронных систем с противоположным направлением спина (\uparrow и \downarrow), представлена на рис. 1. Здесь же показаны парциальные плотности для 5*d*- и 4*f*-электронов Tm, 4*d*-электронов Rh и 4*s*- и 4*p*-электронов Ge. Многопиковые структу-

ры всех зависимостей, приведенных на рисунке, почти идентичны для обеих спиновых проекций. Интенсивные узкие пики в интервале 5–8 eV ниже E_F , а также при 0.5–1.5 eV выше E_F связаны соответственно с заполненными и свободными 4*f*-зонами редкоземельного элемента. Широкая полоса значительно меньшей интенсивности, аддитивно формируемая 5*d*-электронами Tm и 4*d*-электронами Rh, расположена симметрично в обеих (\uparrow и \downarrow) зонах в области энергий от –5 до 8 eV. В этом же диапазоне энергий наблюдается небольшой по величине парциальный вклад от 4*s*- и 4*p*-состояний Ge.

3. Результаты и обсуждение

Методические подробности синтеза и аттестации образца TmRhGe приведены в [15]. Оптические постоянные соединения: показатель преломления $n(\lambda)$ и коэффициент поглощения $k(\lambda)$, дисперсия которых представлена на рис. 2, были измерены эллипсометрическим способом в интервале длин волн $\lambda = 0.22$ –15 μm (0.083–5.64 eV). Зеркальная отражающая поверхность образца 14 класса чистоты была получена механической полировкой на алмазных пастах различной дисперсности. С ростом λ величины n и k (за исключением коротковолнового интервала $\lambda < 1.7 \mu\text{m}$) монотонно растут, при этом выполняется соотношение $k > n$. По значениям оптических постоянных вычислен ряд спектральных параметров, характеризующих взаимодействие световой волны с отражающей средой: действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части диэлектрической проницаемости, отражательная способность R , оптическая проводимость $\sigma = \epsilon_2\omega/4\pi$ (ω — частота света). Общий вид дисперсионных зависимостей этих величин, представленных на рис. 2 и 3, является типичным для материалов с металлическим типом проводимости. При всех длинах

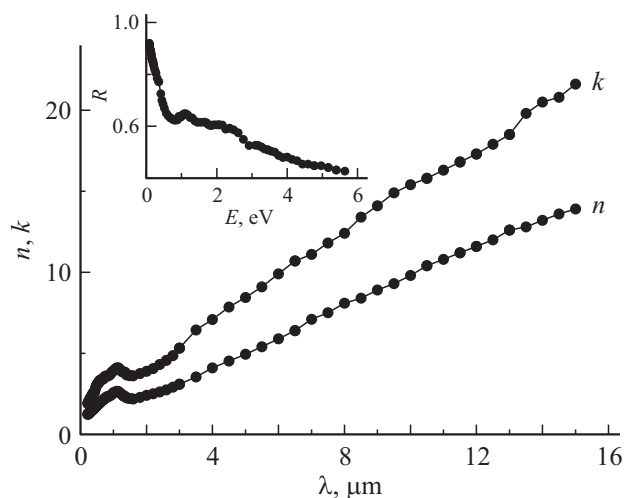


Рис. 2. Зависимость показателя преломления n и коэффициента поглощения k соединения TmRhGe от длины волны падающего света. На вставке приведена энергетическая зависимость отражательной способности R .

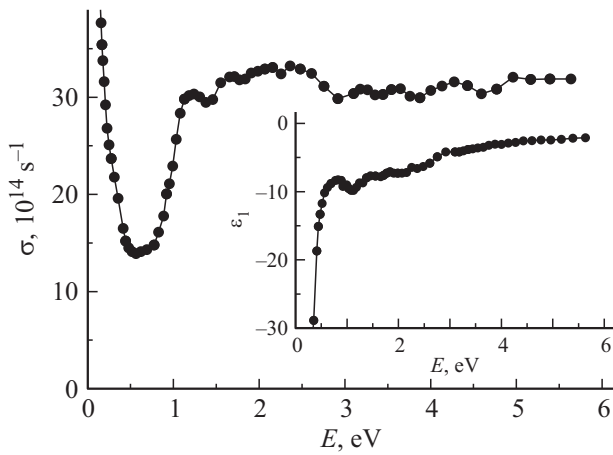


Рис. 3. Энергетические зависимости оптической проводимости и действительной части диэлектрической проницаемости (на вставке) соединения TmRhGe.

волн $\epsilon_1 < 0$, а значение R возрастает с уменьшением частоты света, приближаясь к единице.

В частотной зависимости оптической проводимости соединения TmRhGe (рис. 3) ясно определены два интервала, соответствующие различным механизмам взаимодействия электронов с электромагнитной волной. Низкоэнергетический интервал ($E \lesssim 0.6$ eV) связан с внутризонным (друдевским) механизмом возбуждения носителей тока и проявляется на зависимости $\sigma(E)$ в виде монотонного спада ($\sigma \sim 1/\omega^2$). Этот спектральный диапазон характеризуется незначительным влиянием межзонных переходов на оптический отклик среды и позволяет определить микрохарактеристики электронов проводимости: плазменную ω_p и релаксационную γ частоты. Значения данных параметров, рассчитанные по соотношениям Друде, равны $\omega_p = 5.4 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ и $\gamma = 2.9 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$. С ростом частоты света начинает доминировать механизм квантовых электронных переходов, приводящий к образованию фундаментальной полосы межзонного поглощения. Интенсивность данной полосы не проявляет тенденции к спаду вплоть до предельных значений энергии. Оптическая проводимость в этой области частот в отличие от статической зависит не только от плотности состояний на уровне Ферми E_F , но и от $N(E)$ во всей исследуемой области спектра. Структура абсорбционной полосы, состоящей из ряда максимумов и минимумов, определяется строением энергетических зон соединения и связана с суперпозицией вкладов от различных квантовых переходов между состояниями ниже и выше уровня Ферми.

Для понимания природы формирования интенсивного поглощения в TmRhGe представляет интерес сравнить спектр межзонной оптической проводимости σ_{ib} , определяемой из эксперимента, с аналогичным спектром, рассчитанным на основе плотности электронных состояний (рис. 1). Зависимость $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$, представленная на рис. 4, получена вычитанием друдевского вклада $\sigma_D(\omega)$

из экспериментальной кривой: $\sigma_{\text{ib}}(\omega) = \sigma(\omega) - \sigma_D(\omega)$. Здесь же в произвольных единицах приводится межзонная оптическая проводимость, вычисленная из полной плотности состояний $N(E)$ при условии равной вероятности прямых и не прямых межзонных переходов, происходящих соответственно с сохранением и изменением квазиимпульса. Сопоставление оптических свойств TmRhGe со структурой его зонного спектра выполнено на основе метода [22], согласно которому дисперсия проводимости $\sigma(\omega)$ в области межзонных переходов определяется свертками энергетических зависимостей плотностей состояний выше и ниже E_F . При этом общая картина квантового поглощения определяется наложением вкладов от каждой из двух спин-поляризованных энергетических зон. Почти идентичный вид зависимостей $N(E)_\uparrow$ и $N(E)_\downarrow$ приводит к тому, что вклады двух электронных подсистем в оптическую проводимость близки по величине во всем исследуемом интервале энергий. Сравнение показывает, что частотная зависимость теоретической $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ в целом соответствует кривой, полученной экспериментально. Расчет воспроизводит низкоэнергетический край квантового поглощения, а также интенсивный характер абсорбционной полосы на всем ее протяжении. На соответствие деталей структурных особенностей экспериментальной и рассчитанной зависимостей $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$ влияет качественный характер вычислений, проведенных без учета вероятностей различных типов межзонных переходов.

На рис. 4 показан также вклад в межзонную проводимость от всех квантовых переходов с участием $4f$ -электронов Tm. Видно, что спектральный профиль данной кривой обладает теми же структурными особенностями, которые наблюдаются в дисперсии $\sigma_{\text{ib}}(\omega)$, полученной расчетом из полной плотности состояний.

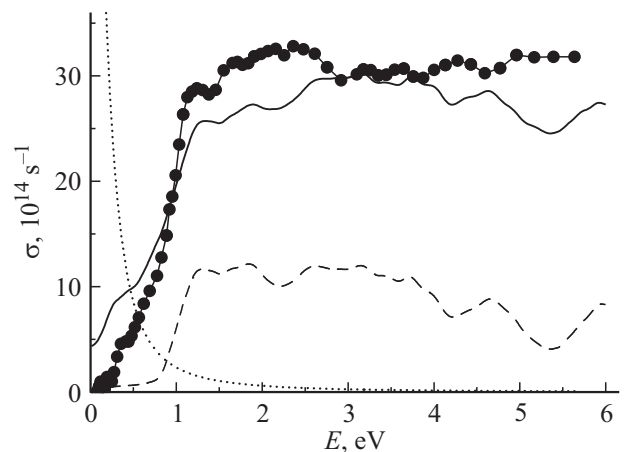


Рис. 4. Спектры межзонной оптической проводимости соединения TmRhGe. Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет по полной плотности состояний (в произвольных единицах), штриховая линия — суммарный вклад кантовых переходов с участием $4f$ -электронов, пунктирная линия — друдевский вклад.

Это обстоятельство указывает на определяющую роль $4f$ -электронов редкоземельного металла в формировании оптического поглощения в области фундаментальной полосы. Так, например, резкий низкоэнергетический подъем при $E < 1\text{ eV}$ связан с квантовыми переходами из Rh $4d$ - и Tm $5d$ -состояний, расположенных непосредственно ниже уровня Ферми, в узкие $4f$ -зоны вблизи 0.5 eV выше E_F . В свою очередь интенсивная полоса поглощения вплоть до ее высокоэнергетического края связана главным образом с переходами между электронными состояниями гибридизированных Rh $4d$ - и Tm $5d$ -зон, локализованных в интервале от -5 eV до E_F , в свободные $4f$ -зоны. Спектральный профиль данной полосы отражает многопиковую структуру этих зон в плотности состояний исследуемого интерметаллида. Теория предсказывает также значительный вклад заполненных $4f$ -зон в плотность электронных состояний обеих спин-поляризованных систем при энергиях ниже -6 eV (рис. 1). В оптическом отклике этот вклад не проявился вследствие того, что интервал энергий фотонов, используемый в эксперименте, не позволяет возбуждать эти глубокие состояния.

В целом экспериментально наблюдаемая картина межзонного поглощения антиферромагнитного TmRhGe качественно коррелирует с рассчитанной структурой его плотности электронных состояний (рис. 1). В полном соответствии с экспериментальными данными на теоретической кривой $\sigma_b(\omega)$ отчетливо проявилась область, характеризующаяся квантовым поглощением света. Интервал интенсивного поглощения, который, согласно представленной $N(E)$, соответствует общей ширине d -полос Tm и Rh, составляет по оптическим данным величину не менее 6 eV . При этом главные структурные особенности частотной зависимости фундаментальной полосы квантового поглощения формируются с участием свободных $4f$ -зон Tm, локализованных вблизи 0.5 eV над уровнем Ферми в обеих спин-поляризованных зонах.

4. Заключение

В работе проведены экспериментально-теоретические исследования электронной структуры и спектральных свойств интерметаллического соединения TmRhGe. В спин-поляризованных самосогласованных расчетах, реализованных методом LDA + U с учетом сильных взаимодействий в $4f$ -оболочке редкоземельного иона, получены полные и парциальные плотности электронных состояний в интервале $E_F \pm 10\text{ eV}$. Определены значения основных параметров зонной структуры для различных типов электронов. На базе проведенного расчета идентифицирована природа электронных состояний, принимающих участие в формировании спектра оптического поглощения в области межзонных переходов. Эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные соединения, на основе которых рассчитан ряд диэлектрических функций, характеризующих оптический отклик

среды. Получено качественное соответствие экспериментальной и теоретической частотных зависимостей межзонной оптической проводимости.

Список литературы

- [1] S. Gupta, K.G. Suresh. *J. Alloys Comp.* **618**, 562 (2015).
- [2] Yu.V. Kochetkov, V.N. Nikifirov, S.A. Klestov, A.V. Morozkin. *J. Magn. Magn. Mater.* **157–158**, 665 (1996).
- [3] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam. *J. Alloys Comp.* **586**, 600 (2014).
- [4] A. Szytuła, M. Kolenda, J. Leciejewicz, N. Stuesser. *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 265 (1995).
- [5] W. Bažela, M. Hofmann, B. Penc, A. Szytuła. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 2233 (1998).
- [6] W. Bažela, M. Hofmann, S. Baran, B. Penc, A. Szytuła, A. Zygmunt. *Acta Phys. Pol. A* **97**, 819 (2000).
- [7] K. Katoh, Y. Mano, K. Nakano, G. Terui, Y. Niide, A. Ochiai. *J. Magn. Magn. Mater.* **268**, 212 (2004).
- [8] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam, Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, A.V. Lukoyanov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 365 002 (2014).
- [9] S. Gupta, A. Das, K.G. Suresh, A. Hoser, Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, A.V. Lukoyanov. *Mater. Res. Express* **2**, 046 101 (2015).
- [10] P. Rogl, B. Chevalier, M.J. Besnus, J. Etourneau. *J. Magn. Magn. Mater.* **80**, 305 (1989).
- [11] W. Bažela, A. Zygmunt, A. Szytuła, E. Ressouche, J. Leciejewicz, W. Sikora. *J. Alloys Comp.* **243**, 106 (1996).
- [12] S.F. Matar, E. Gaudin, B. Chevalier, R. Pöttgen. *Solid State Sci.* **9**, 274 (2007).
- [13] V. Svitlyk, W. Hermes, B. Chevalier, S.F. Matar, E. Gaudin, D. Voßwinkel, D. Chernyshov, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen. *Solid State Sci.* **21**, 6 (2013).
- [14] E. Gaudin, B. Chevalier, B. Heying, U.Ch. Rodewald, R. Pöttgen. *Chem. Mater.* **17**, 2693 (2005).
- [15] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam, A.V. Lukoyanov. *J. Alloys Comp.* **640**, 56 (2015).
- [16] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [17] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395 502 (2009).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] M. Topsakal, R.M. Wentzcovitch. *Comput. Mater. Sci.* **95**, 263 (2014).
- [20] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews. *Comput. Phys. Commun.* **135**, 329 (2001).
- [21] V.N. Antonov, B.N. Harmon, A.N. Yaresko. *Rhys. Rev. B* **63**, 205 112 (2001).
- [22] C.N. Berglund, W.E. Spicer. *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).