

01,09

## Особенности электронной структуры и спектральных характеристик соединения $Gd_5Si_3$

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

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева 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 13 июля 2016 г.)

Представлены результаты исследований электронной структуры и оптических свойств гексагонального интерметаллического соединения  $Gd_5Si_3$ . Проведены спин-поляризованные расчеты зонного спектра в приближении локальной электронной плотности с учетом сильных электронных корреляций в  $4f$ -оболочке иона Gd (метод LSDA + U). В интервале длин волн  $0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$  методом эллипсометрии определены оптические постоянные соединения, рассчитан ряд спектральных характеристик. На основе рассчитанной плотности электронных состояний анализируется поведение частотной зависимости оптической проводимости в области квантового поглощения света.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (проекты № 15-52-45009 и 16-52-48012), проекта 15-8-2-4 Комплексной программы РАН. А.В.Л. благодарит за поддержку Правительство Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006) и стипендиальную программу Президента РФ СП-226.2015.2.

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44147.295

### 1. Введение

Интерметаллические соединения, представляющие семейство редкоземельных силицидов  $R_5Si_3$  ( $R$  — редкоземельный металл (РЗМ)), характеризуются многообразием электронных и магнитных свойств. Интерес к исследованию бинарных и псевдобинарных соединений такого типа существенно усилился после открытия в системе сплавов  $Gd_5(Si_xGe_{4-x})$  гигантских магнетокалорических, магнитострикционных и магниторезистивных эффектов [1–5]. Большая величина этих эффектов связана с трансформациями в магнитном состоянии, происходящими под влиянием внешнего магнитного поля [3,6], температуры [3,7] или давления [8,9]. Результаты экспериментальных исследований показали сильную взаимозависимость магнитных, электронных и структурных свойств таких материалов. Было синтезировано и внимательно изучено большое количество соединений данной серии. Редкоземельные силициды, в которых  $R$  являются тяжелыми лантаноидами, кристаллизуются в гексагональной структуре типа  $Mn_5Si_3$ . В данной кристаллической решетке атомы РЗМ локализованы в двух неэквивалентных позициях, образующих различные подрешетки, что приводит к анизотропии внутренних магнитных взаимодействий. В результате конкуренции таких взаимодействий происходит формирование различных типов неколлинеарных магнитных структур, существенно влияющих на магнитные и транспортные характеристики соединений  $R_5Si_3$ . Установлено, что эти характеристики проявляют аномальное поведение под влиянием внешних воздействий [10–16]. Разнообразие

физических свойств указанных интерметаллидов стимулирует интерес к исследованию их электронной структуры. Для ряда таких соединений были проведены зонные расчеты энергетического спектра, в которых определена природа электронных состояний вблизи уровня Ферми, а также рассчитаны атомные магнитные моменты [17–19]. Строение внутренних и внешних энергетических зон некоторых силицидов РЗМ исследовалось методами фотоэмиссионной и оптической спектроскопии [18,20,21].

В настоящей работе исследуются электронная структура и оптические характеристики бинарного интерметаллида  $Gd_5Si_3$ , ряд магнитных, кинетических и структурных свойств которого представлены в работах [19,22–24]. В них сообщается, что в температурном интервале ниже  $T_N \approx 75\ \text{K}$  соединение находится в антиферромагнитной (АФМ) фазе, характеризующейся геликоидальным упорядочением спиновых моментов. Особенности перехода в АФМ состояние проявляются в аномалиях на температурных зависимостях магнитной восприимчивости и электросопротивления.

### 2. Расчет электронной структуры

Соединение  $Gd_5Si_3$  кристаллизуется в гексагональной структуре типа  $Mn_5Si_3$  (пространственная группа  $P6_3/mcm$ ). Атомы Gd в элементарной ячейке занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции: Gd1 —  $4d(1/3, 2/3, 0)$  и Gd2 —  $6g(x_{Gd} = 0.2402(1), 0, 1/4)$ , атомы Si располагаются в позициях  $6g(x_{Si} = 0.6040(2), 0, 1/4)$  [19].

Расчеты электронной структуры данного соединения проведены в рамках самосогласованного метода LSDA + U [25] в пакете программ TB-LMTO-ASA [26] на основе метода линейаризованных маффин-тин (МТ) орбиталей в приближении атомных сфер. При этом учитывалось сильное кулоновское взаимодействие электронов в  $4f$ -оболочке Gd. Численные значения параметров прямого кулоновского  $U = 6.7$  eV и обменного  $J = 0.7$  eV взаимодействий для ионов Gd соответствуют величинам, используемым в [27,28]. В орбитальный базис были включены МТ-орбитали, соответствующие  $6s$ -,  $6p$ -,  $5d$ - и  $4f$ -состояниям Gd, а также  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -состояниям Si. В расчетах использовались следующие радиусы МТ-сфер: для Gd — 3.6 а.у., Si — 2.9 а.у. Для заполнения пустого пространства также были добавлены пустые сферы с радиусом 2.2 а.у. Моделировалось АФМ упорядочение локальных магнитных моментов для двух типов ионов Gd, которое по полной энергии оказалось более выгодным, нежели ферромагнитное упорядочение. Рассчитанная величина магнитного момента на ионах гадолиния ( $7.8 \mu_B$ ) близка к экспериментальным значениям:  $7.5 \mu_B$  [29],  $8.2 \mu_B$  [19],  $8.34 \mu_B$  [30] и  $8.5 \mu_B$  [23].

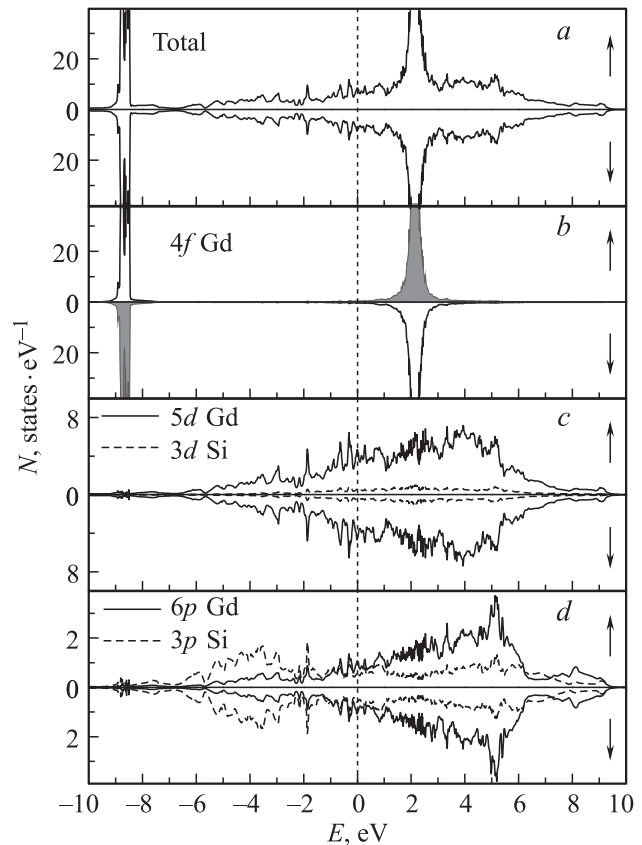
На рис. 1 представлена полная плотность электронных состояний  $N(E)$  соединения  $Gd_5Si_3$  рассчитанная для энергетических зон с противоположными спиновыми проекциями ( $\uparrow$  и  $\downarrow$ ). Интенсивные пики в зависимости  $N(E)$  формируются узкими  $4f$ -зонами гадолиния, которые локализованы ниже уровня Ферми  $E_F$  в интервале 8–9 eV, а выше  $E_F$  — вблизи 2 eV. Здесь же показаны парциальные плотности состояний для  $4f$ -,  $5d$ - и  $6p$ -электронов Gd, а также  $3d$ - и  $3p$ -электронов Si. Суперпозиция этих вкладов (без  $4f$ -зон) формирует широкую многопиковую полосу существенно меньшей интенсивности, расположенную в диапазоне энергий  $-6$  eV  $< E_F < 8$  eV (рис. 1, c). Обращает внимание почти симметричное расположение максимумов и минимумов в обеих спиновых подсистемах. Вклад от Gd  $6s$ - и Si  $3s$ -состояний в полную плотность  $N(E)$  мал и размыт почти по всей исследуемой области энергий.

### 3. Результаты и обсуждение

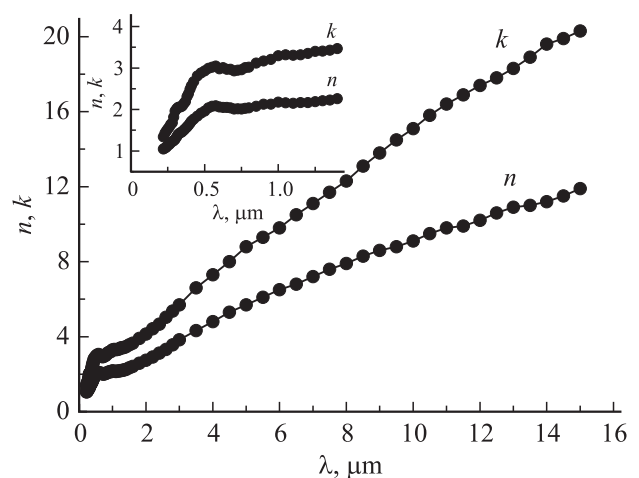
Исследованное соединение  $Gd_5Si_3$  было получено методом индукционной плавки в атмосфере чистого аргона по методу, описанному в [19]. Данные рентгеноструктурного анализа, проведенного на отожженном образце, подтвердили однофазность гексагональной структуры типа  $Mn_5Si_3$ . Величины параметров кристаллической решетки, используемых при расчете электронной структуры, близки к значениям, полученным в работе [19].

Оптические свойства соединения исследованы при комнатной температуре в интервале длин волн  $\lambda = 0.22$ – $15 \mu m$  (0.083–5.64 eV). Показатели преломления  $n(\lambda)$  и коэффициенты поглощения  $k(\lambda)$ , представленные на рис. 2, измерены эллипсометрическим методом Битти, основанным на определении отношения амплитуд

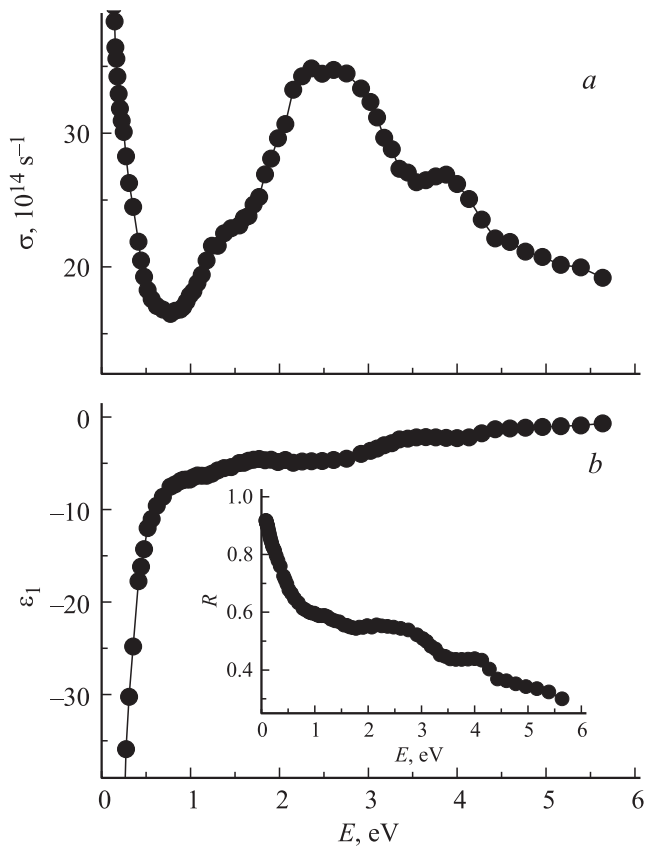
и разностей фаз отраженного света  $s$ - и  $p$ -поляризаций. Зеркальная отражающая поверхность образца получена механической полировкой на алмазных пастах различ-



**Рис. 1.** Плотность электронных состояний соединения  $Gd_5Si_3$ : полная (a) и парциальные для  $4f$ -электронов Gd (b) (сплошная линия и затемненные области соответствуют атомам Gd с противоположно направленными спиновыми моментами),  $5d$ -электронов Gd и  $3d$ -электронов Si (c),  $6p$ -электронов Gd и  $3p$ -электронов Si (d). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.



**Рис. 2.** Зависимость показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $k$  соединения  $Gd_5Si_3$  от длины волны. На вставке показан коротковолновый интервал.



**Рис. 3.** Дисперсионные зависимости оптической проводимости (а) и действительной части диэлектрической проницаемости (б) соединения  $Gd_5Si_3$ . На вставке приведена отражательная способность.

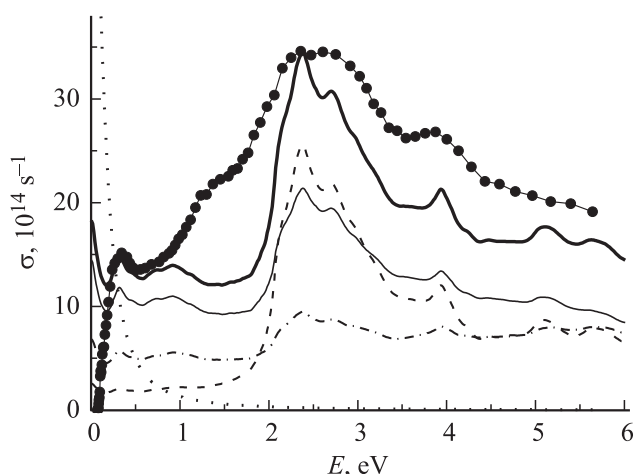
ной дисперсности. С увеличением длины волны света, как показывает рисунок, величины оптических постоянных, за исключением коротковолнового интервала до  $\sim 1 \mu m$ , монотонно возрастают при сохранении неравенства  $k > n$ . По значениям  $n$  и  $k$  рассчитаны действительная  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$  и мнимая  $\epsilon_2 = 2nk$  части комплексной диэлектрической проницаемости, оптическая проводимость  $\sigma = nkc/\lambda$  ( $c$  — скорость света), а также отражательная способность  $R = [(n - 1)^2 + k^2]/[(n + 1)^2 + k^2]$ . Обращает внимание, что энергетические зависимости этих характеристик, представленные на рис. 3, типичны для материалов с металлическим типом проводимости — значения  $\epsilon_1$  отрицательны при всех длинах волн, а величина отражательной способности с уменьшением энергии света стремится к единице.

Рассмотрим подробнее спектр оптической проводимости  $\sigma(E)$  соединения  $Gd_5Si_3$  (рис. 3, а). Данный параметр характеризует частотную зависимость и интенсивность оптического отклика среды и в отличие от статической проводимости определяется не только плотностью состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , но также особенностями ее дисперсии во всем исследуемом интервале. В структуре экспериментального спектра  $\sigma(E)$  отчетливо выражены два интервала, соответствующие

различным типам взаимодействия электрона с электромагнитной волной. При низких частотах (инфракрасная область) поведение  $\sigma(E)$  типично для внутризонного (друдевского) механизма возбуждения свободных электронов квантами света малой энергии ( $\sigma \sim 1/\omega^2$ ). Вклад этого механизма определяется параметрами носителей тока [31] — релаксационной  $\gamma$  и плазменной  $\omega_p$  частотами электронов проводимости. Значения данных параметров, рассчитанных по формулам Друде, равны  $\gamma = 2.2 \cdot 10^{14} s^{-1}$  и  $\omega_p = 4.2 \cdot 10^{15} s^{-1}$ . Из соотношения  $N = \omega_p^2 m / 4\pi e^2$  ( $m, e$  — заряд и масса электрона) получаем величину концентрации свободных электронов  $N = 0.65 \cdot 10^{22} cm^{-3}$ .

С увеличением энергии фотона (видимый и ультрафиолетовый интервалы) начинает доминировать механизм квантового поглощения света, кардинально изменяющий характер частотной зависимости оптической проводимости. Монотонный низкоэнергетический спад сменяется широкой полосой фундаментального поглощения с двумя максимумами различной интенсивности, расположенными вблизи 2.5 eV и 3.8 eV. Структура данной полосы связана с межзонными переходами между электронными состояниями, локализованными по обе стороны от фермиевской границы, и определяется особенностями зонного спектра данного соединения. Для понимания природы формирования межзонного поглощения в данном спектральном интервале представляется интересным сравнить экспериментальную межзонную оптическую проводимость, полученную вычитанием друдевского вклада из опытной  $\sigma(E)$ , с соответствующей зависимостью, рассчитанной из полной плотности электронных состояний  $N(E)$ . Для вычисления последней использовался метод [32], в котором теоретическая межзонная проводимость выражается интегральной функцией на основе свертки плотностей состояний выше и ниже  $E_F$ . При этом общая картина квантового поглощения определяется суперпозицией вкладов от энергетических зон с противоположно направленными спинами.

Такой расчет, реализованный в приближении равной вероятности всех типов квантовых переходов, представлен на рис. 4 в произвольных единицах совместно с экспериментальной кривой. Сравнение показывает, что рассчитанная частотная дисперсия межзонной оптической проводимости качественно объясняет природу квантового поглощения в  $Gd_5Si_3$  и проявляет существенное сходство с зависимостью, наблюдаемой в эксперименте. Это относится как к оценкам общей формы кривых и интервала интенсивного поглощения света, так и локализации двух основных максимумов. На рис. 4 также приведены рассчитанные парциальные вклады в межзонную проводимость от переходов, происходящих с вовлечением  $4f$ - и  $5d$ -электронных состояний Gd, а также суммарный вклад от переходов с участием Gd  $6p$ - и Si  $3p$ -электронов. Отчетливо видно, что преобладающий вклад в формирование главных особенностей оптической проводимости — максимумов при 2.5 и



**Рис. 4.** Спектры межзонной оптической проводимости соединения  $Gd_5Si_3$ . Точки — эксперимент. Толстая сплошная кривая — расчет из полной плотности состояний, тонкая сплошная и штриховая линии — вклады от переходов с участием  $Gd$   $5d$ - и  $Gd$   $4f$ -электронов. Штрихпунктирная линия — суммарный вклад от переходов с участием  $Gd$   $6p$ - и  $Si$   $3p$ -электронов. Пунктирная линия — друдевский вклад.

3.8 eV, вносят переходы с участием  $4f$ - и  $5d$ -энергетических зон  $Gd$ . Анализ структуры рассчитанной плотности состояний (рис. 1) дает возможность идентифицировать эти пики с переходами из  $5d$ -зоны  $Gd$  (максимумы вблизи 0.3–0.6 eV и 1.9 eV ниже  $E_F$ ) в  $4f$ -зону  $Gd$ , центр которой расположен при 2.1 eV выше  $E_F$ . В низкоэнергетическом интервале ниже 2 eV квантовое поглощение связано с переходами в системе гибридинизированных  $d$ - и  $p$ -зон  $Gd$  и  $Si$ , локализованных по разные стороны от уровня Ферми. Согласно расчету, вклады в  $\sigma(E)$  от других типов электронных переходов по величине существенно слабее. В целом следует отметить более сглаженный характер опытной зависимости межзонной оптической проводимости по сравнению с теоретической. К подобному сглаживанию, как правило, приводит экспериментальный фактор, связанный с несовершенством приготовления зеркальной отражающей поверхности. В заключение отметим качественное соответствие полученных в настоящей работе результатов с данными по исследованию рентгеновской и УФ фотоэмиссии [20,21]. Сравнение показывает, что рассчитанная плотность электронных состояний и экспериментальная частотная дисперсия оптической проводимости  $Gd_5Si_3$  отражают основные особенности структуры валентной зоны, выявленные в фотоэлектронных спектрах данного соединения.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе впервые были исследованы электронная структура и оптические свойства соединения  $Gd_5Si_3$ . В спин-поляризованных расчетах, прове-

денных методом  $LSDA + U$  с учетом сильных взаимодействий в  $4f$ -оболочке ионов  $Gd$ , рассчитаны полные и парциальные плотности электронных состояний. Эллипсометрическим методом в спектральном интервале 0.22–15  $\mu m$  измерены оптические характеристики данного интерметаллида. На основе результатов расчета проведена интерпретация экспериментальной зависимости межзонной оптической проводимости. Показано, что частотная дисперсия этого параметра удовлетворительно воспроизводится в рамках представленного расчета. Локализация и ширина основных структурных особенностей на опытной кривой оптической проводимости качественно согласуются с соответствующей теоретической зависимостью.

#### Список литературы

- [1] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, jr. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494 (1997).
- [2] L. Morellon, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, J. Blasco, B. García-Landa. *Phys. Rev. B* **58**, R14721 (1998).
- [3] L. Morellon, J. Blasco, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra. *Phys. Rev. B* **62**, 1022 (2000).
- [4] V.K. Pecharsky, A.P. Holm, K.A. Gschneidner, jr., R. Rink. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197204 (2003).
- [5] Ya. Mudryk, A.P. Holm, K.A. Gschneidner, jr., V.K. Pecharsky. *Phys. Rev. B* **72**, 06442 (2005).
- [6] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, jr. In: *Magnetism and Structure in Functional Materials* / Ed. A. Planes, L. Mañosa, A. Saxena. Springer, Heidelberg (2005). V. 79. 251 p.
- [7] W. Choe, V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, K.A. Gschneidner, jr., V.G. Young, jr., G.J. Miller. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4617 (2000).
- [8] Ya. Mudryk, Y. Lee, T. Vogt, K.A. Gschneidner, jr., V.K. Pecharsky. *Phys. Rev. B* **71**, 174104 (2005).
- [9] C. Magen, L. Morellon, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, Z. Arnold, J. Kamarad, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, K.A. Gschneidner, jr. *Phys. Rev. B* **72**, 024416 (2005).
- [10] P. Boulet, F. Weitzer, K. Hiebl, H. Noël. *J. Alloys Comp.* **315**, 75 (2001).
- [11] J.P. Semitelou, J.K. Yakinthos. *JMMM* **265**, 152 (2003).
- [12] N. Mohapatra, K. Mukherjee, K.K. Iyer, E.V. Sampathkumaran. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 496001 (2011).
- [13] A.V. Morozkin, O. Isnard, R. Nirmala, S.K. Malik. *J. Alloys Comp.* **470**, 20 (2009).
- [14] N. Mohapatra, S.D. Das, K. Mukherjee, K.K. Iyer, E.V. Sampathkumaran. *Phys. Rev. B* **80**, 214425 (2009).
- [15] M. Falkowski, A. Kowalczyk, T. Toliński. *JMMM* **331**, 144 (2013).
- [16] K.K. Iyer, K. Mukherjee, P.L. Paulose, E.V. Sampathkumaran, Y. Xu, W. Löser. *Solid State Commun.* **152**, 522 (2012).
- [17] N.A. Zabidi, H.A. Kassim, K.N. Shrivastava. *AIP Conf. Proc.* **1325**, 198 (2010).
- [18] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min. *Physica B* **442**, 12 (2014).
- [19] J. Roger, M. Ben Yahia, V. Babizhetskyy, J. Bauer, S. Cordier, R. Guérin, K. Hiebl, X. Rocquefelte, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet. *J. Solid State Chem.* **179**, 2310 (2006).

- [20] L. Braicovich, E. Puppini, I. Lindau, A. Iandelli, G.L. Olcese, A. Palenzona. *Phys. Rev. B* **41**, 3123 (1990).
- [21] C. Chemelli, S. Luridiana, M. Sancrotti, L. Braicovich, F. Ciccacci, A. Iandelli, G.L. Olcese, A. Palenzona. *Phys. Rev. B* **42**, 1829 (1990).
- [22] J. Roger, V. Babizhetskyy, K. Hiebl, J.-F. Halet, R. Guérin. *J. Alloys Comp.* **407**, 25 (2006).
- [23] F. Canepa, S. Cirafici, M. Napoletano. *J. Alloys Comp.* **335**, L1 (2002).
- [24] T. Nakayama, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka. *J. Jpn Inst. Met. Mater.* **78**, 225 (2014).
- [25] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [26] O.K. Andersen, O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [27] Ya. Mudryk, D. Paudyal, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, jr. *Phys. Rev. B* **85**, 014116 (2012).
- [28] S. Gupta, K.G. Suresh, A.V. Lukoyanov. *J. Mater. Sci.* **50**, 5723 (2015).
- [29] K.S.V.L. Narasimhan, H. Steinfink, E.V. Ganapathy. *J. Appl. Phys.* **40**, 51 (1969).
- [30] E.V. Ganapathy, K. Kugimiya, H. Steinfink, D.I. Tchernev. *J. Less-Common Met.* **44**, 245 (1976).
- [31] А.В. Соколов. Оптические свойства металлов. Физматгиз, М. (1961). 464 с.
- [32] C.N. Berglund, W.E. Spicer. *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).