

01,09

***Ab initio* моделирование электронной структуры и оптическая спектроскопия соединения ErRhGe**

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

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева 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 21 декабря 2016 г.)

Представлены результаты исследования электронной структуры и оптических свойств соединения ErRhGe. В приближении локальной электронной спиновой плотности с поправкой на сильные электронные взаимодействия в $4f$ -оболочке редкоземельного металла (метод LSDA + U) проведены расчеты зонного спектра с учетом спиновой поляризации. В широком интервале длин волн эллипсометрическим методом измерены значения оптических постоянных соединения, определен ряд спектральных и электронных характеристик. Структурные особенности спектра оптической проводимости в области межзонного поглощения света интерпретированы на основе рассчитанной плотности электронных состояний.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-02-00412). А.В. Лукоянов благодарит за поддержку Правительство РФ (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006) и стипендиальную программу Президента РФ СП-226.2015.2.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44582.455

1. Введение

Тройные эквИАтомные соединения типа RTX (где R — редкоземельный металл, T и X — переходные d - и p -металлы соответственно) активно исследуются благодаря разнообразию их магнитных и электронных свойств, представляющих фундаментальный и практический интерес. Некоторые композиции таких сплавов, синтезированных и исследуемых в последние годы, обладают гигантскими магниторезистивным и магнитокалорическим эффектами, высокой способностью к абсорбции атомарного водорода, что позволяет рассматривать их в качестве материалов для функциональных и конструкторских приложений (см. обзор [1]). Аномальные магнитотранспортные свойства указанных соединений, как правило, связаны с модификацией их магнитного состояния при приложении внешнего поля и сопровождаются изменением объема или симметрии кристаллической решетки [1–6]. Электронные и тепловые характеристики таких материалов вблизи температур магнитных переходов также испытывают существенные трансформации. Представителем данной серии является соединение ErRhGe, структурные, магнитные и электронные свойства которого исследованы в работах [7–9]. Нейтронографические [7] и рентгеновские [8,9] исследования показали, что данный интерметаллид обладает орторомбической кристаллической структурой типа TiNiSi. При низких температурах соединение последовательно переходит сначала в антиферромагнитное (АФМ) состояние

с коллинеарным типом упорядочения магнитных моментов (температура Нееля $T_N = 10.2$ К), а затем при 5 К — в состояние с синусоидальным несоразмерным типом магнитной структуры. Экспериментальные измерения намагниченности, теплоемкости и электросопротивления позволили выявить наличие сильных аномалий вблизи указанных температур [9]. В соединении обнаружены большие величины магнитокалорического эффекта и магнетосопротивления; последнее меняет знак при переходе через T_N . В настоящей работе мы фокусируем внимание на изучении электронной структуры данного интерметаллида. С этой целью выполнены *ab initio* расчеты зонного спектра ErRhGe, а также проведены исследования оптических свойств в широком интервале длин волн. Результаты эксперимента обсуждаются с учетом рассчитанных плотностей электронных состояний.

2. Расчет электронной структуры

Интерметаллическое соединение ErRhGe обладает кристаллической структурой орторомбического TiNiSi-типа с пространственной группой симметрии $Pnma$. Его электронная структура рассчитывалась в пакете компьютерных программ QUANTUM EXPRESSO [10]. Использовался обменно-корреляционный потенциал в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) в версии PBE [11]. Волновые функции раскладывались по плоским волнам. Взаимодействия между ионами и валентными электронами

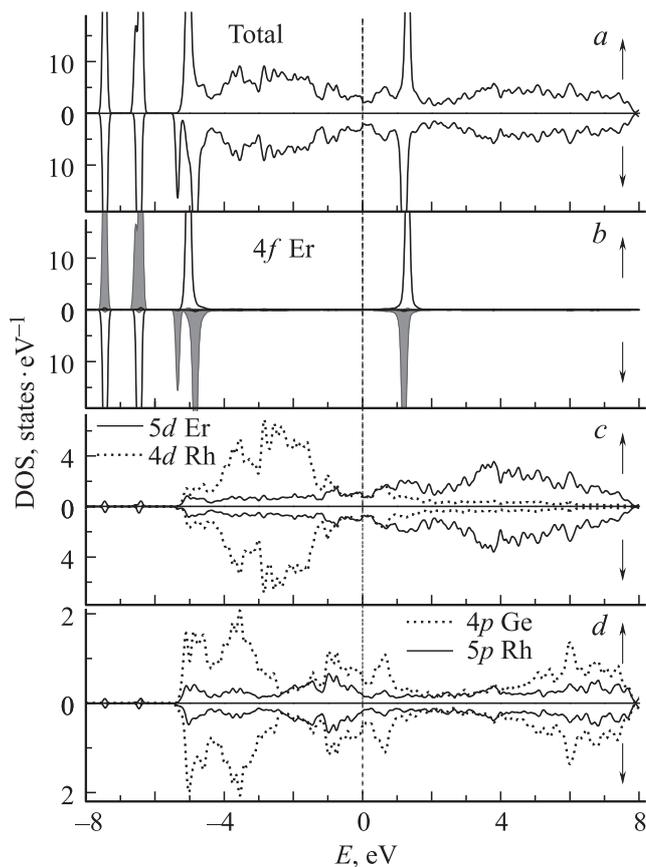


Рис. 1. Полные (a) и парциальные (b–d) плотности электронных состояний антиферромагнитного соединения ErRhGe. Сплошная линия и затемненные области на части b соответствуют атомам Er с противоположно направленными спиновыми моментами.

учитывались в рамках метода присоединенных плоских волн (PAW). В расчетах были использованы следующие PAW-потенциалы: Er.GGA-PBE-paw-v1.0.UPF [12], Rh.pbe-spn-kjraw-psl.0.2.3.UPF и Ge.pbe-kjraw.UPF, полученные из программы ATOMPAW [13]. Для достижения самоогласования в расчетах был выбран энергетический предел 60 Ry для плоских волн. Интегрирование в обратном пространстве производилось по сетке из $6 \times 6 \times 6$ k -точек. Учет сильных корреляций $4f$ -электронов Er осуществлялся в рамках метода LSDA + U [14]. Для этого были выбраны следующие величины параметров прямого кулоновского U и обменного хундовского J взаимодействий: $U = 4.9$ eV и $J = 0.7$ eV. Эти величины дают значение эффективного параметра $U_{\text{eff}} = 4.2$ eV, рекомендованного для $4f$ -состояний Er в работе [12]. Полученная величина спиновой поляризации $4f$ -электронов эрбия соответствует спиновому моменту $3\mu_B$ на редкоземельный ион, что согласуется с экспериментальной величиной магнитного момента, полученной с учетом орбитального вклада [9]. В расчетах, принимая во внимание магнитные измерения [9], мы моделировали АФМ-упорядочение магнитных моментов ионов Er в

рамках одной ячейки. Ионы других металлов в расчетах получились немагнитными.

На рис. 1, a представлена полная плотность электронных состояний соединения ErRhGe для двух спиновых проекций (\uparrow и \downarrow). На рис. 1, b–d приведены парциальные плотности для $4f$ - и $5d$ -электронов Er, $4d$ - и $5p$ -электронов Rh и $4p$ -электронов Ge. Другие плотности состояний на рисунке не приводятся ввиду их малых значений. Узкие интенсивные пики, расположенные в интервале на 4.5 – 7.5 eV ниже уровня Ферми E_F и вблизи значения 1.3 eV выше E_F (рис. 1, b), образованы заполненными и свободными $4f$ -состояниями эрбия соответственно. Два различных типа ионов эрбия, ответственные за АФМ-упорядочение магнитных моментов, дают пики при одинаковых энергиях, но в противоположных спиновых проекциях. Энергетический диапазон, разделяющий эти состояния, определяется величиной параметра U для $4f$ -оболочки Er. Парциальные плотности состояний для d - и p -электронов, расположенные по обе стороны от E_F (от -5 до 8 eV), ввиду отсутствия поляризации данных состояний в расчете имеют многопиковую структуру, практически идентичную по величине и форме в обеих спиновых подзонах.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Исследуемое поликристаллическое соединение ErRhGe выплавлено в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона из составных элементов, взятых в стехиометрических пропорциях. Слиток переплавлялся несколько раз, чтобы обеспечить равномерное перемешивание компонентов. Для достижения гомогенности образец подвергался отжигу при $\sim 800^\circ\text{C}$ в течение восьми суток. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре X-Pert PRO в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.54$ Å) при комнатной температуре. Методом полнопрофильного анализа Ритвелда установлено, что полученное соединение обладает однофазной орторомбической структурой типа TiNiSi . Параметры кристаллической решетки составляют $a = 6.79$ Å, $b = 4.24$ Å, $c = 7.49$ Å. Данные величины использовались при вычислении электронной структуры соединения.

Спектральные свойства ErRhGe исследовались при комнатной температуре в области длин волн $\lambda = 0.22$ – 15 μm ($E = 0.083$ – 5.64 eV). Образец имел зеркальную поверхность четырнадцатого класса, приготовленную с помощью механической полировки. Оптические постоянные соединения — показатели преломления и поглощения — измерены эллипсометрическим методом, основанным на определении отношения амплитуд и разности фаз отраженного света s - и p -поляризации. По значениям оптических постоянных рассчитаны компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ϵ и отражательная способность R . Энергетические зависимости действительной части

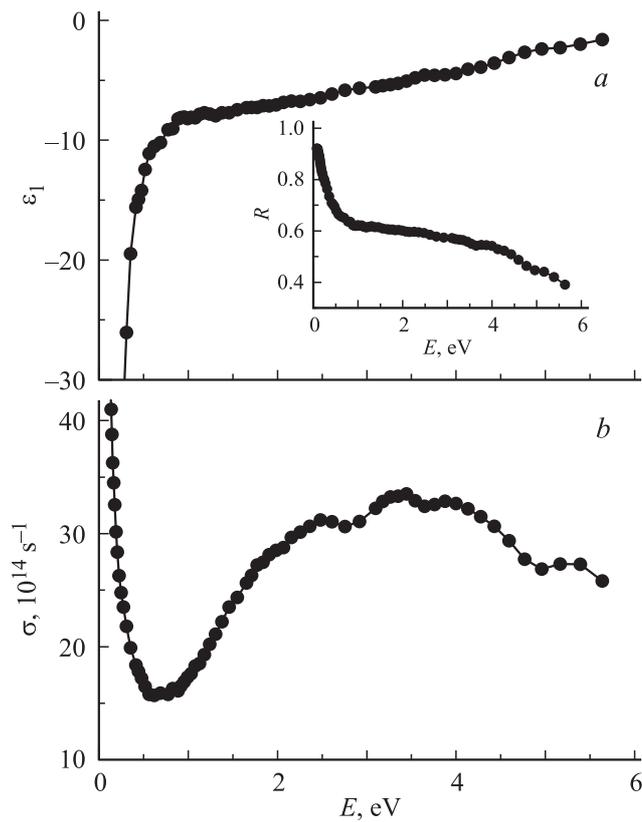


Рис. 2. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ_1 и отражательная способность R (на вставке) (а), а также оптическая проводимость σ (b) соединения ErRhGe.

диэлектрической проницаемости ϵ_1 и R представлены на рис. 2, а. Их поведение типично для материалов с металлическим типом проводимости: значения ϵ_1 отрицательны во всем интервале длин волн, а величина R с уменьшением частоты света стремится к единице. Через мнимую часть диэлектрической проницаемости ϵ_2 выражается оптическая проводимость $\sigma(\omega) = \epsilon_2 \omega / 4\pi$ (ω — циклическая частота света) — наиболее чувствительный спектральный параметр, характеризующий частотную зависимость и интенсивность оптического отклика среды (рис. 2, b). В структуре экспериментального спектра $\sigma(\omega)$ отчетливо проявляются два энергетических интервала, относящиеся к различным механизмам возбуждения электронов электромагнитной волной. В низкоэнергетической области ($E \lesssim 0.5$ eV) на кривой $\sigma(\omega)$ наблюдается монотонный спад, частотная зависимость которого ($\sigma \sim \omega^{-2}$) свидетельствует о доминировании внутризонного механизма. Трактовка оптических свойств в этом диапазоне спектра основана на линейном уравнении движения электронов проводимости в переменном поле электромагнитной волны и приводит к классическим соотношениям Друде, по которым можно определить характеристики электронов проводимости: релаксационную γ и плазменную ω_p частоты. Частота релаксации $\gamma = \epsilon_2 \omega / \epsilon_1$ аддитивно учитывает все виды рассеяния электронов при взаимодействии со световой

волной, а плазменная частота $\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m$ (N , e и m — концентрация, заряд и масса электрона) характеризует коллективные осцилляции валентных электронов. В инфракрасной области спектра выше $10 \mu\text{m}$ эти параметры не зависят от частоты света и принимают значения $\gamma = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\omega_p = 4.7 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

С ростом энергии фотонов вид частотной дисперсии оптической проводимости свидетельствует о том, что при $E \gtrsim 0.5$ eV определяющим является механизм квантовых электронных переходов. Низкоэнергетический спад сменяется широкой полосой межзонного поглощения, в структуре которой проявляется ряд максимумов и минимумов. Форма данной абсорбционной полосы, как правило, индивидуальна для каждого материала и зависит от строения его энергетического спектра. Характер

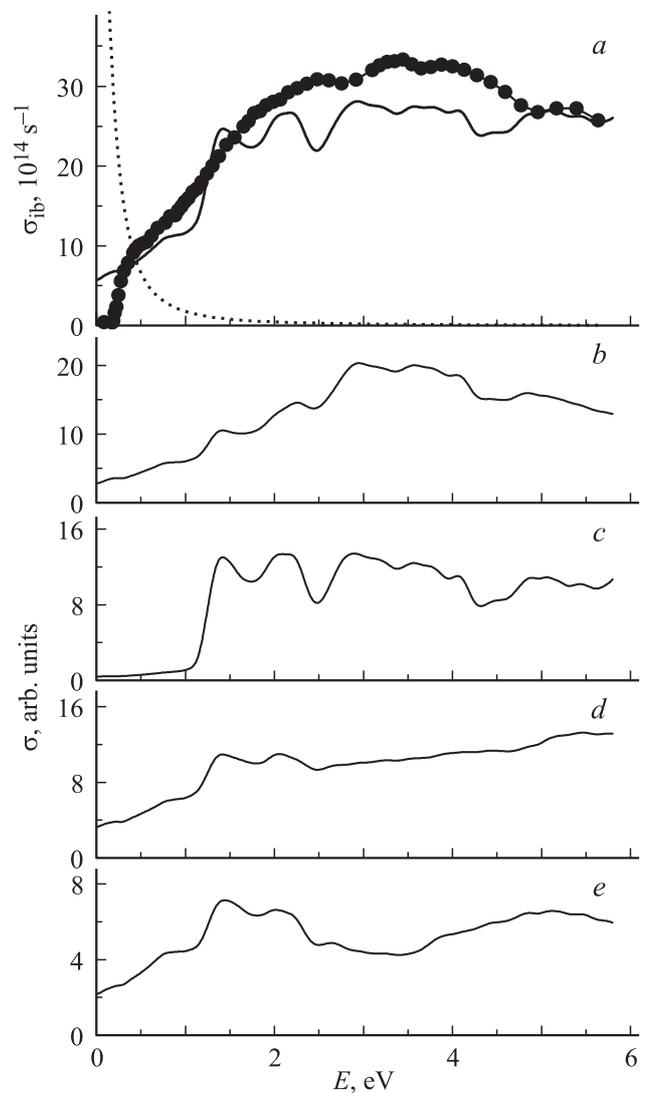


Рис. 3. Спектр межзонной оптической проводимости соединения ErRhGe (а): точки — эксперимент, сплошная кривая — расчет из полной плотности состояний, пунктир — друдевский вклад. b–e — рассчитанные парциальные вклады от межзонных переходов с участием Rh 4d-, Er 4f-, 5d- и Ge 4p-электронов соответственно.

поведения $\sigma(\omega)$ в этой области энергий определяется суперпозицией вкладов от квантовых переходов в двух спиновых подсистемах между электронными состояниями по обе стороны от E_F . Почти симметричный характер зависимостей $N(E)$ для обеих спин-поляризованных зон приводит к тому, что соответствующие вклады в оптическую проводимость сопоставимы по величине. Для объяснения природы формирования межзонного поглощения в ErRhGe представляет интерес сопоставить экспериментальный спектр оптической проводимости с соответствующей теоретической зависимостью, вычисленной из полной плотности электронных состояний $N(E)$. Такое сравнение представлено на рис. 3, где точками показана экспериментальная кривая межзонной проводимости $\sigma_{ib}(\omega)$, полученная вычитанием друдевского вклада из измеренной зависимости. Спектр теоретической межзонной проводимости $\sigma_{ib}(\omega)$ рассчитан по методу [15], в соответствии с которым оптическая проводимость в области межзонных переходов определяется свертками $N(E)$ ниже и выше E_F . Расчет носит качественный характер, так как выполнен при аппроксимации матричных элементов переходов постоянными значениями, а также при равной вероятности прямых и непрямых переходов, происходящих соответственно с сохранением и изменением квазиимпульса. Сравнение показывает, что, несмотря на отсутствие полной корреляции в деталях тонкой структуры, теоретическая зависимость $\sigma_{ib}(\omega)$ в целом воспроизводит энергетическое положение и протяженность наблюдаемой полосы поглощения. Экспериментальный спектр является более гладким, чему способствует наложение парциальных вкладов в оптическую проводимость от большого числа электронных переходов с разным временем жизни возбужденного состояния. К сглаживанию спектра, как правило, приводит также экспериментальный фактор, связанный с приготовлением отражающей поверхности.

На рис. 3, *b–e* представлены также результаты расчета наиболее значительных по величине парциальных вкладов в межзонное поглощение, связанных с конкретными электронными состояниями. Видно, что таковыми являются вклады в $\sigma_{ib}(\omega)$ от квантовых переходов с участием $4d$ -электронов Rh, а также $4f$ - и $5d$ -электронов Er. Данное обстоятельство указывает на определяющую роль электронов указанных типов в формировании оптического поглощения в области фундаментальной полосы. В соответствии с расчетом зонной структуры соединения ErRhGe (рис. 1) природа этой полосы объясняется главным образом электронными переходами с гибридных зон Er $5d$ -, Rh $4d$ - и Ge $4p$ -зон, расположенных в интервале на $0–5$ eV ниже E_F , в $4f$ -зону, локализованную вблизи 1 eV выше E_F . Отметим, что форма рассчитанной суммарной кривой межзонной проводимости качественно соответствует спектральным профилям парциальных вкладов от Rh $4d$ - и Er $4f$ -электронных состояний. При этом вклады от переходов с участием Er $5d$ - и Ge $4p$ -электронов характеризуются менее выраженной структурой.

4. Заключение

Выполнены исследования электронной структуры и оптических свойств интерметаллического соединения ErRhGe. В самосогласованных расчетах, проведенных методом LDSA + U с учетом сильных межэлектронных взаимодействий в $4f$ -оболочке Er, получены полные и парциальные плотности электронных состояний, определены основные параметры зонного спектра для различных типов электронов. Эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные, по которым рассчитаны диэлектрические функции, характеризующие оптический отклик материала. С учетом результатов расчета идентифицирована природа электронных состояний, формирующих спектр оптической проводимости в области квантовых электронных переходов. Установлено качественное соответствие экспериментальной и теоретической частотных зависимостей межзонной оптической проводимости.

Список литературы

- [1] S. Gupta, K.G. Suresh. *J. Alloys Compd.* **618**, 562 (2015).
- [2] W. Bažela, M. Hofmann, S. Baran, B. Penc, A. Szytuła, A. Zygmunt. *Acta Phys. Pol. A* **97**, 819 (2000).
- [3] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam, Y. Mudryk, D. Paudyal, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, jr. *J. Alloys Compd.* **613**, 280 (2014).
- [4] J. Gurgul, K. Łatka, A.W. Pacyna, S.C. Peter, R. Pöttgen. *Intermetallics* **46**, 56 (2014).
- [5] S. Gupta, K.G. Suresh. *J. Magn. Magn. Mater.* **391**, 151 (2015).
- [6] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam. *J. Alloys Compd.* **586**, 600 (2014).
- [7] W. Bažela, M. Hofmann, B. Penc, A. Szytuła. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 2233 (1998).
- [8] A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, I.A. Sviridov. *J. Alloys Compd.* **270**, L4 (1998).
- [9] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam, A.V. Lukoyanov. *J. Alloys Compd.* **640**, 56 (2015).
- [10] 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**, 395502 (2009).
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [12] M. Topsakal, R.M. Wentzcovitch. *Comput. Mater. Sci.* **95**, 263 (2014).
- [13] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews. *Comput. Phys. Commun.* **135**, 329 (2001).
- [14] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [15] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, I.A. Nekrasov. *Phys. Rev. B* **73**, 094410 (2006).