

02

Особенности спектров оптического поглощения интерметаллических соединений $GdFe_2$ и $LuFe_2$

© Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,
620990 Екатеринбург, Россия
e-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 29.11.2018 г.

В окончательной редакции 29.11.2018 г.

Принята к публикации 11.12.2018 г.

В спектральном интервале $0.22\text{--}17\ \mu\text{m}$ эллипсометрическим методом исследованы оптические свойства бинарных соединений $GdFe_2$ и $LuFe_2$, определен ряд спектральных и электронных характеристик. Экспериментальные зависимости оптической проводимости в области квантового поглощения света интерпретированы на основе ранее опубликованных расчетов плотностей электронных состояний.

DOI: 10.21883/OS.2019.04.47512.334-18

Введение

Среди обширного семейства интерметаллических сплавов, образованных на основе редкоземельных R и переходных 3d-металлов T, большое внимание уделяется исследованию бинарных изоструктурных соединений RT_2 . Данные материалы, обладающие кубической ГЦК решеткой типа $MgCu_2$ (фаза Лавеса C15, пространственная группа $Fd\bar{3}m$), сочетают в себе относительно простую кристаллическую структуру с уникальными с точки зрения практического использования магнитными свойствами: гигантской магнитострикцией, большими значениями магнитной анизотропии и магнетокалорического эффекта, высокой способностью к абсорбции водорода и т.д. [1–4]. Соединения $GdFe_2$ и $LuFe_2$, относящиеся к указанной группе и обладающие высокими температурами Кюри ($T_C = 790\ \text{K}$ в $GdFe_2$ и $T_C = 570\ \text{K}$ в $LuFe_2$), также проявляют большой набор интересных электронных и магнитных свойств, связанных с особенностями сосуществования и взаимодействия различных по своей природе d- и f-электронных подсистем. В частности, обнаружены аномалии в температурных зависимостях восприимчивости, теплоемкости, электросопротивления, магнитострикции и магнитосопротивления [5–10], а также высокие значения магнетооптических эффектов [10,11]. Установлено также, что легирование данных соединений другими переходными металлами приводит к резкому изменению величин обменных взаимодействий, вызывающих сдвиг температур магнитного упорядочения.

Для интерметаллидов $GdFe_2$ и $LuFe_2$ рядом авторов были выполнены вычисления электронной структуры [12–19], показавшие, что вблизи уровня Ферми происходит сильная гибридизация широких 3d-зон железа и 5d-зон редкоземельного металла, тогда как 4f-зоны Gd и Lu локализованы в узких областях энергий. На основе таких расчетов были интерпретированы результаты по исследованию фотоэмиссии и поглощения рент-

геновского излучения [20–22]. Следует отметить, что при реализации разнообразных вычислительных схем, а также различных подходов при описании внутренних 4f-состояний, полученные электронные спектры внешних оболочек каждого из этих сплавов, в целом, показали качественное сходство. Дополнительную информацию об особенностях энергетической структуры данных материалов могут представить данные по изучению их спектральных характеристик. С этой целью в настоящей работе проведены сравнительные исследования оптических свойств $GdFe_2$ и $LuFe_2$ в широком спектральном диапазоне, включающем УФ, видимую и ИК области. Экспериментальные результаты сравниваются с данными, полученными из первопринципных расчетов зонной структуры.

Эксперимент

Исследуемые образцы соединений $GdFe_2$ и $LuFe_2$ были приготовлены методом индукционной плавки стехиометрических пропорций металлов в атмосфере чистого аргона в соответствии со стандартной технологией [10,23]. Для достижения фазовой однородности полученные сплавы несколько раз переплавлялись и подвергались многочасовому вакуумному отжигу при $\sim 1000\ \text{K}$. Результаты рентгеновского дифракционного анализа, проведенные для обоих интерметаллидов, подтвердили однофазность кубических структур C15 с величинами параметров кристаллических решеток, близкими к полученным в работе [23]. Спектральные характеристики соединений исследованы при комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22\text{--}17\ \mu\text{m}$ (энергия $E = 0.073\text{--}5.64\ \text{eV}$). Ранее [11,24,25] изучение оптического поглощения на данных материалах проводилось в существенно более ограниченных областях энергий, почти не захватывающих инфракрасный диапазон. Для измерения оптических постоянных показателей прелом-

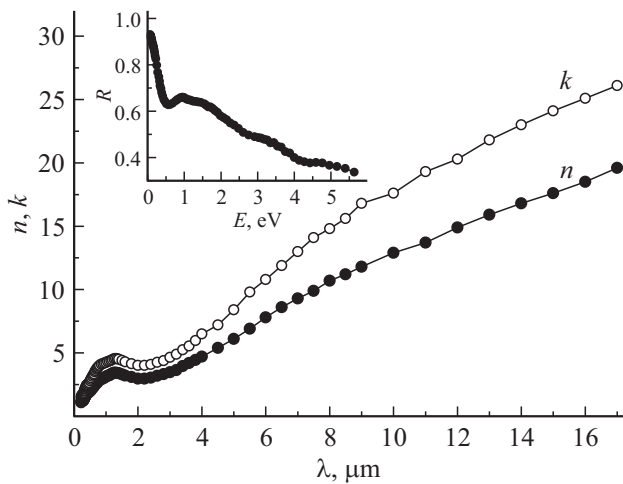


Рис. 1. Дисперсия оптических постоянных и отражательной способности соединения $GdFe_2$.

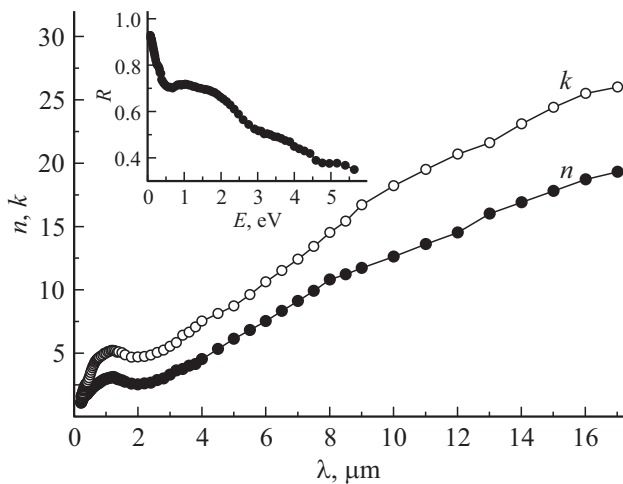


Рис. 2. Дисперсия оптических постоянных и отражательной способности соединения $LuFe_2$.

ления $n(\lambda)$ и коэффициентов поглощения $k(\lambda)$ был использован спектроэллипсометрический метод Битти с вращающимся анализатором, основанный на определении разности фаз и отношения амплитуд световых волн s - и p -поляризации, отраженных от плоскости образца. Погрешность в определении оптических постоянных не превышала 2–4%. Эксперименты выполнялись при углах падения света в интервале 70 – 80° и азимуте поляризатора 45° . Плоские зеркальные поверхности 14-го класса чистоты были приготовлены полированием на алмазных пастах. Глубина проникновения света $\delta = c/\omega k$ (c и ω — скорость и частота света) в исследуемых соединениях захватывает диапазон от нескольких десятков (УФ область) до нескольких сотен атомных слоев (ИК интервал), что позволяет трактовать оптические характеристики как объемные свойства вещества.

Результаты измерений зависимостей $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ представлены на рис. 1 и 2. Во всем представленном диа-

пазоне длин волн выполняется соотношение $k > n$, что характерно для материалов с металлическим типом проводимости. Дисперсия данных оптических параметров в области длин волн до $\sim 2 \mu\text{m}$ показывает наличие максимума, связанного с межзонным поглощением света, а их монотонный рост в инфракрасном интервале обусловлен проявлением механизма внутризонного ускорения электронов полем световой волны (друдевский вклад). По значениям n и k для обоих соединений рассчитаны отражательные способности R , частотные зависимости которых, представленные на вставках рис. 1 и 2, также довольно близки по форме. Обращает внимание, что с уменьшением частоты света на фоне немонотонностей, свидетельствующих о квантовом характере оптического поглощения, наблюдается рост R . В области больших длин волн при $\omega \rightarrow 0$ величина отражательной способности стремится к единице, что также является типичным для высокопроводящих сред.

Результаты и обсуждение

Для описания спектральных свойств твердых тел удобно использовать оптическую проводимость $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$, частотная дисперсия которой может быть рассчитана по измеренным величинам n и k . Данный параметр характеризует интенсивность и энергетическую зависимость оптического отклика среды, отражающей электромагнитную волну. Экспериментальные спектры $\sigma(\omega)$, полученные для соединений $GdFe_2$ и $LuFe_2$, представлены точками на рис. 3 и 4. В низкоэнергетическом интервале $\leq 0.5 \text{ eV}$ (ИК диапазон) резкое снижение проводимости определяется внутризонным механизмом поглощения света ($\sigma \sim \omega^{-2}$). В этой области энергий трактовка оптических свойств, основанная на линейном уравнении движения электрона в переменном электромагнитном поле [26], позволяет рассчитать такие характеристики электронов проводимости, как плазменные $\omega_p = [\omega^2(n^2 + k^2)/(k^2 - n^2)]^{1/2}$ и релаксационные $\gamma = 2nk\omega/(k^2 - n^2)$ частоты. Эти характеристики определяют соответственно частоту коллективных колебаний носителей тока и величину интегрального вклада всех типов рассеяния электронов при их фотовозбуждении. Численные значения каждого из этих параметров в исследуемых соединениях стабилизируются при $\lambda > 11 \mu\text{m}$ и составляют $\gamma = 3.9 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\omega_p = 6.5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ($GdFe_2$) и $\gamma = 3.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\omega_p = 6.8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ($GdLu_2$).

По мере роста энергии падающего излучения (видимая и УФ области спектра) в дисперсионных зависимостях $\sigma(\omega)$ наблюдается образование широкой абсорбционной полосы, связанной с квантовым характером взаимодействия световых волн с электронами. В спектрах оптической проводимости обоих интерметаллидов в интервалах энергий 1–2 и 3–4 eV располагаются интенсивные и близкие по форме полосы межзонного поглощения света, при этом максимум вблизи 5 eV

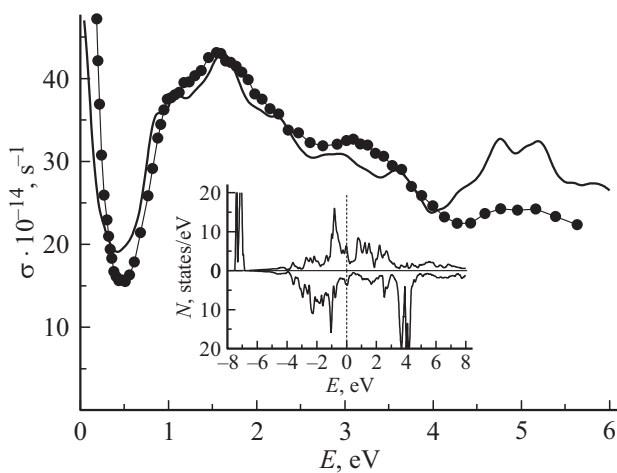


Рис. 3. Энергетическая зависимость экспериментальной (●) и рассчитанной (—) оптической проводимости соединения GdFe_2 . На вставке — плотность электронных состояний по данным [14].

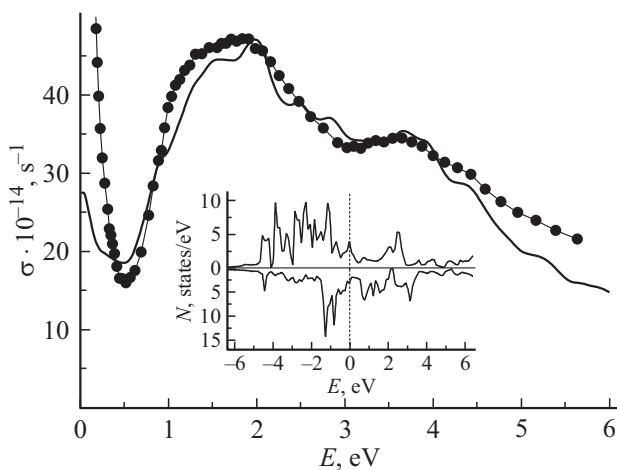


Рис. 4. Энергетическая зависимость экспериментальной (●) и рассчитанной (—) оптической проводимости соединения LuFe_2 . На вставке — плотность электронных состояний по данным [17].

проявляется только в GdFe_2 . Поскольку структура таких полос определяется реальным строением электронного спектра материала, то для объяснения природы их формирования представляет интерес сравнить экспериментальные зависимости $\sigma(\omega)$ обоих соединений в области интенсивных квантовых переходов с теоретическими кривыми, полученными из рассчитанных плотностей электронных состояний $N(E)$. Такое сопоставление, сделанное с учетом расчетов зонных структур в ферромагнитном состоянии, представлено на рис. 3 и 4. На вставках приведены результаты опубликованных ранее вычислений $N(E)$ для GdFe_2 [14] и LuFe_2 [17], которые показывают, что при энергиях $\sim -6 < E_F < 6$ eV в электронных состояниях обоих соединений доминируют $3d$ -зоны Fe и $5d$ -зоны редкоземельного металла, образу-

ющие при гибридизации в обоих спиновых направлениях многопиковые структуры. Узкие $4f$ -зоны гадолиния локализованы при 7 и 4 eV, соответственно ниже и выше E_F . В лютетии данные состояния полностью заполнены и расположены за пределами представленного диапазона энергий. Оптические проводимости соединений в области квантового поглощения света рассчитывалась по методу [27] через интегральные функции на основе сверток плотностей электронных состояний, находящихся по обе стороны от уровня Ферми. При этом учитывалась аддитивность парциальных вкладов от двух систем с различной спиновой поляризацией в межзонную составляющую $\sigma(\omega)$. Поскольку такой расчет носит качественный характер, так как выполнен в предположении равной вероятности всех типов электронных переходов, теоретические зависимости на рис. 3 и 4 представлены в относительных единицах.

Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей оптической проводимости GdFe_2 и LuFe_2 в области межзонного поглощения показывает, что при отсутствии корреляции в целом ряде деталей наблюдается довольно хорошее сходство в общей форме кривых. Так, в полном соответствии с экспериментом в расчетах, проведенных для обоих соединений, отчетливо проявились два основных максимума, а в GdFe_2 идентифицирована также высокоэнергетическая структура вблизи 5 eV. Обращает внимание, что рассчитанные кривые межзонных $\sigma(\omega)$ при $E < \sim 0.5$ eV предсказывают наличие довольно высокого низкоэнергетического вклада, величина которого растет с уменьшением энергии. Появление такого вклада, согласно вычислениям [14,17], связано с локализацией пиков парциальной плотности $3d$ -состояний Fe на уровне Ферми. В экспериментальных зависимостях $\sigma(\omega)$ данная особенность поглощения маскируется резким подъемом, связанным с друдевским поглощением света. Таким образом, проведенное сравнение показывает, что интенсивное межзонное поглощение света в исследуемых материалах имеет близкий по природе характер и связано преимущественно с квантовыми переходами между гибридизованными $3d$ -зонами Fe и $5d$ -зонами Gd(Lu), разделенными уровнем Ферми. Переходы $d \rightarrow f$ -типа с участием свободной $4f$ -зоны, расположенной при 4 eV выше E_F , возможны в GdFe_2 и ответственны за формирование максимума на высокоэнергетическом участке спектра при 5 eV. Именно наличие данного максимума является главной особенностью, определяющей различие структур наблюдаемых спектров оптической проводимости двух соединений. Отметим, что вклад от межзонного поглощения, связанного с s - и p -зонами, незначителен ввиду малости их парциальных плотностей состояний. В целом качественное сходство спектрального профиля экспериментальных и теоретических зависимостей межзонных $\sigma(\omega)$ для GdFe_2 и LuFe_2 свидетельствует о том, что опубликованные расчеты из первых принципов дают адекватное описание оптических свойств данных соединений.

Заключение

Выполнены исследования оптических свойств интерметаллических ферромагнитных соединений $GdFe_2$ и $LuFe_2$ в диапазоне длин волн 0.22–17 μm . Эллипсометрическим методом определены оптические постоянные, по значениям которых рассчитаны частотные зависимости отражательной способности и оптической проводимости. Природа оптического поглощения и главные структурные особенности спектров межзонной оптической проводимости интерпретированы на базе первопринципных расчетов электронной структуры данных материалов. Вычисленные дисперсионные зависимости $\sigma(\omega)$ в области полосы межзонного поглощения удовлетворительно воспроизводят форму экспериментальных кривых. Оптические постоянные, измеренные в инфракрасном диапазоне, позволяют определить плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № АААА-А18-118020190098-5) при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-52-45056).

Список литературы

- [1] *Engdahl G.* Handbook of Giant Magnetostrictive Materials, N.Y.: Academic Press, 2000. 386 p.
- [2] *Wang F.W., Zhang X.X., Hu F.X.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 9. P. 1360. doi 10.1063/1.1290389
- [3] *Gschneidner K.A., Jr., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. N 6. P. 1479. doi 10.1088/0034-4885/68/6/R04
- [4] *Nirmala R., Mudryk Ya., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 014407. doi 10.1103/PhysRevB.76.014407
- [5] *Wu R.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 8. P. 6217. doi 10.1063/1.370226
- [6] *Hellman F., Abarra E.N., Shapiro A.L., van Dover R.B.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. N 9. P. 5672. doi 10.1103/PhysRevB.58.5672
- [7] *Yamada H., Shimizu M.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1986. V. 16. P. 1039. doi 10.1088/0305-4608/16/8/017
- [8] *Vittoria C., Lubitz P., Ritz V.* // 1998. V. 49. N 9. P. 4908. doi 10.1063/1.325525
- [9] *Xiong D.K., Li D., Liu W., Zhang Z.D.* // Physica B: Cond. Matter. 2005. V. 369. P. 273. doi 10.1016/j.physb.2005.08.026
- [10] *Šima V., Grössinger R., Sechovsky V., Smetana Z., Sassik H.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1984. V. 14. P. 981. doi 10.1088/0305-4608/14/4/021
- [11] *Lee S.J., Lange R.J., Canfield P.C., Harmon B.N., Lynch D.W.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 14. P. 9669. doi 10.1103/PhysRevB.61.9669
- [12] *Rhee J.Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. N 19. P. 4307. doi 10.1088/0953-8984/10/19/018
- [13] *Tanaka H., Takayama S., Fujiwara T.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 12. P. 7390. doi 10.1103/PhysRevB.46.7390
- [14] *Saini S.M., Singh N., Nautiyal T., Auluck S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 176203. doi 10.1088/0953-8984/19/17/176203
- [15] *Elalfy G.M., Shabara R.M., Aly S.H., Yehia S.* // Comput. Condens. Matter. 2015. V. 5. P. 24. doi 10.1016/j.cocom.2015.10.001
- [16] *Zegaou B., Benkhetou N., Rached D., Reshak A.H., Benalia S.* // Comput. Mater. Sci. 2014. V. 87. P. 172. doi 10.1016/j.commatsci.2014.02.005
- [17] *Benayed K., Settouf A., Benkhetou N., Rached D., Abidri B.* // Physica B: Cond. Matter. 2018 (in press). doi 10.1016/j.physb.2018.03.024
- [18] *Zhang C., Zhang Z., Wang S., Li H., Dong J., Xing N., Guo Y., Li W.* // Sol. Stat. Commun. 2007. V. 142. P. 477. doi 10.1016/j.ssc.2007.03.017
- [19] *Burzo E., Chioncel L., Tetean R., Isnard O.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 026001. doi 10.1088/0953-8984/23/2/026001
- [20] *Harada I., Asakura K., Fujiwara A., Kotani A.* // J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 2004. V. 136. P. 125. doi 10.1016/j.elspec.2004.02.139
- [21] *Parlebas J.C., Asakura K., Fujiwara A., Harada I., Kotani A.* // Phys. Rep. 2006. V. 431. P. 1. doi 10.1016/j.physrep.2006.05.002
- [22] *Laguna-Marco M.A., Chaboy J., Piquer C.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 125132. doi 10.1103/PhysRevB.77.125132
- [23] *Barth S., Albert E., Heiduk G., Möslang A., Weidinger A., Recknagel E., Buschow K.H.J.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 1. P. 430. doi 10.1103/PhysRevB.33.430
- [24] *Кравец В.Г., Поперенко Л.В., Шайкевич И.А.* // Известия вузов. Физика. 1988. Т. 31. № 12. С. 64.
- [25] *Шарипов Ш.М., Мукимов К.М., Эрнazarова Л.А., Андреев А.В., Кудреватых Н.В.* // ФММ. 1990. Т. 69. № 2. С. 54.
- [26] *Соколов А.В.* Оптические свойства металлов. М.: ГИФМЛ, 1961. 464 с.
- [27] *Beattie J.R., Conn G.K.T.* // Phil. Mag. 1955. V. 46. P. 222. doi 10.1080/14786440208520565