

01,16

# Оптическая проводимость интерметаллических соединений $YSn_3$ и $GdSn_3$

© Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 15 января 2024 г.

В окончательной редакции 15 января 2024 г.

Принята к публикации 18 января 2024 г.

Методом эллипсометрии исследованы оптические свойства бинарных кубических соединений  $YSn_3$  и  $GdSn_3$ . В интервале энергий 0.083–5.64 eV определены частотные зависимости диэлектрических функций. Подробно анализируются особенности дисперсии оптической проводимости в интервалах внутри- и межзонного поглощения света. Природа квантового поглощения света в исследуемых материалах обсуждается на основе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических спектров оптической проводимости. Определены плазменные и релаксационные частоты электронов.

**Ключевые слова:** интерметаллические соединения, оптические свойства, диэлектрические функции, электронная структура.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57240.3

## 1. Введение

Интерес к бинарным соединениям  $RM_3$ , где  $R$  — Y, Sc, редкоземельный металл (РЗМ),  $M$  —  $p$ -металл, обусловлен разнообразием их физических свойств, ряд которых является перспективным для практического использования. В последние годы было синтезировано большое количество соединений указанной серии, изучены их электронные, магнитные, структурные и механические характеристики. В интерметаллидах  $RM_3$  с разными кристаллическими структурами обнаружено существование различных магнитных фаз, сверхпроводимости, флуктуации валентности, тяжелых фермионов, эффектов кристаллического поля, а также особенностей, характерных для Кондо-систем [1–8]. Природа этих свойств связана со своеобразием электронной структуры таких соединений, а именно, с особенностями локализации  $4f$ -состояний РЗМ и их взаимодействия с электронами проводимости. Для некоторых соединений данной серии были проведены расчеты зонных спектров, в которых определена природа электронных состояний вблизи уровня Ферми  $E_F$  и вычислены атомные магнитные моменты.

К подобным материалам относятся интерметаллиды  $YSn_3$  и  $GdSn_3$  с кубической гранцентрированной решеткой типа  $AuCu_3$ . Немагнитный  $YSn_3$  имеет наиболее высокую среди соединений данного класса температуру перехода в сверхпроводящее состояние. При изучении температурных зависимостей электросопротивления, магнитной восприимчивости и электронной теплоемкости соединения было установлено [9], что температура такого перехода находится вблизи 7 К. Экспериментальные исследования и теоретический анализ [10–13] показали, что  $YSn_3$  является сверхпроводником II-го рода

с нижним и верхним критическими полями, равными 90 Oe и 3000 Oe, а природа появления сверхпроводимости связана с сильным электрон-фононным взаимодействием. Следует также отметить теоретические работы, посвященные изучению электронных, магнитных, структурных, механических и тепловых свойств этого материала [14–18]. Первопринципные расчеты [19,20] показали, что его электронная структура обладает рядом необычных свойств с аномалиями, характерными для новых квантовых систем — топологических материалов, в которых скорости переноса заряда на поверхности и в объеме существенно различаются.

При исследованиях температурных зависимостей магнитной восприимчивости и электронной теплоемкости было установлено, что соединение  $GdSn_3$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 31$  К [21,22]. В работах [23,24] показано, что такой тип магнитного упорядочения возникает в результате косвенного обменного взаимодействия локализованных  $4f$ -электронов через  $s$ ,  $p$ -электроны проводимости. Расчеты электронного спектра  $GdSn_3$ , выполненные с учетом эффектов сильной корреляции  $f$ -электронов, определили особенности в структуре и локализации Gd  $4f$ ,  $5d$  и Sn  $5p$ ,  $5s$ -состояний в окрестности уровня Ферми  $E_F$  [25–29]. В данных работах также проведены вычисления фазовой стабильности, структурных, электронных, оптических, магнитных и механических свойств соединения.

Большинство прогнозируемых теоретическими расчетами физических характеристик обоих соединений, включая спектральные, нуждаются в экспериментальном подтверждении. В настоящей работе исследуются оптические свойства данных материалов и проводится

анализ их соответствия ранее проведенным расчетам электронных структур. Для этой цели используется метод оптической эллипсометрии, охватывающий широкий интервал длин волн, включающий ультрафиолетовый (УФ), видимый и инфракрасный (ИК) диапазоны. Экспериментальные спектры оптической проводимости соединений сопоставляются с соответствующими зависимостями, полученными из первопринципных расчетов плотностей электронных состояний.

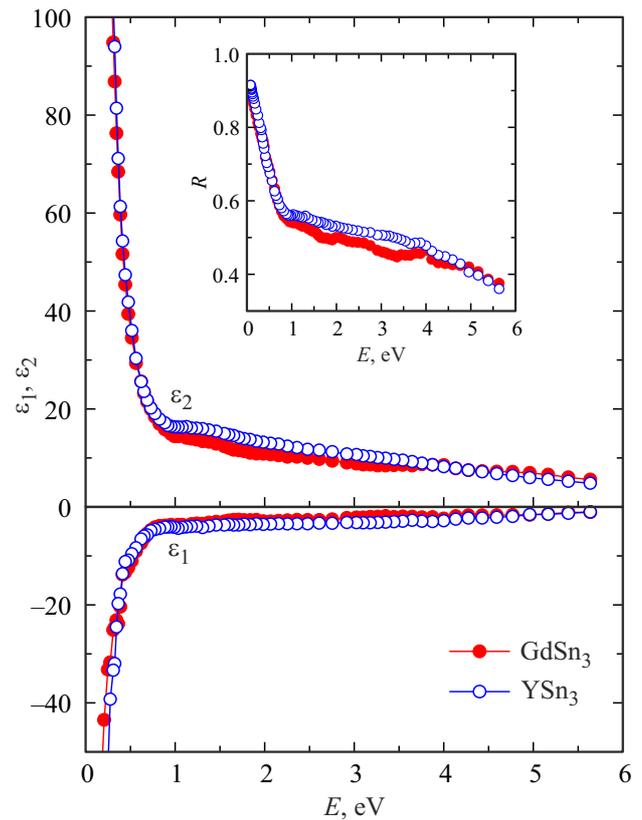
## 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы соединений были приготовлены по методу [22] дуговой плавкой в атмосфере аргона высокочистых Y, Gd и Sn (99.99%), взятых в стехиометрических пропорциях. Полученные слитки с целью гомогенизации отжигались при температуре  $\sim 650^\circ\text{C}$  в течение пяти дней. Рентгеновский анализ порошковых образцов показал, что оба сплава кристаллизуются в кубической структуре типа  $\text{AuCu}_3$  с параметрами решетки  $a = 4.66 \text{ \AA}$  ( $\text{YSn}_3$ ) и  $a = 4.68 \text{ \AA}$  ( $\text{GdSn}_3$ ), что близко к значениям, полученным в работах [9,22].

Спектральные свойства соединений исследовались методом оптической эллипсометрии с вращающимся анализатором, основанным на определении разности фаз и амплитуды световых волн  $s$ - и  $p$ -поляризаций, отраженных от зеркальной поверхности образца [30]. Данные величины, зависящие от частоты света, позволяют вычислить действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) - i\varepsilon_2(E)$  ( $E$  — энергия кванта света), характеризующие, соответственно, диэлектрические и проводящие свойства материала. По значениям  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  определены оптические параметры каждого соединения: отражательная способность  $R(E)$ , оптическая проводимость  $\sigma(E) = \varepsilon_2\omega/4\pi$  и функция характеристических потерь электронов  $\text{Im}(-1/\varepsilon) = \varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ . Измерения, выполненные при комнатной температуре, охватывают интервал длин волн  $\lambda = 0.22 - 15 \mu\text{m}$  ( $E = 0.083 - 5.64 \text{ eV}$ ). Зеркальные отражающие поверхности 14-го класса чистоты были приготовлены механическим полированием с использованием алмазных паст различной дисперсности. Погрешность в определении указанных характеристик составляет 2–4%.

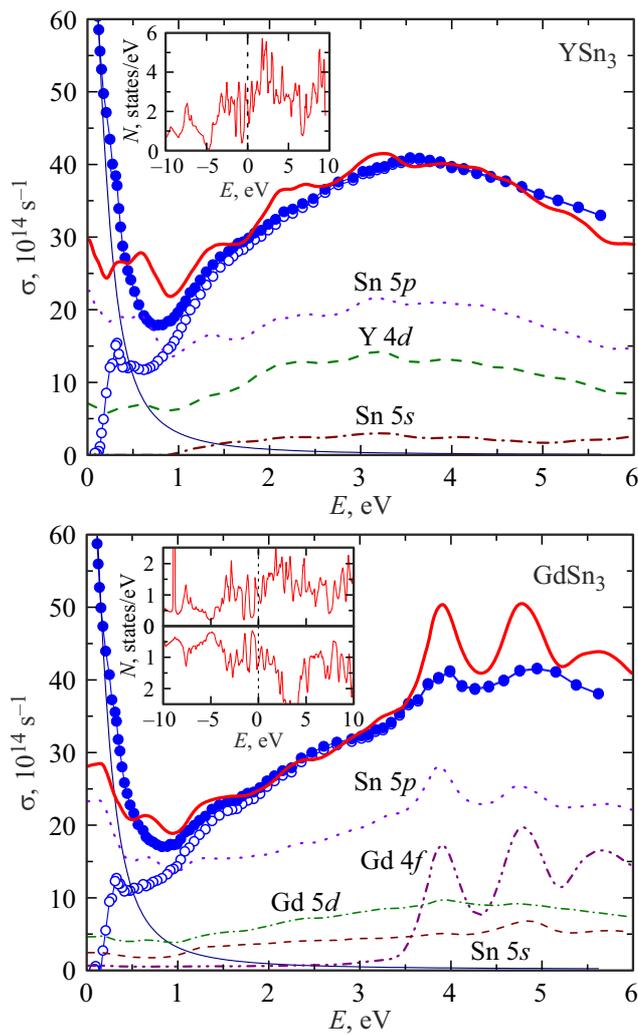
## 3. Результаты и обсуждение

Энергетические зависимости действительных  $\varepsilon_1$  и мнимых  $\varepsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости соединений представлены на рис. 1 (на вставке приведена отражательная способность  $R(E)$ ). Характер дисперсии данных параметров в обоих сплавах типичен для металлических материалов. На это указывает то, что при всех энергиях световых квантов выполняется соотношение  $\varepsilon_1 < 0$ , а в зависимостях  $\varepsilon_2(E)$  и  $R(E)$  в ИК диапазоне наблюдается резкий монотонный подъем, свойственный



**Рис. 1.** Действительная  $\varepsilon_1$  и мнимая  $\varepsilon_2$  части комплексной диэлектрической проницаемости и отражательная способность  $R$  соединений  $\text{YSn}_3$  и  $\text{GdSn}_3$ .

проявлению друдевского механизма поглощения света. Отражательная способность обоих соединений довольно высока, превышая значение 0.9 на низкочастотной границе интервала. На рис. 2 темными кружками представлены экспериментальные дисперсионные зависимости оптической проводимости  $\text{YSn}_3$  и  $\text{GdSn}_3$ . В отличие от статической проводимости данная характеристика зависит не только от плотности электронных состояний на уровне Ферми, но также от электронных плотностей во всем исследуемом интервале энергий. В низкоэнергетической области спектра (ИК диапазон) дисперсия  $\sigma(E)$  обоих соединений соответствует друдевской зависимости ( $\sigma \sim \omega^{-2}$ , где  $\omega$  — частота света), характерной для внутризонного механизма взаимодействия электронов с электромагнитным полем световой волны. В этом диапазоне энергий, где влияние межзонных переходов на оптические свойства минимально, из соотношений Друде были рассчитаны кинетические характеристики электронов проводимости — плазменные  $\omega_p$  и релаксационные  $\gamma$  частоты. Параметр  $\omega_p$  определяет частоту коллективных колебаний электронов, а  $\gamma$  — частоту электронных столкновений при учете всех типов рассеяния. Численные значения данных параметров, составляют  $\omega_p = 6.8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma = 4.7 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  ( $\text{YSn}_3$ ),  $\omega_p = 7.4 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma = 5.3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  ( $\text{GdSn}_3$ ). Получен-



**Рис. 2.** Экспериментальные энергетические зависимости оптической проводимости соединений  $YSn_3$  и  $GdSn_3$  (темные кружки). Экспериментальные межзонные (светлые кружки), рассчитанные межзонные (жирные сплошные линии) и друдевские (тонкие сплошные линии) вклады. Также представлены вклады межзонных переходов с участием различных электронных состояний. На вставках показаны полные плотности электронных состояний по данным [16] ( $YSn_3$ ) и [27] ( $GdSn_3$ ).

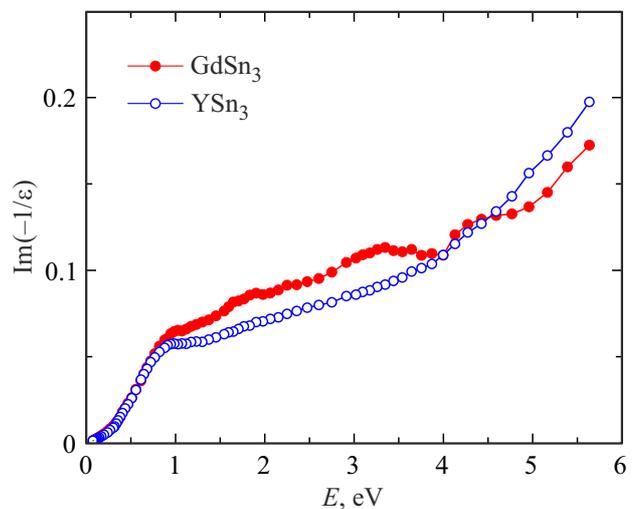
ные величины  $\omega_p$  и  $\gamma$  позволяют оценить величину друдевского вклада в оптическую проводимость  $\sigma_D = \omega_p^2 \gamma / 4\pi(\omega^2 + \gamma^2)$ . Такой вклад, рассчитанный для каждого соединения, показан на рис. 2 тонкой сплошной линией. Его величина уменьшается пропорционально квадрату частоты света и становится пренебрежимо малой при энергиях выше  $\sim 2.5$  eV. Из соотношения  $n = \omega_p^2 m / 4\pi e^2$  ( $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона) можно рассчитать значения эффективных концентраций свободных электронов, которые для обоих сплавов близки по величине:  $n = 1.05 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  ( $YSn_3$ ),  $n = 1.14 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  ( $GdSn_3$ ).

Диэлектрические проницаемости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , полученные в эксперименте, позволяют рассчитать функции объ-

емных характеристических потерь энергии электронов  $\text{Im}(-1/\epsilon)$ , максимум которой имеет место при  $\epsilon_1 \rightarrow 0$  и  $\epsilon_2 \ll 1$  [31]. Данная величина характеризует дискретные потери энергии электронов при возбуждении объемных плазменных колебаний. В нашем случае, как следует из рис. 3, зависимости  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  для обоих соединений показывают рост во всем диапазоне энергий, не выходя на максимальное значение.

С увеличением энергии фотонов (видимая и УФ области спектра) в зависимостях  $\sigma(E)$  наблюдается формирование широких полос поглощения, связанных с межзонными переходами электронов. Путем вычитания друдевской составляющей из экспериментальной зависимости можно выделить вклады межзонного поглощения в оптическую проводимость  $\sigma_{ib}(E) = \sigma(E) - \sigma_D(E)$ , которые обозначены на рис. 2 светлыми кружками. Хорошо видно, что форма полос поглощения индивидуальна для каждого соединения. Если для  $YSn_3$  полоса имеет бесструктурный куполообразный вид и характеризуется одним максимумом при энергии 3.5 eV, то в соответствующей зависимости для  $GdSn_3$  проявились два максимума при 4.0 и 4.9 eV, а центр тяжести данной полосы смещен в сторону высоких энергий. В обеих зависимостях  $\sigma_{ib}(E)$  проявился низкоэнергетический максимум, локализованный при энергии 0.3 eV. Рис. 2 показывает, что в довольно обширной области спектра примерно 0.2–2.5 eV внутри- и межполосные вклады в  $\sigma(E)$  сосуществуют.

Особенности экспериментальных зависимостей межзонных составляющих оптической проводимости можно качественно объяснить на основе расчетов их плотностей электронных состояний  $N(E)$ , представленных для  $YSn_3$  и  $GdSn_3$  в работах [16] и [27] (вставки на рис. 2). Вычисления показали, что в интервале энергий  $-10 < E_F < 10$  eV в структуре зависимости  $N(E)$  соединения  $YSn_3$  доминируют Sn 5p, Y 4d и Sn 5s



**Рис. 3.** Функции объемных характеристических потерь энергии электронов соединений  $YSn_3$  и  $GdSn_3$ .

состояния, парциальные плотности которых формируют ряд интенсивных максимумов по обе стороны от  $E_F$ . В свою очередь, в плотности состояний магнитоупорядоченного  $GdSn_3$ , которая является суперпозицией двух плотностей с различной ориентацией спина, в этом же диапазоне энергий преобладают  $Sn\ 5p$ ,  $Gd\ 5d$  и  $Sn\ 5s$  состояния. Узкие интенсивные пики, связанные с  $4f$  электронами, локализованы в спектре  $N(E) \downarrow$  вблизи  $4\text{ eV}$ , а в  $N(E) \uparrow$  при  $-9\text{ eV}$ . Представляет интерес сопоставить экспериментальные спектры  $\sigma_{ib}(E)$  с теоретическими зависимостями данной функции, рассчитанными из плотностей состояний обоих соединений. Вычисления межзонных оптических проводимостей проведены по аналогии с методом, ранее использованным в [32], на основе сверток полных  $N(E)$  ниже и выше уровня Ферми в предположении равной вероятности всех типов электронных переходов. Результаты таких расчетов, которые носят качественный характер, представлены на рис. 2 в произвольных единицах толстыми сплошными линиями. Как следует из рисунка, при  $E > \sim 1\text{ eV}$  для обоих соединений наблюдается довольно близкое соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей  $\sigma_{ib}(E)$ . Рассчитанные кривые, в целом воспроизводят форму эмпирических спектров и локализацию основных максимумов, хотя в ряде структурных деталей нет полного совпадения.

В соответствие с электронной структурой исследуемых соединений интенсивное оптическое поглощение формируется, главным образом, за счет электронных переходов между гибридованными  $Sn\ 5p$ ,  $5s$  и  $Y(Gd)\ 4d(5d)$  зонами, расположенными ниже и выше  $E_F$ . Несмотря на то, что их плотности состояний (вставки на рис. 2) демонстрируют наличие многочисленных максимумов, зависимости  $\sigma_{ib}(E)$ , вследствие суперпозиции большого числа переходов, имеют почти бесструктурный вид. Два максимума при  $4.0$  и  $4.9\text{ eV}$ , наблюдаемые в экспериментальной и теоретической зависимостях  $\sigma_{ib}(E)$  соединения  $GdSn_3$ , идентифицируются с переходами в  $4f \downarrow$  зону, локализованную выше уровня Ферми. Вклады от других электронных состояний незначительны ввиду малости их парциальных плотностей. На рис. 2 представлены наиболее значительные вклады в межзонную оптическую проводимость, связанные с различными электронными состояниями. Расчет этих вкладов проведен также по методу [32] с использованием данных об их парциальных плотностях, приведенных в [16,27]. При сопоставлении обращает внимание различный характер поведения рассчитанных и измеряемых зависимостей  $\sigma_{ib}(E)$  в длинноволновой (ИК) области. Если на экспериментальных кривых при  $E \rightarrow 0$  наблюдается спад, указывающий на резкое уменьшение вклада от низкоэнергетических межзонных переходов, то расчетные кривые, напротив, показывают существенный рост. Аномальное возрастание интенсивности такого поглощения, по нашему мнению, связано с аппроксимациями, допущенными при расчете. В частности, приближение постоянства матричных элементов переходов приводит к

некоторой погрешности, связанной с тем, что переходам в пределах одной зоны приписывается вероятность, отличная от нуля. В результате, рассчитанные значения  $\sigma_{ib}(E)$  при низких частотах оказываются завышенными. В целом, качественное сходство экспериментальных и теоретических спектров межзонной оптической проводимости  $YSn_3$  и  $GdSn_3$  свидетельствует о том, что опубликованные первопринципные расчеты электронной структуры дают адекватное описание их оптических свойств.

## 4. Заключение

Представлены результаты экспериментальных исследований оптических свойств бинарных интерметаллидов  $YSn_3$  и  $GdSn_3$  в области длин волн  $0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$ . Эллипсометрическим методом измерены компоненты комплексной диэлектрической проницаемости, оптические проводимости и функции характеристических энергетических потерь электронов. Определены плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости. Показано, что спектральные свойства соединений соответствуют материалам металлического типа. Энергетические зависимости оптической проводимости данных интерметаллидов в области межзонного поглощения света обсуждаются на основе ранее опубликованных расчетов их зонной структуры. Показано удовлетворительное соответствие экспериментальных спектров оптической проводимости со спектрами, вычисленными из плотностей электронных состояний.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема „Электрон“ № 122021000039-4).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] B. Liu, M. Kasaya, T. Kasuya. *J. de Phys.* **49**, 12, 369 (1988).
- [2] M. Kasaya, B. Liu, M. Sera, T. Kasuya, D. Endoh, T. Goto, T. Fujimura. *J. Magn. Mater.* **52**, 1–4, 289 (1985).
- [3] H. Usui, Y. Domi, S. Ohshima, H. Sakaguchi. *Electrochim. Acta* **246**, 280 (2017).
- [4] M.A. Dudek, N. Chawla. *Intermetallics*. **18**, 5, 1016 (2010).
- [5] H. Yamaoka, P. Thunström, I. Jarrige, K. Shimada, N. Tsujii, M. Arita, H. Iwasawa, H. Hayashi, J. Jiang, T. Habuchi, D. Hirayama, H. Namatame, M. Taniguchi, U. Murao, S. Hosoya, A. Tamaki, H. Kitazawa. *Phys. Rev. B* **85**, 11, 115120 (2012).
- [6] D. Billington, T.M. Llewellyn-Jones, G. Maroso, S.B. Dugdale. *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 8, 085007 (2013).
- [7] Z. Kletowski. *J. Rare Earths* **27**, 4, 688 (2009).

- [8] Z. Kletowski. *Solid State Commun.* **137**, 11, 634 (2006).
- [9] K. Kawashima, M. Maruyama, M. Fukuma, J. Akimitsu. *Phys. Rev. B* **82**, 9, 094517 (2010).
- [10] S.B. Dugdale. *Phys. Rev. B* **83**, 1, 012502 (2011).
- [11] R. Szcześniak, A.M. Duda, E.A. Drzazga, M.A. Sowińska. *Physica C* **506**, 115 (2014).
- [12] S. Singh, R. Kumar. *J. Supercond. Nov. Magn.* **32**, 1157 (2019).
- [13] R. Sharma, G. Ahmed, Y. Sharma. *Physica C* **540**, 1 (2017).
- [14] J.A. Abraham, G. Pagare, S.S. Chouhan, S.P. Sanyal. *Intermetallics*. **51**, 1 (2014).
- [15] A. Benidris, A. Zaoui, M. Belhadj, M. Djermouni. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 2215 (2015).
- [16] J.A. Abraham, G. Pagare, S.S. Chouhan, S.P. Sanyal. *J. Mater. Sci.* **50**, 542 (2015).
- [17] Kh. Dine, A. Zaoui, A. Benidris, M. Bejar, M. Ameri, A. Boukortt, B. Bouhafs. *J. Supercond. Nov. Magn.* **29**, 2195 (2016).
- [18] Y. Hedjar, S. Saib, A. Muñoz, P. Rodríguez-Herández, N. Bouarissa. *Phys. Status Solidi B* **258**, 10, 2100219 (2021).
- [19] S. Ram, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, S.B. Dugdale, N.E. Christensen. *Phys. Rev. B* **85**, 17, 174531 (2012).
- [20] X.-T. Tu, P.-F. Liu, B.-T. Wang. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 5, 054202 (2019).
- [21] T. Yuen, C.L. Lin, T. Mihalisin, N. Bykovetz. *J. Appl. Phys.* **70**, 10, 5995 (1991).
- [22] C.L. Lin, T. Yuen, T. Mihalisin. *Phys. Rev. B* **54**, 13, 9254 (1996).
- [23] G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev, K.H.J. Buschow, A. Czopnik. *J. Alloys Compd.* **226**, 1–2, 107 (1995).
- [24] A.E. Baranovskiy, G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev, A. Hackemer, M. Solyga, A. Czopnik. *Czech. J. Phys.* **54**, 351 (2004).
- [25] M. Shafiq, I. Ahmad, S.J. Asadabadi. *J. Appl. Phys.* **116**, 10, 103905 (2014).
- [26] J. Deniszczyk, A. Bajorek, G. Chełkowska, E. Zipper. *Acta Phys. Pol. A* **127**, 2, 427 (2015).
- [27] J.A. Abraham, G. Pagare, S.P. Sanyal. *Indian J. Mater. Sci.* **2015**, 296095 (2015).
- [28] G. Pagare, J.A. Abraham, S.P. Sanyal. *Indian J. Phys.* **90**, 1, 57 (2016).
- [29] M. Adnane, L. Djoudi, M. Merabet, M. Boucharef, F. Dahmane, S. Benalia, M. Mokhtari, D. Rached. *Condens. Matter Phys.* **23**, 3, 33705 (2020).
- [30] H. Fujiwara. *Spectroscopic ellipsometry. Principles and Applications*. JohnWiley Sons, N.Y. (2007). 392 p.
- [31] M. Fox. *Optical Properties of Metals*. Oxford University Press. USA (2001), 324 p.
- [32] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, I.A. Nekrasov. *Phys. Rev. B* **73**, 9, 094410 (2006).

Редактор К.В. Емцев