

09

Оптическая спектроскопия и электронная структура соединений $GdCu_x$ ($x = 1, 2, 5$)

© Ю.В. Князев¹, Н.И. Коуров¹, А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.И. Кузьмин¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия
E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 4 мая 2012 г.)

Оптические свойства соединений $GdCu$, $GdCu_2$ и $GdCu_5$ с различными кристаллическими решетками исследованы эллипсометрическим методом в спектральном интервале $0.22-16 \mu m$. Проведены теоретические расчеты электронной структуры данных интерметаллидов в приближении локальной электронной плотности с поправкой на сильные электронные корреляции в $4f$ -оболочке ионов гадолиния. На основе результатов расчета предложена интерпретация экспериментальных спектров межзонной оптической проводимости. Определены плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 10-02-00546а, МК-3376.2011.2, АВИЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“.

1. Введение

В бинарных сплавах системы $Gd-Cu$ образуются упорядоченные фазы ($GdCu$, $GdCu_2$, $GdCu_5$) с различной кристаллической структурой и разнообразными магнитными и электрическими свойствами, представляющими интерес для исследования. Интерметаллическое соединение $GdCu$ в зависимости от условий термообработки может быть упорядочено в объемно центрированной решетке типа $CsCl$ или орторомбической решетке типа FeB [1], а $GdCu_2$ и $GdCu_5$ обладают соответственно орторомбической [2] и гексагональной (типа $CaCu_5$) [3] структурами. При температурах ниже точки Нееля T_N данные сплавы приобретают коллинеарное антиферромагнитное упорядочение, при котором магнитные моменты почти полностью определяются атомами Gd . Согласно [4], точки Нееля в этих системах имеют следующие значения: $T_N = 142$ К ($GdCu$), 48 К ($GdCu_2$) и 10 К ($GdCu_5$). Ряд исследований указывает на прямое влияние некоторых особенностей электронного спектра $E(\mathbf{k})$ данных интерметаллидов на их магнитные и структурные параметры. Так, например, стабилизация кубической структуры типа $CsCl$ и антиферромагнитного состояния в $GdCu$, согласно [5], обеспечивается низкой плотностью электронных состояний на уровне Ферми E_F . В кинетических свойствах указанных систем наблюдаются аномалии, которые также связываются с характером распределения электронной плотности вблизи E_F и особенностями рассеяния электронов проводимости [2,6–8]. Однако подход к объяснению физических характеристик интерметаллидов семейства $GdCu_x$ с точки зрения исследования параметров зонной структуры пока не получил должного развития. К настоящему времени расчет электронной структуры, реализованный

методом LMTO, осуществлен только для соединения $GdCu$ [8,9].

Известно, что достоверные сведения об особенностях $E(\mathbf{k})$ металлов и сплавов могут быть получены из спектроскопических исследований. В этом контексте следует отметить работы [9–12], в которых методами рентгеновской и УФ-фотоэмиссии изучались особенности локализации $Cu 3d$ - и $Gd 4f$ -состояний в заполненной части валентной зоны соединений $GdCu_x$ ($x = 1, 2, 5$). Было установлено, что с ростом значения x ширина и положение $3d$ -энергетических полос, расположенных ближе к уровню Ферми, существенно трансформируются (в отличие от слабого изменения параметров $4f$ -зоны). Оптические исследования, в которых особенности строения энергетических зон отражаются в дисперсионных зависимостях измеряемых спектральных характеристик, способствуют получению более четкого представления о зонной структуре таких соединений.

В настоящей работе проведено комплексное экспериментально-теоретическое исследование спектральных и электронных характеристик соединений $GdCu$, $GdCu_2$ и $GdCu_5$. Приводятся результаты оптических исследований в широкой области длин волн. Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных произведена на основе зонных расчетов электронной структуры данных систем.

2. Электронная структура

Самосогласованные расчеты электронной структуры для соединений $Gd-Cu$ были выполнены в приближении локальной электронной спиновой плотности с учетом сильных электрон-электронных взаимодействий между электронами $4f$ -оболочки Gd (метод

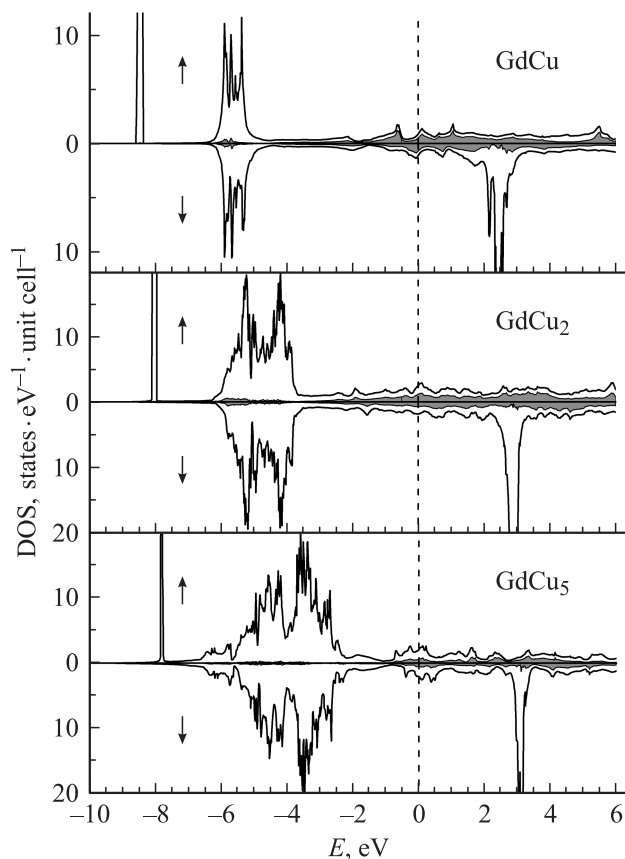


Рис. 1. Полная плотность электронных состояний соединений GdCu, GdCu₂ и GdCu₅. Затемненные участки представляют вклад 5*d*-состояний гадолиния.

LSDA + U [13]). Расчеты выполнены в пакете программ TB-LMTO ASA [14] на основе метода линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер. Для всех соединений была использована сетка k -точек в обратном пространстве с полным числом точек $12 \times 12 \times 12 = 1728$. Для ионов гадолиния рассматривалась следующая электронная конфигурация: $6s$, $6p$, $5d$ и $4f$, для ионов меди — $4s$, $4p$ и $3d$. Атомный радиус Gd составляет 3.7 а.е., атомов меди — 2.7 а.е. Параметры прямого и обменного кулоновских взаимодействий для $4f$ -оболочки Gd составили $U = 6.7$ eV и $J = 0.7$ eV, как и в соединении GdNi₅ [15]. Соединение GdCu было рассчитано в структуре типа CsCl с постоянной решетки 3.502 Å. Интерметаллид GdCu₂, кристаллизующийся в орторомбической структуре, содержит две формульные единицы на элементарную ячейку. Параметры его кристаллической структуры следующие: $a = 4.305$ Å, $b = 6.848$ Å, $c = 7.306$ Å. Соединение GdCu₅ обладает гексагональной структурой типа CaCu₅ с одной формульной единицей на ячейку. Параметры решетки составляют $a = 5.018$ Å и $c = 4.117$ Å. Ионы Gd занимают кристаллографическую позицию 1*a*, а ионы Cu — позиции 2*c* и 3*g*.

На рис. 1 представлены полные плотности электронных состояний $N(E)$ для соединений GdCu, GdCu₂ и GdCu₅, рассчитанные для направлений спина вверх (↑) и вниз (↓). Во всех $N(E)$ мощные узкие максимумы в системе со спином вверх при энергиях ~ 8 eV ниже E_F формируются заполненными $4f_{\uparrow}$ -состояниями Gd. Интенсивные структуры, соответствующие свободным $4f_{\downarrow}$ -состояниям, расположены в пределах 2–3.5 eV выше E_F . Заполненные $3d$ -состояния Cu образуют в рассмотренных соединениях довольно протяженные зоны, параметры которых во всех случаях являются практически идентичными для двух спиновых направлений. Ширина этих зон, не подверженных обменному расщеплению, значительно увеличивается с ростом содержания меди в сплаве, при этом локализация их центра тяжести смещается в сторону уровня Ферми. На рисунке показаны также парциальные плотности состояний для $5d$ -электронов Gd (затемненные участки), которые формируют протяженные энергетические зоны малой интенсивности. В целом вид плотностей $4f$ - и $5d$ -состояний атомов Gd слабо зависит от состава сплава GdCu _{x} , тогда как ширина и профиль $3d$ -зоны Cu подвержены существенным изменениям. Магнитные моменты ионов гадолиния и меди, полученные в результате LSDA-расчетов, представлены в таблице.

Следует отметить, что полученные в LSDA-вычислениях полные электронные плотности состояний находятся в хорошем согласии с фотоэмиссионными спектрами данных соединений [9–12], характеризующими их зонную структуру при энергиях ниже E_F . Основные особенности экспериментальных кривых присутствуют в рассчитанных зависимостях $N(E)$: во всех соединениях GdCu _{x} ($x = 1, 2, 5$) заполненная часть $4f$ -зоны гадолиния в $N(E)$ локализована вблизи -8 eV. В расчете отражена тенденция сдвига протяженной $3d$ -зоны меди в сторону E_F с увеличением x . Кроме того, с экспериментальными фотоэмиссионными данными согласуется рассчитанная структура плотности состояний этой полосы, состоящей из двух широких максимумов в соединениях с $x = 2$ и 5 и одного максимума в случае $x = 1$.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследуемые поликристаллические соединения были выплавлены в дуговой печи на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере аргона. Затем они гомогенизировались при температуре 1200 K в течение 6 h. Параметры кристаллических решеток определены рентгеноструктурным методом и близки к значениям, полученным в работах [1,3,16].

Спектральные свойства соединений GdCu, GdCu₂ и GdCu₅ изучены при комнатной температуре в области длин волн 0.22–16 μm (0.078–5.64 eV). Оптические постоянные — показатель преломления $n(\omega)$ и коэффициент поглощения $k(\omega)$ (ω — частота световой

Величины магнитных моментов ионов Gd и Cu, плазменные и релаксационные частоты, удельное электросопротивление интерметаллидов $GdCu$, $GdCu_2$ и $GdCu_5$

Соединение	M_{Gd}, μ_B	M_{Cu}, μ_B	$\gamma \cdot 10^{-14}, s^{-1}$	$\omega_p^2 \cdot 10^{-30}, s^{-2}$	$\rho, \mu\Omega \cdot cm$
GdCu	7.19	0.02	0.9	31	41
GdCu ₂	7.29	0.04	1.3	33	149
GdCu ₅	7.34	0.06	1.1	34	71

волны) — измерены эллипсометрическим методом с вращающимся анализатором с одним и двумя (в инфракрасной области) отражениями от плоскости образца с погрешностью 2–4%. Зеркальные поверхности образцов 14 класса чистоты были приготовлены механическим полированием на мелкодисперсных алмазных пастах. По значениям $n(\omega)$ и $k(\omega)$ рассчитана оптическая проводимость $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ — наиболее чувствительный спектральный параметр, характеризующий частотную зависимость и интенсивность оптического отклика отражающей среды.

На рис. 2 представлены спектры частотных зависимостей оптической проводимости исследуемых соединений $GdCu_x$ ($x = 1, 2, 5$). В низкоэнергетической области ($E \lesssim 1$ eV) поведение $\sigma(E)$ определяется резким ростом, типичным для друдевского механизма взаимодействия электронов с электромагнитной волной ($\sigma \sim \omega^{-2}$). С ростом частоты света характер дисперсии оптической проводимости свидетельствует о преобладающей роли межзонных электронных переходов. Во всех соединениях при $E > 2.5$ eV наблюдается появление широкой полосы поглощения с элементами тонкой структуры. Низкоэнергетический порог данной полосы с увеличением значения x в сплаве смещается в сторону более высоких частот. В эквиатомном сплаве GdCu в локальной области энергий ниже 1 eV обнаружен слабый по интенсивности абсорбционный максимум, отсутствующий в других соединениях.

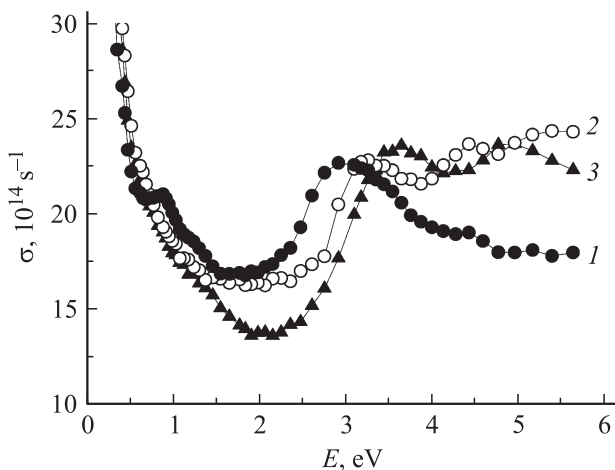


Рис. 2. Дисперсия оптической проводимости соединений $GdCu$ (1), $GdCu_2$ (2) и $GdCu_5$ (3).

Различия, наблюдаемые в дисперсионных зависимостях $\sigma(E)$ исследуемых соединений в области квантового поглощения света, обусловлены модификацией их зонной структуры при изменении содержания меди. Поэтому представляет интерес сопоставить экспериментальные межзонные (interbands) оптические проводимости $\sigma_{ib}(E)$ с рассчитанными из плотностей электронных состояний (рис. 1). Зависимости $\sigma_{ib}(E)$ для всех соединений получены вычитанием внутризонных друдевских вкладов из экспериментальных кривых $\sigma(E)$ (рис. 3). На рисунке в произвольных единицах приведены также межзонные оптические проводимости, вычисленные по соответствующим дисперсионным зависимостям $N(E)$. При этом общая картина межзонного поглощения, проявляющаяся в оптических свойствах, представляет суперпозицию структур от энергетических зон с противоположно направленными спинами. Для расчета использовалась модель [17], согласно которой теоретическая кривая оптической проводимости $\sigma_{theor}(E)$ представляется в виде суммы всех межзонных переходов в данном соединении. При расчете учитывались дипольные правила отбора по главному квантовому числу. Данный подход ранее успешно применялся для расчета спектральных свойств ряда интерметаллидов семейства R_2Fe_{17} (R — редкоземельный металл) [18,19].

Все парные свертки были просуммированы в соответствии с количеством ионов различных типов в элементарной ячейке. Оказалось, что наиболее существенный вклад в конечную величину $\sigma_{theor}(E)$ вносят межзонные переходы между $f-d$ -состояниями ионов Gd и $p-d$ -состояниями ионов Cu. Переходы $5d-4f$ -типа в системе зон со спином вниз формируют в рассчитанной оптической проводимости всех соединений широкую асимметричную полосу с резким низкоэнергетическим склоном. При этом переходы $3d-4p$ на ионах меди в обеих спиновых системах вносят существенный по интенсивности вклад только в $GdCu_2$ и $GdCu_5$ (соответственно выше энергий 3.8 и 2.6 eV). Вклад от переходов между p - и d -состояниями ионов Gd, как следует из рисунка, является практически монотонным во всем исследуемом интервале, за исключением низкоэнергетического участка $E < 0.5$ eV.

Сравнение показывает, что суперпозиция всех указанных сверток плотностей состояний в целом воспроизводит основные особенности экспериментальной кривой межзонной оптической проводимости. При этом следует отметить, что, поскольку в расчете не учитывались

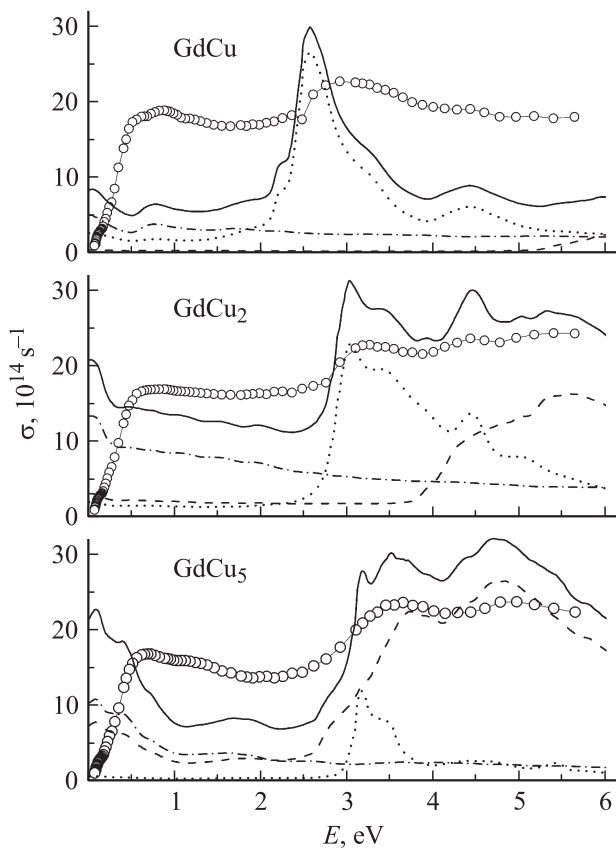


Рис. 3. Спектры межзонной оптической проводимости соединений GdCu , GdCu_2 и GdCu_5 . Кружки — эксперимент, сплошная кривая — расчет (в произвольных единицах). Штриховая, пунктирная и штрихпунктирная кривые — парциальные вклады переходов $\text{Cu } d-p$, $\text{Gd } f-d$ и $\text{Gd } d-p$ соответственно.

матричные элементы межзонных переходов и время жизни возбужденного состояния, подобное сравнение носит качественный характер и в деталях тонкой структуры расчетных и экспериментальных кривых $\sigma(E)$ нет полной корреляции. В частности, ширина максимумов и соотношение их интенсивностей на этих зависимостях существенно различаются. Кроме того, в рамках такого расчета, значения $\sigma_{\text{theor}}(E)$ при низких частотах оказываются несколько завышенными по сравнению с экспериментом.

В низкоэнергетической (друдевской) области спектра, где влияние межзонного поглощения на диэлектрические функции минимально, параметры, определяющие дисперсию оптической проводимости, связаны с микрохарактеристиками носителей тока. В этом интервале длин волн ($10-16 \mu\text{m}$) с помощью соотношений Друде были определены значения плазменных ω_p и релаксационных γ частот электронов проводимости. Численные величины этих параметров, а также статического электросопротивления $\rho_{293\text{K}}$, для всех соединений представлены в таблице. Как известно [20], величина квадрата плазменной частоты ω_p^2 в одноэлектронном приближении при произвольном законе дисперсии $E(\mathbf{k})$

пропорциональна плотности электронных состояний на уровне Ферми. Для семейства сплавов GdCu_x изменение величины ω_p^2 с ростом x довольно слабое, хотя наблюдается некоторое увеличение данного параметра. Такая тенденция в целом коррелирует с результатами расчетов зонной структуры исследуемых соединений (рис. 1), где полученные значения плотностей электронных состояний на уровне Ферми близки по величине. Измерения низкотемпературной теплоемкости рассматриваемых сплавов также показывают рост плотности электронных состояний вблизи E_F при увеличении концентрации меди [4]. Частота релаксации γ аддитивно учитывает все виды рассеяния электронов при их возбуждении электромагнитной волной. Наиболее высокое значение данного параметра получено для GdCu_2 , что соответствует тому, что его удельное электросопротивление также превышает соответствующие значения $\rho_{293\text{K}}$ для других исследуемых соединений.

4. Заключение

Исследованы электронная структура и оптические свойства интерметаллических соединений GdCu , GdCu_2 и GdCu_5 . На основе $\text{LSDA} + U$ -расчетов зонной структуры предложена интерпретация частотных зависимостей межзонной оптической проводимости данных сплавов. Качественно характер дисперсии $\sigma_{\text{ib}}(E)$ объясняется в рамках расчета плотностей электронных состояний. Показано, что основные особенности спектров межзонного поглощения исследуемых соединений обусловлены квантовыми переходами электронов между d - и p -зонами Cu в обеих спиновых системах, а также между d - и f -зонами Gd в системе полос со спином вниз. По оптическим данным определены плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости.

Список литературы

- [1] J.A. Blanco, J.I. Espeso, J. Garcia Soldevilla, J.C. Gómez Sal, M.R. Ibarra, C. Marquina, H.E. Fischer. *Phys. Rev. B* **59**, 512 (1999).
- [2] A.Koyanagi, Y. Yoshida, Y. Kimura, R. Settai, K. Sugiyama, Y. Ōnuki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2510 (1998).
- [3] L.D. Tung, K.H.J. Buschow, J.J.M. Franse, P.E. Brommer, H.G.M. Duijn, E. Bruck, N.P. Thuy. *J. Alloys Compd.* **269**, 17 (1998).
- [4] С.М. Подгорных, Н.И. Коуров. *Изв. РАН. Сер. физ.* **71**, 1114 (2007).
- [5] A.V. Postnikov, V.P. Antropov, O. Jepsen. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 2475 (1992).
- [6] Н.И. Коуров, Ю.Н. Цювкин. *ФММ* **75**, 6, 62 (1993).
- [7] M. Bouvier, P. Lethuillier, D. Schmitt. *Phys. Rev. B* **43**, 13 137 (1991).
- [8] A. Bajorek, G. Chelkowska, B. Andrzejewski. *J. Alloys Comp.* **509**, 578 (2011).
- [9] J. Lachnitt, H. Ufer, I. Karla, M. Neumann, J. Braun, G. Borstel. *Surf. Sci.* **377-379**, 238 (1997).
- [10] J. Szade, M. Neumann. *J. Alloys Comp.* **236**, 132 (1996).

- [11] J. Szade, I. Karla, D. Gravel, M. Neumann. *J. Alloys Comp.* **286**, 153 (1999).
- [12] J. Szade, G. Skorek, M. Neumann, B. Schneider, F. Fangmeyer, M. Matteucci, G. Paolucci, A. Goldoni. *Surf. Sci.* **497**, 29 (2002).
- [13] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [14] O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [15] Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин, А.В. Лукоянов, И.А. Некрасов. *ФММ* **107**, 2, 185 (2009).
- [16] F.N. Gyga, A. Schenck, Y. Onuki. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 2421 (2004).
- [17] C.N. Berglund, W.E. Spicer. *Phys. Rev.* **136**, A1030 (1964).
- [18] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, I.A. Nekrasov. *Phys. Rev. B* **73**, 094410 (2006).
- [19] Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin, A.V. Lukoyanov, I.A. Nekrasov. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 116215 (2007).
- [20] М.И. Каганов, В.В. Слезов. *ЖЭТФ* **32**, 1496 (1957).