

МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ YCo_3 , Y_2Co_7 , LaCo_5 НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

A. B. Lukoyanov^{a,b}, Ю. В. Князев^a, Ю. И. Кузьмин^a,
Д. С. Незнахин^b, М. И. Барташевич^b*

^a Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 марта 2020 г.,
после переработки 19 марта 2020 г.
Принята к публикации 10 апреля 2020 г.

Представлены результаты исследований магнитных свойств и электронной структуры, полученные путем самосогласованных спин-поляризованных расчетов *ab initio*, а также экспериментально определенных оптических свойств интерметаллических соединений кобальта YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 . Оптические характеристики измерены эллипсометрическим методом в широком спектральном интервале. Природа квантового поглощения света в исследуемых материалах обсуждается на основе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических спектров межзонной оптической проводимости. Анализ кристаллической структуры и полученных магнитных, электронных и оптических характеристик позволил выявить особенности изменения физических свойств, возникающих при увеличении содержания кобальта в составах интерметаллидов.

DOI: 10.31857/S0044451020100119

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение свойств бинарных интерметаллических соединений семейства R–Co (R — редкоземельный металл или Y) представляет большой интерес как с точки зрения фундаментальных исследований проблем магнетизма, так и их широкого практического применения. Особенности физических свойств данных материалов связаны с двойственной природой электронных состояний — сосуществованием и взаимодействием подсистем с локализованными $4f$ -и в значительной степени коллективизированными $3d$ -электронами. Сплавление R-элемента, обладающего гигантской анизотропией, с кобальтом, характеризующимся высокой температурой Кюри (T_C), приводит к получению соединений с уникальными функциональными свойствами, в частности, магнитострикционных материалов и высококо-

эрцитивных постоянных магнитов с рекордными характеристиками [1–3]. Интерметаллиды R–Co обладают ярко выраженной способностью к обратному поглощению значительного количества водорода, в ряде случаев сопровождающемуся радикальным изменением кристаллической структуры, электрических и магнитных свойств [4, 5].

Некоторые соединения данного семейства характеризуются нестабильным магнитным моментом $3d$ -электронной подсистемы, что при изменении внешних воздействий (температуры, магнитного поля, давления) или внутренних параметров, таких как концентрация и гидрирование, приводит к зонным метамагнитным переходам [6–8]. В ряде исследований, в частности [9–11], указанный тип переходов качественно связывается с особенностями распределения электронной плотности состояний вблизи уровня Ферми (E_F) и ее модификации при таких воздействиях. Данное обстоятельство стимулирует интерес к детальному исследованию зонной структуры этих соединений. К настоящему времени для некоторых материалов этого семейства проведены теорети-

* E-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

ческие расчеты электронных спектров, реализованные в рамках различных методов и приближений, в которых определена природа и особенности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Результаты расчетов, в целом, показывают качественное сходство, но различие подходов в некоторых случаях приводит к существенным несоответствиям в полученных данных и указывает на неопределенность в расчетах ряда энергетических и магнитных параметров соединений.

Целью настоящей работы является изучение влияния роста содержания кобальта в интерметаллических соединениях YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 на их магнитные, электронные и оптические свойства. Ранее о зонных расчетах электронной структуры указанных соединений сообщалось в работах [4, 12–16]. Рассматриваемые интерметаллиды — ферромагнетики с температурами Кюри 301 К (YCo_3) [10], 629 К (Y_2Co_7) [17], 840 К (LaCo_5) [18], обладают схожей слоистой ромбоэдрической или гексагональной кристаллической структурой с некоторыми различиями в заполнении позиций. В YCo_3 может существовать низкотемпературное низкоспиновое состояние, причем переход между низкоспиновым и высокоспиновым ферромагнитными типами упорядочения может происходить во внешнем магнитном поле, как в LuCo_3 [19]. Металлы Y и La обладают схожими электронными конфигурациями d^1s^2 и достаточно близкими ионными радиусами, поэтому выбранные соединения достаточно близки по свойствам, что дополнительно обсуждается в статье. Для получения информации об электронной структуре и характеристиках носителей тока в нашей работе используется метод, сочетающий оптический эксперимент и самосогласованные расчеты *ab initio* зонного спектра электронов в рамках современного пакета компьютерных программ.

2. МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ

В данной работе исследованы интерметаллические соединения YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 , полученные путем индукционной плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом в вакууме. Для синтеза использовались химические элементы чистотой не менее 99.98 % (Co) и 99.8 % (La и Y). Отжиги проводились в течение недели при температурах на 10–15 °C ниже температуры перитектики. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили, что сплавы являются однофазными, а параметры крис-

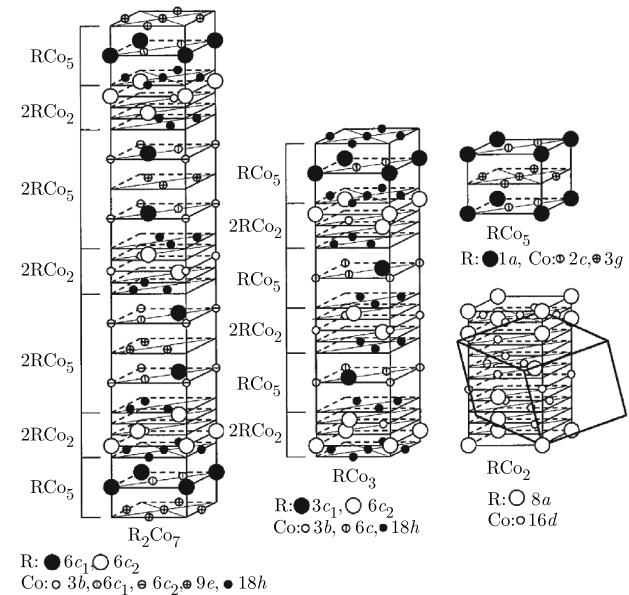


Рис. 1. Кристаллическая структура интерметаллидов RCO_3 , RCO_5 , R_2CO_7 [23]

таллической решетки близки к полученным в работах [20–22].

Интерметаллические соединения YCo_3 и Y_2Co_7 кристаллизуются в слоистые структуры с симметрией $R\bar{3}m$ (пространственная группа 166), см. рис. 1. Кристаллическая решетка YCo_3 задается параметрами: $a = b = 5.0 \text{ \AA}$, $c = 24.4 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит три формулярные единицы, ионы Y располагаются в позициях типа $6c_2$ (0,0,0.1414) и $3c_1$ (0,0,0), Co — $18h$ (0.5002, 0.4998, 0.0829), $6c$ (0,0,0.3336), $3b$ (0,0,0.5) [20].

Параметры кристаллической структуры Y_2Co_7 : $a = b = 5.0 \text{ \AA}$, $c = 3.6 \text{ \AA}$. В соединении Y_2Co_7 атомы кобальта, кроме позиций, идентичных по расположению в YCo_3 , локализуются также в позиции типа $9e$, а атомы Y — только в позициях типа $6c$: Y1 — $6c_1$ (0,0,0.055), Y2 — $6c_2$ (0,0,0.149), Co1 — $18h$ (0.5,0.5,0.111), Co2 — $9e$ (0.5,0,0), Co3 — $6c_1$ (0,0,0.278), Co4 — $6c_2$ (0,0,0.388), Co5 — $3b$ (0,0,0.5) [21]. Элементарная ячейка Y_2Co_7 содержит две формулярные единицы, см. рис. 1.

Интерметаллическое соединение LaCo_5 кристаллизуется в слоистую структуру с симметрией $P6/mmm$ (пространственная группа 191). Параметры кристаллической структуры LaCo_5 : $a = b = 5.1 \text{ \AA}$, $c = 3.9 \text{ \AA}$, атом La располагается в позиции типа $1a$ (0,0,0), два атома кобальта типа Co1 — в позиции $2c$ (0.333333, 0.666667, 0), три атома типа Co2 располагаются в позиции $3g$ (0.5,0,0.5)

[22]. В элементарной ячейке располагается всего одна формульная единица LaCo_5 . Схожесть данного типа гексагональной слоистой структуры $P\bar{6}/m\bar{m}\bar{m}$ (191) и ромбоэдрической структуры $R\bar{3}m$ (166) неоднократно рассматривалась в литературе, например, в работах [23–25].

Самосогласованные расчеты электронной структуры соединений YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 были проведены в рамках пакета компьютерных программ Quantum Espresso [26]. В расчетах волновые функции использовались в разложении по плоским волнам для стандартных ультрамягких псевдопотенциалов из библиотеки Quantum Espresso. Обменно-корреляционный потенциал брался в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) версии Педью–Бурке–Эрнзенхофа (PBE) [27]. Интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке $8 \times 8 \times 8$ из \mathbf{k} -точек. Для достижения нужной сходимости по полной энергии при самосогласовании был выбран энергетический предел для плоских волн 60 Ry.

Оптические свойства образцов изучены при комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22\text{--}14$ мкм (энергия фотонов $E = \hbar\omega = 0.089\text{--}5.64$ эВ). В эксперименте использован эллипсометрический метод с врачающимся анализатором, основанный на определении разности фаз и амплитуды световых волн s - и p -поляризаций, отраженных от зеркальной плоскости образца. Данные параметры, зависящие от частоты света, позволяют вычислить оптические постоянные исследуемых соединений: показатели преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты поглощения $k(\lambda)$. Погрешность в определении этих характеристик не превышала 2 %, увеличиваясь до 4 % на краях энергетического интервала. Глубина проникновения световой волны $\delta = c/\omega k$ (c и ω – соответственно скорость и частота света) возрастает от нескольких десятков (УФ-интервал) до нескольких сотен атомных слоев (ИК-область), что позволяет рассматривать оптические параметры как объемные характеристики изучаемых интерметаллидов. Зеркальные отражательные поверхности образцов приготовлены механическим полированием с использованием алмазных паст различной дисперсности.

3. МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

В проведенных самосогласованных расчетах для трех соединений основное состояние получено

как ферромагнитное, что соответствует экспериментальным данным [10, 17, 18]. Для соединения YCo_3 магнитный момент на ионе иттрия составил $-0.20\mu_B$, а на ионах кобальта: $1.34\mu_B$ (Co1), $1.58\mu_B$ (Co2), $1.39\mu_B$ (Co3). В отличие от экспериментальных величин магнитного момента $0.5\mu_B$ [28] и $0.7\mu_B$ на ион кобальта в YCo_3 [29], которые соответствуют низкоспиновому состоянию ионов кобальта, в расчетах *ab initio* получается высокоспиновое состояние ионов кобальта, которое реализуется в YCo_3 во внешнем магнитном поле, как и в LuCo_3 [19]. Полученные в работе [4] величины магнитных моментов ионов иттрия и кобальта в расчетах без учета спин-орбитальной связи составляют $-0.137\mu_B$ (Y1), $-0.172\mu_B$ (Y2), $1.263\mu_B$ (Co1), $1.507\mu_B$ (Co2), $1.329\mu_B$ (Co3); и с учетом спин-орбитальной связи: $-0.142\mu_B$ (Y1), $-0.173\mu_B$ (Y2), $1.251\mu_B$ (Co1), $1.502\mu_B$ (Co2), $1.325\mu_B$ (Co3) и согласуются с величинами, полученными в данной работе.

В расчетах для Y_2Co_7 магнитный момент на ионах иттрия составил $-0.19\mu_B$, а на ионах кобальта Co1 и Co5 – $1.33\mu_B$, Co2 – $1.64\mu_B$, Co3 и Co4 – $1.57\mu_B$. Соответствующие значения магнитных моментов ионов Y и Co, рассчитанные в работе [13] с учетом орбитальной поляризации и спин-орбитальной связи в приближении локальной электронной плотности (LDA), лежат в интервалах от $-0.33\mu_B$ до $-0.40\mu_B$ (Y) и от $1.37\mu_B$ до $1.85\mu_B$ (Co). Отметим, что эти параметры близки к величинам, полученным без учета релятивистских эффектов в теоретической работе [14]. Величина полного магнитного момента в Y_2Co_7 , согласно расчетам, составила $9.01\mu_B$ на формульную единицу Y_2Co_7 и близка к экспериментальной величине спонтанной намагниченности в Y_2Co_7 : $9.24\mu_B$ [29] и $9.3\mu_B$ [23].

В LaCo_5 магнитный момент на ионе лантана получился в расчете равным $-0.69\mu_B$, а на ионах кобальта $1.61\mu_B$, что находится в согласии с экспериментальной величиной магнитного момента ионов кобальта в LaCo_5 $1.60(2)\mu_B - 1.76(2)\mu_B$ [30]. В предыдущих теоретических работах для LaCo_5 [15, 16] величины магнитных моментов на ионе лантана были получены в пределах от $-0.25\mu_B$ до $-0.30\mu_B$, а на ионах кобальта от $-1.33\mu_B$ до $-1.49\mu_B$, что значительно меньше значений [30]. При этом рассчитанный полный магнитный момент, равный $6.7\mu_B$ [15], также ниже экспериментальной величины $7.2\mu_B$ [31].

Плотности электронных состояний ферромагнитных соединений YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 представляют совокупность двух систем полос для электронов со спинами, условно ориентированными по на-

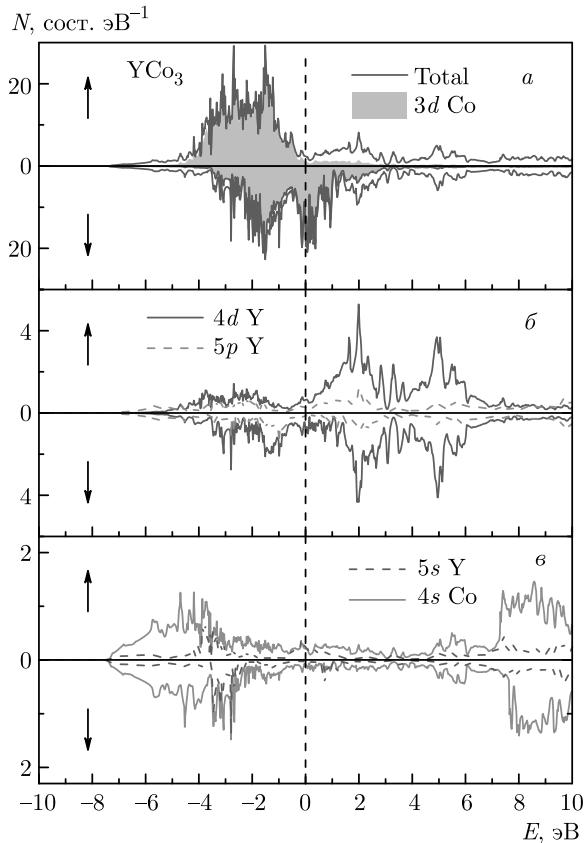


Рис. 2. (В цвете онлайн) Полные (a) и парциальные (a, б, в) плотности электронных состояний YCo_3

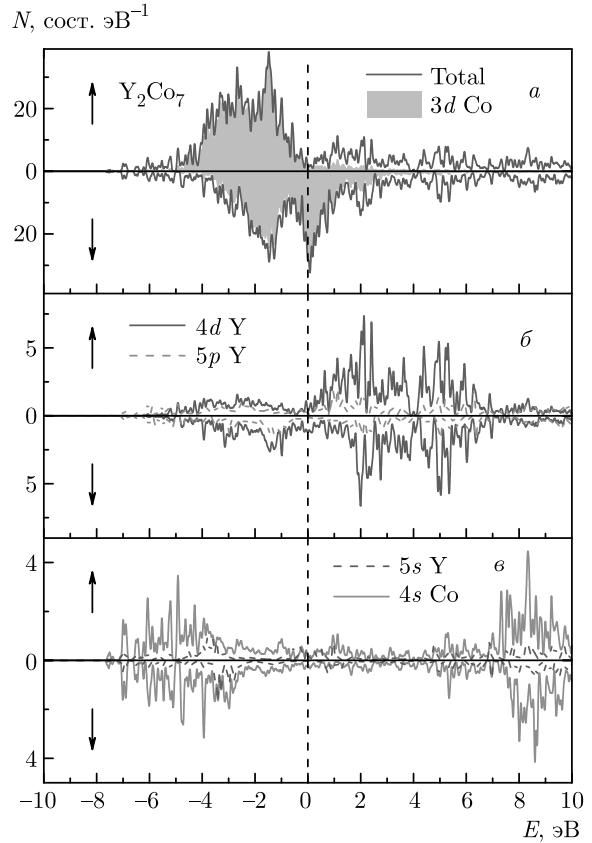


Рис. 3. (В цвете онлайн) Полные (a) и парциальные (a, б, в) плотности электронных состояний Y_2Co_7

правлению спонтанной намагниченности (\uparrow) и против (\downarrow). Полные плотности электронных состояний $N_{\uparrow}(E)$ и $N_{\downarrow}(E)$ для таких спин-поляризованных полос представлены на рис. 2–4. Здесь же показано распределение парциальных плотностей для 4d-, 5p- и 5s-электронов Y, 5d-, 6p- и 6s-электронов La, а также 3d-, 4p- и 4s-электронов Co. Обращает внимание существенное сходство зависимостей полных $N_{\uparrow}(E)$ и $N_{\downarrow}(E)$ для всех трех интерметаллидов с ярко выраженным доминированием вкладов от 3d-электронов Co (темные области), при этом нижняя часть 3d-зоны отстоит от E_F примерно на 5 эВ. Однако структуры плотностей электронных состояний энергетических зон со спиновыми проекциями «вверх» и «вниз» кардинально различаются из-за сильной спиновой поляризации при ферромагнитном упорядочении ионов кобальта в YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 . Соединение LaCo_5 имеет самую простую кристаллическую структуру из всех трех интерметаллидов (см. рис. 1) — всего с одной формульной единицей в ячейке. Поэтому в плотности электронных состояний вследствие меньшего числа парциальных

вкладов от ионов La и Co можно заметить участки с более гладкой структурой в интервале энергий ($E_F + 2$ эВ) для направления спинов «вверх».

Главное отличие состоит в том, что если протяженные участки зон со спином «вниз» расположены выше и ниже уровня Ферми E_F , то система зон для направления спинов «вверх» почти полностью заполнена. Уровень Ферми E_F для электронной системы «вниз» во всех соединениях локализован вблизи максимума $N_{\downarrow}(E)$, в формировании которого доминируют 3d-состояния Co. В свою очередь, в зонах с противоположным направлением спина величина $N_{\uparrow}(E_F)$ мала, уровень Ферми проходит выше верхней границы 3d-состояний, а состояния выше E_F носят смешанный s-, p-d-характер. Интенсивности структурных особенностей парциальных плотностей состояний, не связанных с 3d-электронами Co, являются существенно более слабыми.

Благодаря ферромагнитному упорядочению в соединениях, плотности 3d-электронных состояний кобальта в YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 характеризуются сильной спиновой поляризацией. При этом в об-

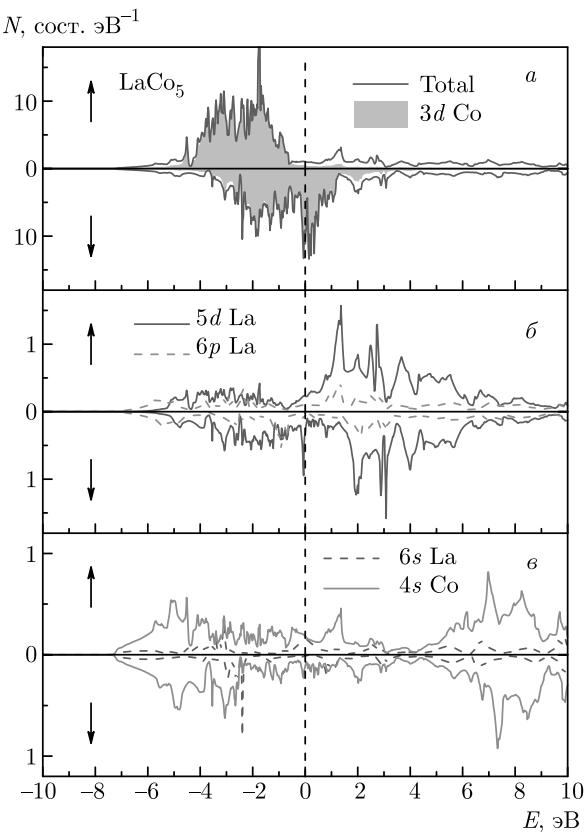


Рис. 4. (В цвете онлайн) Полные (*a*) и парциальные (*a, b, c*) плотности электронных состояний LaCo_5

ласти с повышенной плотностью состояний (в интервале от -5 эВ до 5 эВ) можно отметить наличие структуры из двух максимумов, локализованных при -3 эВ и -1.5 эВ. В YCo_3 их интенсивность практически равна, а в LaCo_5 (рис. 4) пик на -1.5 эВ имеет гораздо большую интенсивность из-за вклада от $3d$ -состояний ионов кобальта в позициях $3g$, что характерно для всех соединений серии RCO_5 [32]. Вместе с тем, в YCo_3 и Y_2Co_7 при энергиях вблизи -1.5 эВ доминирующий вклад от $3d$ -состояний кобальта в какой-то определенной позиции выделить трудно, см. рис. 5. Вид плотности состояний LaCo_5 для электронной системы со спином «вниз» также весьма характерен и близок к другим соединениям этой серии [29]. Можно выделить мощный пик непосредственно на уровне Ферми, а также менее интенсивный, но более широкий максимум в области энергии -2 эВ. И если в YCo_3 (рис. 2) описанные немонотонности плотности электронных состояний похожи на соответствующие особенности в LaCo_5 , то в Y_2Co_7 пики в электронной системе со спином «вниз» становятся более интенсивными и сдвигаются в сторону больших энергий.

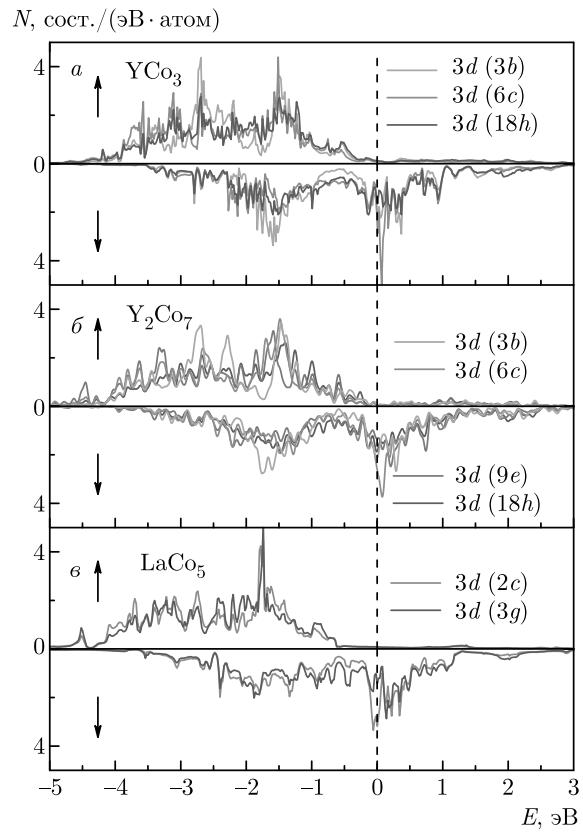


Рис. 5. (В цвете онлайн) Парциальные плотности $3d$ -электронных состояний для различных типов ионов кобальта в соединениях YCo_3 (*a*), Y_2Co_7 (*b*), LaCo_5 (*c*)

Сравнение парциальных плотностей $3d$ -электронных состояний кобальта в позициях с различной точечной симметрией в рассматриваемых интерметаллидах YCo_3 , Y_2Co_7 , LaCo_5 , представлено на рис. 5. Заметим, что в максимумах при энергии -3 эВ для направления спинов «вверх» и при -2 эВ для направления спинов «вниз» содержатся большие вклады от $3d$ -состояний кобальта в позициях типа $3b$. В LaCo_5 , в котором такого типа позиций нет, интенсивность падает. Для пика на уровне Ферми характерен значительный вклад от $3d$ -состояний ионов кобальта в позициях типа bc (YCo_3 , Y_2Co_7) и $2c$ (LaCo_5). В целом, плотности $3d$ -электронных состояний кобальта, рис. 5, похожи по форме и расположению во всех трех соединениях. Это обусловлено совпадением или близостью типов точечных позиций благодаря повторяемости фрагментов кристаллической структуры, как видно на рис. 1.

4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Зависимости n и k от длины волны света приведены на вставках рис. 6. Для всех интерметаллидов

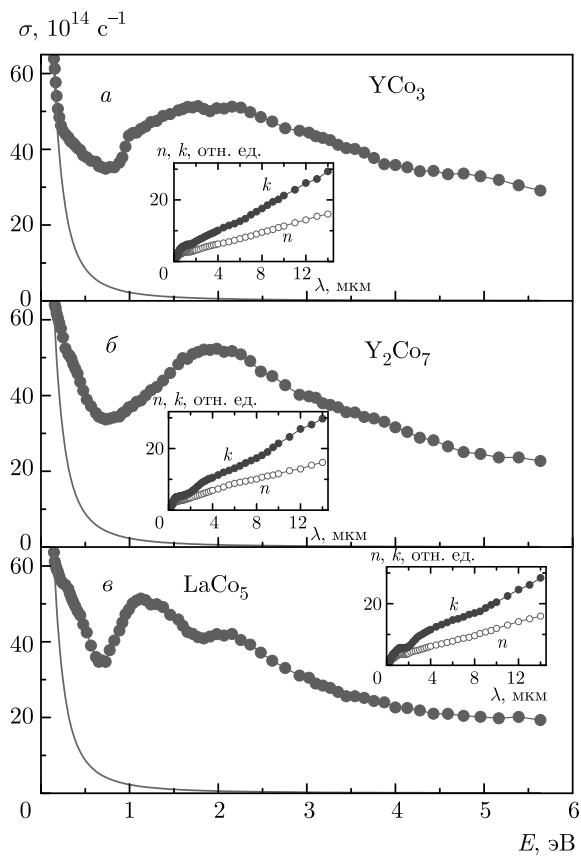


Рис. 6. (В цвете онлайн) Дисперсионные зависимости оптических постоянных $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ и оптической проводимости $\sigma(E)$ соединений YCo_3 (а), Y_2Co_7 (б) и LaCo_5 (в). Сплошная линия — друлевский вклад

при $E \gtrsim 1.5$ эВ эти параметры при выполнении соотношения $k > n$ являются монотонно возрастающими функциями. Минимальная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ при всех частотах является отрицательной, что, как правило, типично для материалов с металлическим типом проводимости. По значениям n и k рассчитаны спектры оптической проводимости $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$, представленные на рис. 6. В отличие от статической проводимости данная характеристика зависит не только от плотности электронных состояний на уровне Ферми, но и от $N(E)$ во всем исследуемом энергетическом интервале. При низких частотах (ИК-диапазон) дисперсия $\sigma(\omega)$ соответствует друлевскому поведению ($\sigma \sim \omega^{-2}$), характерному для внутристронного механизма взаимодействия носителей тока с электромагнитным полем. В этом диапазоне энергий, где влияние межзонных переходов на оптические свойства минимально, из соотношений Друде были определены микрохарактеристики электронов проводимос-

ти: плазменные ω_p и релаксационные γ частоты. Параметр ω_p характеризует частоту коллективных колебаний свободных электронов, а γ определяет суммарный вклад всех типов рассеяния электронов при их возбуждении светом. Их численные значения стабилизируются на длинноволновом крае исследуемого спектрального диапазона и составляют $\omega_p = 6.1 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\gamma = 2.2 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ (YCo_3), $\omega_p = 6.0 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\gamma = 2.1 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ (Y_2Co_7), $\omega_p = 5.8 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, $\gamma = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ (LaCo_5). Обращает внимание, что для всех трех материалов величины ω_p близки по величине. Поскольку квадрат плазменной частоты пропорционален плотности состояний на уровне Ферми [33], данное обстоятельство свидетельствует о близости значений $N(E_F)$ в исследуемых интерметаллидах. Указанный факт качественно коррелирует с результатами расчетов (рис. 2–4), в которых E_F в системе зон со спином «вниз» для всех соединений локализован в области интенсивного максимума. Полученные величины ω_p и γ позволяют оценить величину друлевского вклада в оптическую проводимость:

$$\sigma_D(\omega) = \omega_p^2 \gamma / 4\pi(\omega^2 + \gamma^2).$$

Интенсивность этого вклада уменьшается пропорционально квадрату частоты света (тонкие линии на рис. 6) и становится пренебрежимо малой при $E \gtrsim 2$ эВ. Из соотношения $N_{eff} = \omega_p^2 m / 4\pi e^2$ (e и m — соответственно заряд и масса электрона) получаем значения эффективных концентраций носителей тока, которые также близки по величине для всех материалов: $N_{eff} = 0.94 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ (YCo_3), $N_{eff} = 0.92 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ (Y_2Co_7), $N_{eff} = 0.89 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ (LaCo_5).

С увеличением энергии фотона (видимая и УФ-области спектра) в зависимостях $\sigma(\omega)$ наблюдается формирование широких полос межзонного поглощения, связанных с квантовыми электронными переходами. Путем вычитания друлевской составляющей из экспериментальной зависимости можно выделить вклад межзонного поглощения в оптическую проводимость $\sigma_{inter}(\omega) = \sigma(\omega) - \sigma_D(\omega)$. Зависимости $\sigma_{inter}(\omega)$ для всех трех интерметаллидов представлены на рис. 7 точками. Хорошо видно, что форма полос квантового поглощения индивидуальна для каждого соединения: если для YCo_3 и Y_2Co_7 она характеризуется наличием двух максимумов различной ширины, то в соответствующей зависимости для LaCo_5 проявились три пика. При этом локализация низкоэнергетического максимума вблизи 0.5 эВ во всех спектрах $\sigma_{inter}(\omega)$ остается почти неизменной. На участке спектра

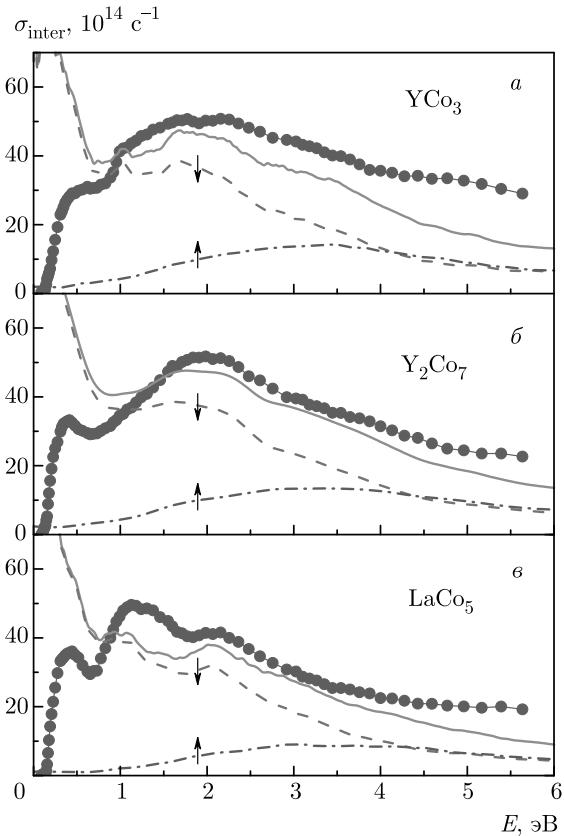


Рис. 7. (В цвете онлайн) Спектры межзонной оптической проводимости соединений YCo_3 (а), Y_2Co_7 (б) и LaCo_5 (в). Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет из полной плотности состояний. Штриховые и штрихпунктирные линии — парциальные вклады от электронных систем соответственно со спинами «вниз» и «вверх»

примерно 0.2–2 эВ внутри- и межзонные вклады в $\sigma(\omega)$ существуют.

С учетом того, что структура наблюдаемых полос поглощения определяется реальным строением электронных спектров данных материалов, возникает вопрос о возможности интерпретации частотных зависимостей $\sigma_{inter}(\omega)$ в рамках представленной выше картины плотностей их электронных состояний. Известно, что общая картина оптического межзонного поглощения в ферромагнетиках представляет собой суперпозицию вкладов от электронных возбуждений в обеих спиновых подзонах, с каждым из которых связана своя структура спектра. Расчет межзонных оптических проводимостей, отвечающим спиновым ориентациям «вверх» и «вниз», был выполнен в соответствие с методом [34] на основе сверток полных плотностей состояний ниже и выше уровня Ферми. Суммарная рассчитанная зависимость

$$\sigma_{inter}(\omega) = \sigma_{\uparrow}(\omega) + \sigma_{\downarrow}(\omega),$$

а также ее составляющие представлены на рис. 7. Как следует из рисунка, при $E \gtrsim 0.7$ эВ для всех соединений наблюдается довольно близкое соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей $\sigma_{inter}(\omega)$. На рассчитанных кривых отчетливо проявились максимумы, ширина и локализация которых находятся в полном согласии с наблюдаемыми в экспериментах спектрами. При этом обращает внимание существенно различный характер поведения указанных зависимостей в низкоэнергетической области. Если на эмпирических кривых $\sigma_{inter}(\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$ наблюдается резкий спад, то расчетные кривые, напротив, показывают сильный рост. По нашему мнению, такое аномальное возрастание интенсивности низкоэнергетического поглощения света связано с аппроксимациями, используемыми при расчете. В частности, приближение постоянства матричных элементов электронных переходов приводит к некоторой погрешности, связанной с тем, что переходам в пределах одной зоны приписывается вероятность, отличная от нуля. В результате значения $\sigma_{inter}(\omega)$ при низких частотах для системы электронов с ориентацией спинов «вниз», где E_F локализован в районе максимума плотности состояний, оказываются завышенными.

На рис. 7 также представлены рассчитанные вклады в межзонную проводимость от обеих систем электронов. При энергиях ниже примерно 4 эВ предсказывается доминирование электронных возбуждений в зонах со спином «вниз», где индуцируются интенсивные переходы между различными $3d$ -состояниями Со, разделенными E_F . Межзонные возбуждения в системе электронов со спином «вверх» формируют полосы поглощения, максимумы которых расположены при более высоких энергиях (3–4 эВ) и вследствие низких значений $N_{\uparrow}(E)$ выше уровня Ферми обладают значительно меньшей интенсивностью. Основной вклад в данном случае дают переходы из $3d$ -состояний Со, локализованных ниже E_F , в свободные состояния гибридизованной $s-p$, d -зоны. Таким образом, в рамках рассчитанной картины энергетических зон ферромагнитных соединений YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 интенсивное оптическое поглощение в видимой и ближней инфракрасной областях спектра имеет близкий по природе характер и формируется преимущественно электронными переходами в системе зон с направлением спинов против («вниз») спонтанной намагниченности. В ультрафиолетовой области спектра ($E \gtrsim 3$ эВ) в процессе межзонного поглощения

света принимают участие обе электронные системы, вклад которых почти равнозначен. В целом, качественное сходство экспериментальных и теоретических частотных зависимостей межзонных оптических проводимостей исследуемых интерметаллидов свидетельствует о том, что проведенные расчеты их электронной структуры дают реальное описание спектральных свойств в области квантового поглощения света.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние увеличения содержания кобальта на магнитные свойства, электронную структуру и спектральные свойства богатых кобальтом интерметаллидов YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 , кристаллизующихся в гексагональную и ромбоэдрическую кристаллическую структуру. В результате проведенных самосогласованных расчетов *ab initio* с учетом спиновой поляризации получено ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов кобальта с величинами полных и парциальных моментов на ион в хорошем согласии с опубликованными экспериментальными данными. Показано кардинальное различие структуры спектров плотности электронных состояний для двух электронных подсистем с различной спиновой ориентацией, возникающее благодаря значительной спиновой поляризации электронных состояний при ферромагнитном упорядочении в данных соединениях. Оптические эксперименты, выполненные эллипсометрическим методом в широком диапазоне длин волн, качественно подтверждают полученную теоретическую электронную структуру. Показано, что частотные дисперсионные зависимости оптической проводимости в области межзонных электронных переходов, за исключением низкозэнергетического интервала $E \lesssim 0.7$ эВ, удовлетворительно воспроизводятся в рамках теоретического расчета данных функций. Идентифицирована природа электронных состояний, формирующих спектры оптического поглощения. По результатам измерений в инфракрасном диапазоне определены плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости. Таким образом, проведенные исследования позволили выявить особенности изменения магнитных моментов, электронной структуры и оптической проводимости исследованных интерметаллидов, которые происходят при увеличении содержания кобальта в составе соединений YCo_3 , Y_2Co_7 и LaCo_5 .

Финансирование. Результаты исследований, представленные в разд. 3, получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 20-02-00234, 19-52-18008). Результаты исследований, представленные в разд. 4, получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «Электрон», № АААА-А18-118020190098-5). Образцы подготовлены (разд. 2) при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-00048).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. M. Franse and R. J. Radwański, in *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, Elsevier Science B.V. (1993), Vol. 7, p. 307.
2. A. V. Andreev, in *Handbook of Magnetic Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, Elsevier Science B.V. (1995), Vol. 8, p. 59.
3. *Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials*, ed. by K. H. J. Buschow, Elsevier, Amsterdam (2005).
4. X.-Y. Cui, J. Liu, P. A. Georgiev et al., Phys. Rev. B **76**, 184443 (2007).
5. H. Michor, G. Hilscher, O. Myakush et al., J. Alloys Compd. **509**, 5200 (2011).
6. T. Goto, H. A. Katori, T. Sakakibara et al., Physica B **177**, 255 (1992).
7. I. Dubenko, I. Y. Gaidukova, A. S. Markosyan et al., J. Alloys Compd. **303–304**, 285 (2000).
8. F. Ishikawa, I. Yamamoto, I. Umehara et al., Physica B **328**, 386 (2003).
9. R. Z. Levitin and A. S. Markosyan, J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 563 (1998).
10. M. I. Bartashevich, T. Goto, and K. Kou, Physica B **292**, 9 (2000).
11. A. S. Markosyan and V. E. Rodimin, J. Magn. Magn. Mater. **300**, e518 (2006).
12. X.-Y. Cui, J. Liu, I. Morrison, and D. K. Ross, J. Alloys Compd. **404–406**, 136 (2005).
13. M. Yamaguchi and S. Asano, J. Magn. Magn. Mater. **168**, 161 (1997).
14. I. Creanga, Roman. Rep. Phys. **65**, 857 (2013).
15. L. G. Hector and J. F. Herbst, Appl. Phys. Lett. **82**, 1042 (2003).

16. T. Ito and H. Ido, J. Appl. Phys. **97**, 10A313 (2005).
17. V. Pop, E. Burzo, R. Tetean et al., in *Intermetallics and Superalloys*, Vol. 10, ed. by D. G. Morris, S. Nakai, and P. Caron (2000); <https://doi.org/10.1002/3527607285.ch34>.
18. K. J. Strnat, in *Ferromagnetic Materials*, ed. by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, North-Holland, Amsterdam (1988), Vol. 4, p. 131.
19. D. S. Neznakhin, D. I. Radzivonchik, D. I. Gorbunov et al., Phys. Rev. B **102** (2020).
20. F. Givord and R. Lemaire, Sol. St. Commun. **9**, 341 (1971).
21. C. H. Wu, Y. C. Chuang, and X. P. Su, Z. Metallkd. **82**, 73 (1991).
22. A. Stetskiv, B. Rożdżyńska-Kiełbik, G. Kowalczyk et al., Solid State Sci. **38**, 35 (2014).
23. M. I. Bartashevich, N. V. Mushnikov, A. V. Andreev et al., J. Alloys Compd. **478**, 34 (2009).
24. A. V. Lukoyanov, E. E. Kokorina, M. V. Medvedev et al., Phys. Rev. B **80**, 104409 (2009).
25. C. Djéga-Mariadassou and L. Bessais, Hyperfine Interact. **182**, 113 (2008).
26. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
27. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
28. M. I. Bartashevich, T. Goto, M. Yamaguchi et al., Solid State Commun. **82**, 201 (1992).
29. M. Yamaguchi, H. Ikeda, T. Ohta et al., J. Less Common Met. **106**, 165 (1985).
30. O. Moze, L. Paresi, A. Paoluzi et al., Phys. Rev. B **53**, 11550 (1996).
31. F. A. Kuijpers, Philips Res. Rep., Suppl. (1973).
32. P. Kumar, A. Kashyap, B. Balamurugan et al., J. Phys.: Condens. Matter **26**, 064209 (2014).
33. М. И. Каганов, В. В. Слезов, ЖЭТФ **32**, 1496 (1957).
34. I. I. Mazin, D. J. Singh, and C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. B **59**, 411 (1999).