

## EuB<sub>6</sub> 的光电导率和能量损失函数谱的理论指认

姜 骏 卞 江 黎乐民\*

(北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

**摘要:** 基于更高精度的能带结构计算结果, 计算 EuB<sub>6</sub> 的光电导率和能量损失函数谱, 结果与实验一致. 通过具体计算找出在 0-40 eV 能量区间内所有可能发生的能带间电子跃迁, 在第一布里渊区中发生跃迁的区域和跃迁概率, 得到了各电子跃迁的始态和末态的单电子波函数. 利用计算结果详细分析了光电导率和能量损失函数各谱峰与能带间电子跃迁的联系. 在此基础上对实验测得的谱峰作出指认, 证实了 Kimura 等人根据实验结果所作经验指认的合理部分, 指出其中一些不准确的指认, 并补充了他们没有考虑到的一些对谱峰有重要贡献的电子跃迁.

**关键词:** EuB<sub>6</sub>; 光电导率; 能量损失函数; 谱指认

**中图分类号:** O641

## Theoretical Assignments of the Optical Conductivity and Energy-loss Function Spectra of EuB<sub>6</sub>

JIANG Jun BIAN Jiang LI Le-Min\*

(Beijing National Laboratory of Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

**Abstract:** On the basis of the calculated band structure of EuB<sub>6</sub> with a higher accuracy, the optical conductivity and energy-loss function spectra were calculated, and the results were in good agreement with the experiments. All possible interband electronic transitions, the  $\vec{k}$  points in the first Brillouin zone where the transitions took place, and the transition probability were figured out through specific calculations. The wave functions of the initial and final states related to individual transitions were obtained as well. The calculated results were used to analyze, in detail, the correlation between the spectral peaks and the interband electronic transitions. On the basis of this, the experimental spectra were assigned, confirming the reasonable part of the empirical assignments given by Kimura *et al.* and pointing out the inaccurate part, and also supplying some electronic transitions, which made an important contribution to the spectral peaks, but had not been considered by Kimura *et al.*

**Key Words:** EuB<sub>6</sub>; Optical conductivity; Energy-loss function; Spectral assignment

二价镧系元素六硼化物具有丰富的物理性质, 是多年来研究的热点对象. 对 EuB<sub>6</sub> 的实验研究发现很多引人注目的现象, 例如它具有两个铁磁相变温度, 其铁磁相变伴随有显著的光学和电学性质的变化, 输运性质也有明显变化等<sup>[1-3]</sup>. 早期二价金属六硼化物被认为是由二价金属离子和 B<sub>6</sub><sup>2-</sup>阴离子构成

的半导体或绝缘体, 但 de Hass-van Alphen(dHvA)和 Shubnikov-de Hass(SdH)实验结果表明 EuB<sub>6</sub> 是半金属<sup>[4,5]</sup>, 而角分辨光发射谱(ARPES)和软X射线发射和吸收谱测量则显示有1 eV左右的能隙<sup>[6]</sup>. 为了弄清楚有关问题, 人们进行过一系列实验和理论研究<sup>[7-14]</sup>. Kimura 等人<sup>[15]</sup>系统测量过稀土六硼化物的反射光

Received: September 21, 2007; Revised: October 15, 2007; Published on Web: November 13, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

\*Corresponding author. Email: hilm@pku.edu.cn; Tel: +8610-62751723.

国家重大基础研究计划(2006CB601104)资助

谱, 根据测定结果推算出光电导率谱和能量损失函数谱并对谱峰进行经验指认, 但推测性成分比较大, 结论比较粗糙. 由于  $B_6$  簇的轨道相当多,  $EuB_6$  的晶体结构虽然简单, 其能带结构复杂, 仅依靠经验难于对其光学谱峰进行详细而可靠的指认. 本文利用  $EuB_6$  的高精度能带计算结果, 计算  $EuB_6$  的光电导率谱和能量损失函数谱, 详细考察了各谱峰与能带间电子跃迁的联系, 并在此基础上对实验测定的谱峰进行指认.

## 1 理论和计算方法

在长波极限下, 固体源于能带间电子跃迁的介电函数为复函数,  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , 其实部和虚部可分别由式(1)和(2)计算:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(\omega) &= \frac{e^2}{2\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int_{BZ} d\vec{k} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k})|^2 \delta[E_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega] \\ &= \frac{e^2}{2\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int_{E_{cv}(\vec{k}) = \hbar\omega} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k})|^2 \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})|} \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $\omega$  是入射光的圆频率,  $e$  和  $m$  分别为电子的电荷和质量,  $\vec{M}_{cv}(\vec{k}) = \langle \psi_{c\vec{k}} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_{v\vec{k}} \rangle$  为偶极跃迁矩阵元,  $\hat{\mathbf{p}}$  为动量算符,  $\vec{e}$  是光波电场方向的单位矢量,  $c$  和  $v$  分别表示导带和价带,  $E_{cv}(\vec{k}) = E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})$  为带间跃迁能量. 求和对所有导带和价带进行, 积分在第一布里渊区或者等能面上进行,  $dS$  为等能面上的面积元. 式(1)中  $P$  表示取积分主值. 先按式(2)算出  $\varepsilon_2(\omega)$ , 再按式(1)计算  $\varepsilon_1(\omega)$ . 由  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  可以计算复光电导率谱和能量损失函数. 光电导率的实部  $\sigma_1(\omega)$  和能量损失函数  $-\text{Im}[1/\varepsilon(\omega)]$  分别为:

$$\begin{aligned} \sigma_1(\omega) &= \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{4\pi} = \frac{e^2}{8\pi^2 m^2 \omega} \cdot \\ &\sum_{c,v} \int_{E_{cv}(\vec{k}) = \hbar\omega} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k})|^2 \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})|} \end{aligned} \quad (3)$$

$$-\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (4)$$

从式(1)和(2)可以看出, 为了计算  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  以及  $\sigma_1(\omega)$  和  $-\text{Im}[1/\varepsilon(\omega)]$ , 需要有固体能带结构的详细信息, 即第一布里渊区各个  $\vec{k}$  点的单电子能级以及相应的波函数. 我们曾采用 FLAPW (full-potential linearized augmented-plane-waves) 方法, 用 WIEN2K 程序<sup>[16]</sup>对  $EuB_6$  晶体进行能带计算, 使用标量相对论

近似密度泛函方法, 考虑密度泛函的梯度校正<sup>[17,18]</sup>、电子的自旋极化和旋轨耦合作用并采用 GGA+U(SIC) 方法尽量消除了  $Eu^{2+} 4f$  电子自相互作用引起的误差<sup>[13,19]</sup>, 得到了精度更高的  $EuB_6$  的能带结构信息<sup>[14]</sup>. 本文在此基础上, 计算  $\varepsilon_1(\omega)$  和  $\varepsilon_2(\omega)$  以及  $\sigma_1(\omega)$  和  $-\text{Im}[1/\varepsilon(\omega)]$ . (计算  $\varepsilon_1(\omega)$  时积分截止能量为 40 eV). 计算出每一对价带-导带之间在一个  $\vec{k}$  点和一个频率  $\omega_i$  发生的跃迁(只考虑垂直跃迁)对  $\sigma_1(\omega)$  的贡献,  $\sigma_i^{cv}(\vec{k}, \omega) \equiv \frac{e^2 |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{k})|^2}{8\pi^2 m^2 \omega_i |\nabla_{\vec{k}} E_{cv}(\vec{k})|}$ . 对第一布里渊区

的 256 个不等价  $\vec{k}$  点 (不考虑旋轨耦合时取 128 个不等价  $\vec{k}$  点) 和一系列  $\omega_i$  点 (两点的间隔为  $\Delta\omega = 0.0025$  a.u.) 计算出  $\sigma_i^{cv}(\vec{k}, \omega_i)$  值. 将  $\sigma_i^{cv}(\vec{k}, \omega_i)$  按式(3)对所有价带和导带求和并对  $\vec{k}$  积分 (采用改进的四面体积分方案<sup>[20]</sup>), 得到光电导率谱  $\sigma_1(\omega)$ . 于是, 对于  $\sigma_1(\omega)$  的每一个峰可以确定其对应的带间跃迁, 发生跃迁的  $\vec{k}$  点 ( $\vec{k}$  空间中一个小区域) 和在这些  $\vec{k}$  点上与跃迁相关的波函数. 将理论计算得到的光电导率谱与实验结果比较, 实现对实验测定谱的指认.

## 2 结果和讨论

### 2.1 光电导率和能量损失函数谱的计算结果

图 1 是计算的  $EuB_6$  光电导率谱的实部  $\sigma_1(\omega)$  (能量小于 1 eV 区域的谱是按导带自由电子振荡模型计算出来的). 图中同时给出考虑和不考虑旋轨耦合的结果以及  $\alpha, \beta$  自旋态跃迁各自对  $\sigma_1(\omega)$  的贡献. 图 2 是能量损失函数的计算结果.

从图 1 可以看出, 考虑旋轨耦合, 对 18 eV 以下的光电导率谱影响很小, 18 eV 以上的几个谱峰则分裂为更多的峰. 这是  $Eu 5p$  轨道分裂为  $5p_{3/2}$  和  $5p_{1/2}$

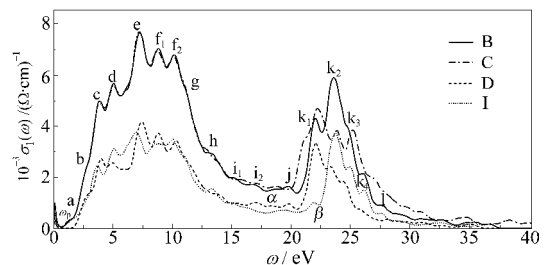
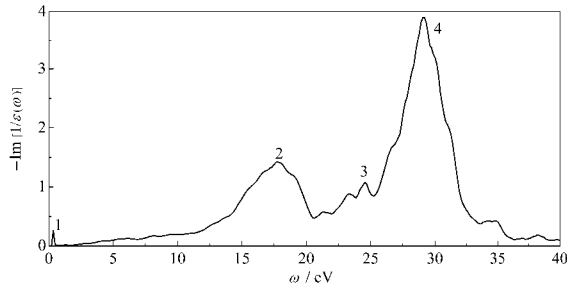


图 1  $EuB_6$  光电导率谱的实部  $\sigma_1(\omega)$

Fig.1 The real part  $\sigma_1(\omega)$  of the optical conductivity spectra of  $EuB_6$

B)  $\sigma_1(\omega)$  without taking spin-orbit coupling into account; C)  $\sigma_1(\omega)$  with taking spin-orbit coupling into account; D) contributed by  $\alpha$  electron transitions; I) contributed by  $\beta$  electron transitions

图 2 EuB<sub>6</sub> 的能量损失函数(-Im[1/ε(ω)])Fig.2 The energy-loss function (-Im[1/ε(ω)]) of EuB<sub>6</sub>

两个能级, 并且进一步分裂的结果. 考虑旋轨耦合的光电导率, 各谱峰位置的计算值与文献<sup>[15]</sup>的实验结果符合很好, 详见表1. 能量损失函数各谱峰位置的计算值 (eV)为: 0.32、-、3.00、4.50、6.20、8.50、9.70、

11.00、12.75、13.75、15.50、16.60、17.76、19.00、21.30、23.40、24.50、26.35-26.65、27.70、28.10、28.50、29.05-29.15、29.70、30.05、30.90, 与实验值 (eV): 0.4(峰 1)、1.4、3.2、4.5、6.2、8.4、10.2、11.9、13.8、16.6-23.6(峰 2, 多个峰的大包络)、24.8(峰 3)、29.8(峰 4)比较, 两者相当一致.

## 2.2 光电导率和能量损失函数谱的理论指认

由式(3)可知, 光学电导率谱的实部  $\sigma_1(\omega)$  包含能带间电子跃迁的信息, 其数值是许多电子从价带到导带跃迁的贡献之和. 鉴于 18 eV 以上区域谱峰与能带间跃迁的关系比较明显, 而 18 eV 以下旋轨耦合对光电导率谱的影响很小, 为简化起见, 下面分析不考虑旋轨耦合计算得到的光电导率谱. 在图 1 的光电导率谱中, 按文献[15]对实验光电导率谱的

表 1 EuB<sub>6</sub> 光电导率谱实部  $\sigma_1(\omega)$  的理论指认<sup>a</sup>Table 1 Theoretical assignments of the real part ( $\sigma_1(\omega)$ ) of the optical conductivity spectrum of EuB<sub>6</sub><sup>a</sup>

Peak of $\sigma_1(\omega)$		A part of important interband optical transitions		
Label	Position of peaks (eV)	Related electronic transition <sup>b</sup>	Transition energy (eV)	Empirical assignment <sup>[15]</sup>
$\omega_p$	0.07 (0.10 <sup>b</sup> )	plasmon excitation ↑ plasmon excitation ↓	- -	plasmon excitation
a	1.50 1.20* (1.0) (1.3 <sup>b</sup> )	20-22[0,1,4] 2p(10.4)4f(74.9)→2p(17.5)5d <sub>E</sub> (14.0) ↑ 20-22[1,2,6] 4f(89.9)→2p(18.7)5d <sub>E</sub> (13.9) ↑	1.47 1.56	Eu 4f→5d <sub>E</sub> exciton transitions
b	2.90 2.90* (3.0)	19-22[0,0,1] 2p(37.6)5d <sub>T</sub> (4.5)4f(6.7)→2p(24.2)5d <sub>E</sub> (10.8)4f(5.1) ↑ 20-29[0,1,1] 2p(35.7)5d <sub>T</sub> (4.8)4f(10.0)→2p(23.2)5d <sub>E</sub> (13.2)4f(3.8) ↑ 19-22[0,1,1] 2p(33.9)4f(15.5)→2p(23.2)5d <sub>E</sub> (13.2)4f(4.8) ↑ 12-15[0,1,2] 2p(39.3)→2p(25.2)5d <sub>E</sub> (8.6) ↓ 14-15[1,1,1] 2p(42.5)→2p(29.1)5d <sub>E</sub> (7.0) ↓ 13-15[0,1,1] 2p(40.4)→2p(28.9)5d <sub>E</sub> (6.6) ↓	2.78 2.92 2.94 2.83 2.96 2.98	Complicated exciton structure may be involved in a, b, and c peaks. **transitions from the top of B 2s-2p occupied bands to the bottom of its unoccupied bands
c	3.74-3.94 3.75*, 4.00* (4.0)	21-23[0,1,4] 2p(37.2)4f(15.7)→2p(24.6)5d <sub>T</sub> (13.2) ↑ 19-23[1,1,2] 2p(22.6)4f(42.2)→2p(22.7)5d <sub>E</sub> (25.7) ↑ 21-24[0,1,4] 2p(37.2)4f(15.7)→2p(24.6)5d <sub>T</sub> (15.7) ↑ 12-22[1,3,6] 2p(34.2)4f(5.5)→2p(18.8)5d <sub>E</sub> (14.3) ↑ 14-22[0,4,4] 2p(23.4)4f(38.5)→2p(22.4)5d <sub>E</sub> (13.3) ↑ 14-22[1,4,5] 2p(29.5)4f(22.7)→2p(19.3)5d <sub>E</sub> (13.8)4f(3.2) ↑ 14-16[0,0,5] 2p(45.3)→2p(30.8)5d <sub>T</sub> (11.3) ↓ 14-16[0,1,5] 2p(44.2)→2p(24.8)5d <sub>T</sub> (9.9) ↓ 13-16[0,3,3] 2p(37.4)5d <sub>T</sub> (4.2)→2p(24.9)5d <sub>E</sub> (7.5) ↓	3.43 3.63 3.79 3.80 3.80 3.95 3.68 3.77 3.87	Eu 4f→5 d <sub>T</sub> exciton transitions
d	4.95-5.10 4.95-5.10* (5.2)	14-23[1,2,6] 2p(13.2)4f(63.8)→2p(25.9)5d <sub>T</sub> (16.8) ↑ 21-25[0,2,2] 2p(36.1)4f(17.6)→2sp(16.7)5d <sub>T</sub> (28.2) ↑ 21-25[1,2,3] 2p(30.9)4f(28.6)→2sp(12.0)5d <sub>T</sub> (35.4) ↑ 21-24[1,3,4] 2p(21.0)4f(50.4)→2p(9.3)5d <sub>T</sub> (33.3) ↑ 21-26[0,2,3] 2p(34.3)4f(22.6)→2p(13.0)5d <sub>T</sub> (36.7) ↑ 11-22[1,5,6] 2p(34.7)4d <sub>T</sub> (4.6)→2p(19.0)5d <sub>E</sub> (12.5) ↑ 14-16[1,3,6] 2p(39.4)→2p(23.1)5d <sub>T</sub> (8.9) ↓ 14-16[1,2,4] 2p(41.7)→2p(29.8)5d <sub>T</sub> (9.5) ↓ 13-16[0,4,7] 2p(37.3)→2p(28.3)5d <sub>T</sub> (5.3) ↓	4.88 4.90 4.91 5.11 5.12 5.27 4.81 4.95 5.22	**transitions from B 2s-2p bonding states→Eu 5d <sub>T</sub> states

to be continued

continued Table 1

Peak of $\sigma_1(\omega)$		A part of important interband optical transitions			
Label	Position of peaks (eV)	Related electronic transition	Transition energy(eV)	Empirical assignment <sup>[15]</sup>	
e	7.26	12-23[4,5,6] 2ps(47.4)4f(7.0)→2ps(22.6)5d <sub>TE</sub> (22.1) ↑	7.13	** transitions from B 2s-2p bonding states→	
	7.20*	13-25[3,4,5] 2p(35.8)4f(9.9)→2ps(12.1)5d <sub>T</sub> (30.8) ↑	7.30	Eu 5d <sub>T</sub> states	
	(7.5)	13-17[0,6,7] 2p(53.5)→2sp(22.6)5d <sub>T</sub> (24.0) ↓	7.24		
		14-18[4,5,6] 2p(55.0)→2ps(22.9)5d <sub>TE</sub> (20.4) ↓	7.25		
		12-16[5,6,6] 2p(51.7)→2ps(27.2)5d <sub>T</sub> (12.3) ↓	7.37		
		13-19[0,0,5] 2p(40.1)→5d <sub>T</sub> (47.3) ↓	7.42		
		13-18[4,6,7] 2p(55.5)→2ps(15.1)5d <sub>TE</sub> (27.7) ↓	7.48		
	f <sub>1</sub>	8.80	10-24[4,5,6] 2p(35.1)→2ps(13.5)5d <sub>TE</sub> (31.6) ↑	8.71	transitions from Eu 4f (occupied)→5d <sub>T</sub> states
	8.65*	13-28[0,1,7] 2p(52.3)→2sp(26.6)4f(3.5) ↑	8.81		
	(9.45 <sup>†</sup> )	9-23[0,2,7] 2ps(45.9)→2ps(25.8)5d <sub>T</sub> (16.4) ↑	8.83		
	10-22[6,6,6] 2p(34.6)5p(4.4)→2ps(7.8)5d <sub>T</sub> (12.7)6s(11.8) ↑	9.05	** transitions from B 2s-2p bonding states→		
	10-17[0,2,6] 2p(49.9)→2p(30.6)5d <sub>T</sub> (14.5) ↓	8.58	Eu 5d <sub>T</sub> states		
	12-19[2,4,5] 2p(36.9)→2ps(15.6)5d <sub>TE</sub> (34.8) ↓	8.77			
	11-19[1,5,6] 2p(36.2)5d <sub>T</sub> (3.9)→2ps(20.3)5d <sub>TE</sub> (26.5) ↓	8.98			
	13-21[1,2,6] 2p(51.5)→2ps(30.4)5d <sub>TE</sub> (8.3)4f(5.3) ↓	9.04	** transitions from B 2s-2p bonding states→		
f <sub>2</sub>	10.17	14-31[3,4,7] 2p(38.5)4f(28.9)→2sp(32.6)5d <sub>T</sub> (15.9) ↑	9.80	Eu 4f unoccupied states, or the Eu intra-atomic	
	10.07*	9-26[5,6,7] 2p(33.1)→2p(5,6)5d <sub>E</sub> (47.3) ↑	9.85	5d-4f transitions (the 5d characters are mixed	
	(10.0)	11-27[3,6,7] 2p(34.7)→2p(11.1)5d <sub>TE</sub> (22.6)6s(7.7) ↑	9.88	into the B 2s-2p bonding states)	
	(10.1 <sup>†</sup> )	9-25[0,1,5] 2ps(45.6)→2s(15.1)5d <sub>E</sub> (16.9) ↑	10.00		
		21-33[4,6,7] 2p(28.4)4f(51.2)→2sp(49.7) ↑	10.27		
		13-31[2,3,5] 2p(42.7)→2ps(32.8) ↑	10.52		
		14-24[3,4,7] 2p(56.0)→2sp(29.3)5d <sub>T</sub> (18.0)4f(6.5) ↓	9.83		
		9-18[6,6,6] 2p(34.7)5p(4.4)→2ps(21.5)5d <sub>TE</sub> (25.1) ↓	10.02		
		14-22[0,6,7] 2p(55.4)→2s(37.8)4f(3.2) ↓	10.14		
		14-22[0,7,7] 2p(55.5)→2s(43.7) ↓	10.15		
	11-22[1,4,5] 2ps(50.7)→2ps(20.2)5d <sub>TE</sub> (28.2) ↓	10.22			
	11-20[4,6,6] 2p(35.6)5p(3.7)→2ps(6.7)5d <sub>E</sub> (11.0)6s(10.9) ↓	10.24			
	14-24[2,5,6] 2p(53.6)→2ps(29.9)5d <sub>TE</sub> (16.2)4f(5.9) ↓	10.33			
	12-23[2,3,5] 2ps(50.3)→2ps(26.4)4f(11.6) ↓	10.36			
g	11.10	14-33[3,6,7] 2p(32.3)4f(40.2)→2s(36.9)2p(12.8) ↑	10.73	** intra-atomic transitions from B 2s states to	
	11.10*	11-30[3,5,6] 2p(34.2)→2p(20.0)5d <sub>TE</sub> (20.3)6s(8.7) ↑	11.03	its 2p states at Fermi level, and overlap with	
	(11.5)	9-27[0,0,5] 2ps(45.4)→2ps(13.3)5d <sub>E</sub> (27.7)6s(5.3) ↑	11.23	the peaks due to Eu 4f→5d <sub>T</sub>	
	(11.37 <sup>†</sup> )	10-22[4,5,6] 2p(36.4)→2ps(15.9)5d <sub>TE</sub> (31.5) ↓	10.93		
		13-25[0,6,6] 2p(53.0)→2ps(23.8)5d <sub>T</sub> (15.3)4f(7.7) ↓	10.93		
		14-26[0,6,6] 2p(53.8)→2ps(25.8)5d <sub>E</sub> (24.4)4f(7.2) ↓	11.17		
		13-26[2,5,6] 2p(48.0)→2ps(30.9)5d <sub>TE</sub> (16.0)4f(9.7) ↓	11.22		
h	12.60-13.50	12-33[2,3,4] 2p(34.5)→2ps(32.4)5d <sub>TE</sub> (11.2) ↑	12.64	** transitions from the bottom of B 2s-2p	
	12.85*, 13.85*	13-34[1,2,6] 2p(48.0)4f(5.6)→2p(36.4)5d <sub>TE</sub> (4.6) ↑	12.90	valence bands→Eu 4f unoccupied orbitals,	
	(13.0)	13-34[0,2,7] 2p(50.7)→2p(41.0) ↑	12.96	or Eu intra-atomic 5d-4f transitions	
		13-32[2,3,5] 2ps(50.3)→2sp(11.5)4f(73.6) ↓	12.62		
		13-34[0,3,7] 2p(53.9)→2p(34.2)4f(15.4) ↓	13.27		
		12-33[0,4,4] 2ps(53.1)→2ps(17.3)5d <sub>TE</sub> (5.8)4f(53.9) ↓	13.38		
i <sub>1</sub>	15.20	7-28[3,6,7] 2sp(42.6)→2p(18.3)5d <sub>T</sub> (40.5) ↑	15.14	** intra-atomic transitions from B 2s to the	
	15.65*	6-28[3,5,6] 2sp(41.9)→2p(19.9)5d <sub>TE</sub> (24.9) ↑	15.28	B 2s-2p anti-bonding states	
i <sub>2</sub>	16.60	6-29[1,5,6] 2sp(41.4)→2ps(28.3)5d <sub>TE</sub> (12.5) ↑	16.47		
	16.85*	6-23[3,4,6] 2sp(41.5)→2ps(20.4)5d <sub>TE</sub> (20.1)6s(7.5)4f(3.2) ↓	16.86		
j	19.75	2-16[1,2,6] 5p(79.6)→2ps(28.7)5d <sub>TE</sub> (11.6) ↓	20.13	** intra-atomic transitions from B 2s to the	
	18.75*	3-16[0,1,6] 5p(89.9)→2ps(28.8)5d <sub>TE</sub> (12.7) ↓	19.66	B 2s-2p anti-bonding states	
		4-16[1,1,6] 5p(90.0)→2ps(28.9)5d <sub>T</sub> (13.6) ↓	19.76		

to be continued

continued Table 1

Peak of $\sigma_1(\omega)$		A part of important interband optical transitions		
Label	Position of peaks (eV)	Related electronic transition	Transition energy(eV)	Empirical assignment <sup>[15]</sup>
k <sub>1</sub>	22.10	2-23[1,2,6] 5p(87.6)→2ps(25.9)5d <sub>↑</sub> (16.8) ↑	22.00	transitions from Eu 5p <sub>3/2</sub> , 5p <sub>1/2</sub> →5d <sub>↑</sub> states
	21.10*	4-19[1,2,4] 5p(89.7)→2ps(9.4)5d <sub>↑</sub> (36.7) ↓	21.74	
	(20.0 <sup>†</sup> )	3-20[0,0,4] 5p(89.9) →5d <sub>↑</sub> (47.4) ↓	21.96	
	24.05*	3-17[1,5,6] 5p(86.3)→2ps(14.0)5d <sub>↑</sub> (35.7) ↓	22.08	
		2-19[0,0,4] 5p(80.8)→2ps(17.7)5d <sub>↑</sub> (12.9) ↓	22.10	
k <sub>2</sub>	23.60	3-26[1,2,4] 5p(91.0)→2ps(15.1)5d <sub>↑</sub> (31.4) ↑	23.40	
	22.20*	4-25[3,3,4] 5p(90.9)→2ps(8.9)5d <sub>↑</sub> (40.6) ↑	23.46	
	(22.5)	4-27[2,2,2] 2p(91.0)→2sp(19.5)5d <sub>↑</sub> (32.8) ↑	23.61	
k <sub>3</sub>	25.2*	2-24[1,5,7] 5p(88.8)→2p(7.8)5d <sub>↑</sub> (45.7) ↑	23.71	
	24.75	2-27[0,1,7] 5p(87.0)→2p(7.3)5d <sub>↑</sub> (49.6) ↑	24.62	
	23.88*	3-30[0,0,1] 5p(91.4)→2sp(23.6)6s(14.2) ↑	24.62	
	(23.0 <sup>†</sup> )	3-30[1,1,1] 5p(91.3)→2p(20.9)5d <sub>↑</sub> (10.0)6s(12.4) ↑	24.66	
	26.70*	4-24[1,2,4] 5p(90.0)→2p(27.4)5d <sub>↑</sub> (33.7) ↓	24.58	
k <sub>4</sub>		2-23[3,4,6] 5p(84.0)→2ps(20.4)5d <sub>↑</sub> (20.1)6s(7.5) ↓	24.74	
		3-24[1,4,5] 5p(86.8)→2ps(26.7)5d <sub>↑</sub> (11.6)6s(5.6) ↓	24.83	
	26.10	3-28[2,5,6] 5p(89.7)→2p(15.3)5d <sub>↑</sub> (44.3) ↑	25.29	
	25.20*	3-29[1,4,6] 5p(90.1)→2p(26.7)5d <sub>↑</sub> (23.4) ↑	25.93	
	(24.5 <sup>†</sup> )	4-31[0,1,7] 5p(91.8)→2p(28.6)5d <sub>↑</sub> (35.0) ↑	26.22	
l	27.80*	2-25[1,4,5] 5p(82.7)→2ps(22.3)5d <sub>↑</sub> (21.7)4f(11.0) ↓	25.50	
	(28.0)	3-26[2,4,5] 5p(87.0)→2ps(20.3)5d <sub>↑</sub> (7.9)4f(31.0) ↓	25.80	
		2-33[1,2,7] 5p(85.9)→4f(84.9) ↓	26.79	
	27.70	2-32[1,5,6] 5p(88.9)→2ps(31.5)5d <sub>↑</sub> (16.0) ↑	27.51	transitions from Eu 5p <sub>3/2</sub> , 5p <sub>1/2</sub> →5d <sub>↑</sub> states
	26.70*	2-33[1,6,7] 5p(89.1)→2p(29.1)5d <sub>↑</sub> (21.7) ↑	27.83	
29.60*	5-39[2,3,5] 2sp(49.9)5p(6.2)→2ps(43.2)5d <sub>↑</sub> (5.9) ↓	28.06		
	5-40[1,2,6] 2sp(50.9)→2ps(41.3)5d <sub>↑</sub> (4.8) ↓	28.10		

a) In the first column the labels used to denote the spectral peaks in Ref.[15] are listed, and subscripts are attached when there are several calculated peaks while the experimental result is a broad peak. In the column of the position of peaks, the digits with and without a star denote the calculated results with and without taking spin-orbit coupling into account, while the digits in the parentheses are the experimental results from Ref.[15] and those with a dagger are read out from Fig.4 of Ref.[15]. b) The numbers  $ij-fg$  indicate that the electron transition is from band  $ij$  to band  $fg$ , and the digits in the square brackets give the coordinates (the common factor 1/14 is omitted for simplicity) of the  $\vec{k}$  point in the irreducible wedge of the first Brillouin zone where the transition makes the largest contribution to the peak. Behind the square brackets, the specific electron transition is listed, and the atomic orbital components of the wave functions of the initial and final states related to the transition are given in the parentheses, where 5p, 4f, 5d, 6s and 2s, 2p refer to the atomic orbitals of Eu and B, respectively. 5d<sub>e</sub> and 5d<sub>↑</sub> denote (5d<sub>z</sub>, 5d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>) and (5d<sub>xy</sub>, 5d<sub>yz</sub>, 5d<sub>zx</sub>) orbitals, respectively, while 5d<sub>↑</sub> (or 5d<sub>↑</sub>) means that both 5d<sub>e</sub> and 5d<sub>↑</sub> are involved with 5d<sub>e</sub> (or 5d<sub>↑</sub>) as the main component. Similarly, 2ps (or 2sp) means that both 2s and 2p are involved with 2p (or 2s) as the main component. ↑ and ↓ denote  $\alpha$  and  $\beta$  spin state transitions, respectively.

标记标出各谱峰.  $\sigma_1(\omega)$  的每个实验观察到的峰都是由若干分峰叠加而成的. 两个能带间的电子跃迁可能在第一布里渊区的若干个小区域发生, 每个小区域包含很多  $\vec{k}$  点, 其中只有一小部分  $\vec{k}$  点在高对称线上, 更多的  $\vec{k}$  点在第一布里渊区的一般点上. 一般分析谱峰时常利用联合态密度的信息, 只讨论在高对称性点发生的跃迁. 但这不能全面反映实际情况, 前人已多次指出过. 实际上电子跃迁几率最大的  $\vec{k}$  点常常不在高对称线上, 即使按单个  $\vec{k}$  点算对称线上的某点对谱峰强度的贡献比较大, 但因光谱峰是很多  $\vec{k}$  点的贡献之和, 一般点由于等价点数目大, 其总贡献反而可能比该高对称性点的大. 我们根据计算

结果确定组成各实验谱峰的分峰及其对应的能带间电子跃迁. 表 1 列出对谱峰贡献比较大的能带间电子跃迁的信息, 其中第一列对谱峰的标记采用文献 [15] 的符号, 实验结果是一个宽峰而计算结果有几个峰时用下标注明. 峰位一列中用无 \* 号和有 \* 号标记的数字分别给出不考虑与考虑旋轨耦合作用的计算值, 括号内为文献 [15] 给出的实验值 (有 † 号标记的是从文献 [15] 图 4 读出的值). 第三列给出对应于各分峰的电子跃迁涉及的能带 (用能带序号标志, 能带序号从 Eu 5s 能带开始往上数), 跃迁对谱峰贡献最大的  $\vec{k}$  点 (紧接能带序号后的方括号内给出等价  $\vec{k}$  点中的一个在第一布里渊区的分数坐标 (省略共同因

子1/14), 和跃迁始末态波函数的主要成分(用各原子球内轨道电荷占能级总电荷的百分数表示, 数值小于最大值 10%的成分没有列出; 原子间区的电荷成分没有列出). 第四列给出对应电子跃迁的能量. 经验指认栏中, 给出 Kimura 等人对  $\text{EuB}_6$  谱峰的指认(用\*\*号标记的是对  $\text{LaB}_6$  谱峰的指认, Kimura 等认为对  $\text{EuB}_6$  谱可以作相应的指认). 表 1 中也列出在 X 点附近 Fermi 面能带重叠区自由电子振荡产生的谱峰频率  $\omega_p$ .

从表 1 可以看出, 18 eV 以下的光电导率谱的计算值与实验测定值符合很好; 20 eV 以上, 考虑旋轨耦合作用以后计算值与实验值符合得也相当好, 因此根据能带间电子跃迁的计算结果对  $\text{EuB}_6$  光电导率的实验谱进行指认是可信的. 根据与谱峰相关的电子跃迁涉及的波函数的主要成分确定电子跃迁的主要特征, 并与 Kimura 等人的经验指认进行比较, 可以得出以下结论. 对于  $\omega_p$  峰和 a 峰, 本文与文献[15]的指认一致. 文献[15]对 b 峰的指认基本正确, 但未态波函数包含有明显的  $5d_E$  成分. c 峰中确实含有  $4f \rightarrow 5d_T$  跃迁(3.79 eV), 但  $4f \rightarrow 5d_E$  跃迁(3.63, 3.80 eV) 更突出, 并且很多跃迁伴随有  $2p$  轨道成分很大的变化, 甚至主要是  $2p$  成键带和反键带间的跃迁(例如 3.68, 3.77, 3.87 eV). d 峰含有  $2p \rightarrow 5d_T$  跃迁(5.12 eV), 但伴有  $4f \rightarrow 5d_T$  跃迁, 有些甚至主要是  $4f \rightarrow 5d_T$  (或  $5d_{TE}$ ) 跃迁(4.88, 4.91, 5.11 eV), 或者  $2p$  成键带和反键带间的跃迁(例如 4.81, 4.95, 5.22 eV). e 峰主要是  $B 2p \rightarrow \text{Eu } 5d_T$  跃迁, 与 Kimura 等人的指认基本一致, 但  $2s, 2p$  组分伴随跃迁也有比较大的变化. 从文献[15]的图 4 看, 在 f 峰与 g 峰之间辨别不出明确的峰位, 参考  $\text{YbB}_6$  的有关曲线, 可认为有两个 f 峰, 计算结果也是两个峰. Kimura 等人认为在 f 峰中存在  $\text{Eu } 4f \rightarrow 5d_T, B 2s2p \rightarrow \text{Eu } 5d_T$  或  $\rightarrow \text{Eu } 4f$  跃迁, 在计算结果中都有(例如 9.80, 8.58, 8.83, 10.36 eV 等处的跃迁), 但还有许多其它重要跃迁, 如  $4f \rightarrow 2s2p$ (10.27 eV),  $2p \rightarrow 5d_E$ (9.85, 10.00 eV),  $2p \rightarrow 5d_{ET}$ (8.98 eV),  $2p \rightarrow 5d_{TE}$ (8.71, 8.77, 10.22 eV), 以及  $B 2s2p$  的成键与反键轨道间跃迁, 如 8.81, 10.14, 10.15, 10.52 eV 的跃迁等. g 峰的计算结果与 Kimura 等人预期的跃迁差别比较大, 虽有  $4f \rightarrow 5d_T$  跃迁(10.26 eV, 比较弱, 未列在表 1 中), 出现更多的是  $4f \rightarrow 2s$  跃迁(例如 10.73 eV), 还有多个伴随有  $B 2s2p$  轨道成分变化大的  $2p(s) \rightarrow 5d_E$ (11.23, 11.17 eV),  $2p \rightarrow 5d_{ET}$ (10.93 eV) 以及  $\rightarrow 5d_{TE}$  或  $5d_T$  的跃迁. h 峰中包含多

个  $2p(s) \rightarrow 4f$  跃迁(12.62, 13.38 eV), 与 Kimura 等人的预期一致, 但也有硼的  $2p$  成键-反键间的跃迁(12.90, 12.96 eV).  $i_1$  和  $i_2$  峰的计算结果与 Kimura 等人的预期差别比较大, 虽然伴随跃迁  $B 2s2p$  轨道成分有很大变化, 但  $\text{Eu } 5d$  轨道成分也有显著变化, 不能认为是纯的硼原子内  $2s \rightarrow 2s-2p$  反键轨道的跃迁. Kimura 等人对 j 峰的指认与计算结果完全不同, 不是硼原子内部轨道间电子跃迁, 而是  $\text{Eu } 5p$  轨道到  $B 2s2p$  和  $\text{Eu } 5d_{TE}$  轨道的跃迁. 文献[15]只指出一个 k 峰(22.5 eV), 但从其中的图 4 看, 该峰并不明显, 而在 22 至 28.5 eV 区间内应该有多个峰的叠加. 计算结果是 5 个峰, 分别记为  $k_1, k_2, k_3, k_4$  和 l 峰. 由于  $\text{Eu } 5p$  轨道与电子自旋有强烈的耦合作用, 考虑与不考虑旋轨耦合的计算结果有显著差别. 考虑旋轨耦合后  $k_2$  峰计算值在 22.20 eV, 与文献值比较一致. 考虑旋轨耦合后峰的数目和强度有所改变, 但可以清楚看出是原来的那组峰红移和蓝移的结果, 这组峰对应的跃迁始态均可明确地指认为  $5p$  带, 而旋轨耦合对终态的影响不大, 因此表 1 中列出的利用不考虑旋轨耦合的计算结果作出的谱峰指认仍然有效. 应该指出, 28 eV 处的峰还包含有  $B 2s2p$  成键轨道到其高能量反键轨道的跃迁.

总的说来, Kimura 等人的经验指认大部分是正确的, 但是比较粗糙, 与计算结果比较, 有不少对谱峰强度有重要贡献的电子跃迁没有考虑, 也有一些谱峰的归属不准确. 这是因为他们把能带间电子跃迁的图象过分简化了, 主要根据  $\Gamma$  点能带的能级分布讨论问题, 而实际上在  $\Gamma$  点发生的电子跃迁对谱峰强度的贡献比较小(因而未被列入表 1). 由于原子构成晶体以后, 原子轨道相互作用构成能带, 单电子态发生很大变化, 在不同  $\vec{k}$  点能带不同. 因此讨论由带间跃迁决定的光学性质, 只从原子轨道出发分析问题是不全面的.

图 2 中能量损失函数谱的第一个峰显然是 X 点附近能带交叠处导带自由电子和价带空穴的电子等离子体振荡峰. 第二个峰位于约 18 eV 处. 在 18 eV 附近计算得到的  $\varepsilon_1 \approx 0$ ,  $\varepsilon_2$  的值很小, 没有对应的比较强的能带间电子跃迁峰, 因此第二个峰应该是源于  $\text{EuB}_6$  的价层电子(不包括  $\text{Eu } 5p$  电子)的电荷整体振荡(群体激发). 位于约 24.5 eV 处的第三个峰, 应源自  $5p_{3/2}$  电子的激发, 该处  $\varepsilon_1$  很小, 有  $5p_{3/2}$  到  $5d_T$  导带的跃迁. 位于约 30 eV (27-32 eV) 处的第四个峰, 是几个峰的叠加, 位置与  $5p_{1/2}$  电子激发峰靠

近,应主要与 Eu  $5p_{1/2}$  电子激发有关.上述分析和文献[15]的指认是一致的.

### 3 结 论

利用更高精度的能带计算结果,计算了 0–40 eV 范围内 EuB<sub>6</sub> 的光电导率谱和能量损失函数等,计算与实验结果一致,表明能带结构和光学常数计算的结果反映客观实际,根据各对价带-导带之间电子跃迁的计算结果解释相关光电导率谱峰是可行的.对光电导率谱和能量损失函数谱的数据进行了详细的分析,对实验测定谱峰作出理论指认.与前人对谱峰的经验指认比较,本文的指认更明确和具体地阐明了各谱峰和能带间电子跃迁的对应关系,证实了 Kimura 等人根据实验结果推测的经验指认的合理部分,指出其不准确的部分,并补充了他们没有考虑到的对谱峰有重要贡献的若干能带间电子跃迁.

### References

- 1 Degiorgi, L.; Felder, E.; Ott, H. R.; Sarrao, J. L.; Fisk, Z. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **79**: 5134
- 2 Süllow, S.; Prasad, I.; Aronson, M. C.; Bogdanovich, S.; Sarrao, J. L.; Fisk, Z. *Phys. Rev. B*, **2000**, **62**: 11626
- 3 Broderick, S.; Ruzicka, B.; Degiorgi, L.; Ott, H. R.; Sarrao, J. L.; Fisk, Z. *Phys. Rev. B*, **2002**, **65**: 121102
- 4 Goodrich, R. G.; Harrison, N.; Vuillemin, J. J.; Teklu, A.; Hall, D. W.; Fisk, Z.; Young, D.; Sarrao, J. *Phys. Rev. B*, **1998**, **58**: 14896
- 5 Aronson, M. C.; Sarrao, J. L.; Fisk, Z.; Whitton, M.; Barndt, B. L. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**: 4720
- 6 Denlinger, J. D.; Clack, J. A.; Allen, J. W.; Gweon, G. H.; Poirier, D. M.; Olson, C. G.; Sarrao, J. L.; Bianchi, A. D.; Fisk, Z. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, **89**: 157601
- 7 Caimi, G.; Broderick, S.; Ott, H. R.; Degiorgi, L.; Bianchi, A. D.; Fisk, Z. *Phys. Rev. B*, **2004**, **69**: 012406
- 8 Kim, J. H.; Lee, Y.; Homes, C. C.; Rhyee, J. S.; Cho, B. K.; Oh, S. J.; Choi, E. J. *Phys. Rev. B*, **2005**, **71**: 075105
- 9 Urbano, R. R.; Pagliuso, P. G.; Rettori, C.; Schlottmann, P.; Nakatsuji, S.; Fisk, Z.; Sarrao, J. L.; Bianchi, A.; Oseroff, S. B. *J. Appl. Phys.*, **2005**, **97**: 10A924
- 10 Urbano, R. R.; Pagliuso, P. G.; Rettori, C.; Schlottmann, P.; Sarrao, J. L.; Bianchi, A.; Nakatsuji, S.; Fisk, Z.; Velazquez, E.; Oseroff, S. B. *Phys. Rev. B*, **2005**, **71**: 184422
- 11 Caimi, G.; Perucchi, A.; Degiorgi, L.; Ott, H. R.; Pereira, V. M.; Neto, A. H. C.; Bianchi, A. D.; Fisk, Z. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, **96**: 016403
- 12 Massidda, S.; Continenza, A.; de Pascale, T. M.; Monnier, R. *Z. Phys. B: Condens. Matter.*, **1997**, **102**: 83
- 13 Kunes, J.; Pickett, W. E. *Phys. Rev. B*, **2004**, **69**: 165111
- 14 Jiang, J.; Bian, J.; Li, L. M. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2007**, **28**: 2167 [姜 骏, 卞 江, 黎乐民. 高等学校化学学报, **2007**, **28**: 2167]
- 15 Kimura, S.; Nanba, T.; Tomikawa, M.; Kunii, S.; Kasuya, T. *Phys. Rev. B*, **1992**, **46**: 12196
- 16 Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsem, G. K. H.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. (Computer Code) WIEN2K. Karlheinz Schwarz, Techn. Wien: Universität Wien, 2001
- 17 Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, **45**: 13244
- 18 Perdew, J. P.; Bruke, S.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 3865
- 19 Anisimov, V. I.; Solovyev, I. V.; Korotin, M. A.; Czyzyk, M. T.; Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B*, **1993**, **48**: 16929
- 20 Blöchl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. *Phys. Rev. B*, **1994**, **49**: 16223