УДК 535.324+535.341] : 546.3

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Ni—Cu

И. И. Сасовская и *М. М. Носков*

Изучена частотная дисперсия показателя преломления n и коэффициента поглощения k сплавов никеля с 2, 14, 46, 67, 78, 88 и 95% ат. меди в спектральном интервале от 0.3 до 17 мкм, т. е. как в области межполосных, так и в области внутриполосных электронных переходов. Оптические данные для сплавов в области внутриполосных переходов анализируются в двухполосной модели проводимости. Определены микрохарактеристики электронов — частота релаксации γ и плазменная частота Ω — и описаны их концентрационные зависимости. Установлена корреляция между концентрационными зависимостями Ω и электронной удельной теплоемкостью. Показано, что оптические спектры поглощения сплавов Ni—Cu существенно изменяются при переходе через критическую для существования ферромагнетизма концентрацию меди. Данные по межполосному поглощению качественно согласуются с результатами расчета плотности состояний в приближении когерентного потенциала [1].

Сплавы Ni—Cu рассматриваются обычно как классическая модельная система, представляющая многие системы сплавов между благородным и переходным металлами. Ni—Cu сплавы обладают гранецентрированной кубической решеткой без упорядоченных фаз и могут считаться идеальными твердыми растворами замещения. Они ферромагнитны до ~56% ат. Cu и парамагнитны при более высоком содержании меди.

Все это, а также то, что электронная структура чистых никеля и меди лучше всего изучена среди других благородных и переходных металлов, стимулировало большое число теоретических и экспериментальных работ по Ni—Cu сплавам. Однако только в последнее время экспериментальное, оптическое и фотоэмиссионное изучение этих сплавов выявило важные особенности их электронной структуры.

В литературе уже сообщалось об оптических измерениях — абсорбции [2], фотоэмиссии [3] и отражения [4] на некоторых сплавах Ni—Cu в основном в области спектра 1—6 эв. Однако полных измерений оптических постоянных на сплавах Ni—Cu до сих пор не проводилось.

В настоящей работе сообщается об исследовании оптических свойств — показателя преломления и коэффициента поглощения сплавов Ni—Cu в интервале спектра от 0.3 до 17 мкм, т. е. как в области межполосных, так и внутриполосных электронных переходов. В работе использован поляриметрический метод, позволяющий проводить более детальный анализ структур межполосного поглощения.

По полученным значениям n и k определены микрохарактеристики электронов проводимости сплавов. Проводится также качественное сравнение экспериментальной световой проводимости сплавов с рассчитанной в приближении когерентного потенциала плотностью состояний.

Экспериментальная часть

Сплавы никеля с медью были выплавлены в вакууме из никеля чистоты 99.99% и электролитической меди и тщательно гомогенизировались. По данным химического анализа они содержали 2, 15, 47. 9, 68.6, 79.7, 88.3, 95.4% вес. Cu. Из каждого слитка были откованы образцы размерами 20×4×140 и 20×4×70 мм. Зеркальные поверхности готовились

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

механической шлифовкой и полировкой, после чего следовал вакуумный отжиг 2—3 часа при 400—500° С, для устранения дефектов структуры на поверхности.

Измерения оптических постоянных n и k выполнены поляриметрическим методом Битти в схеме с тремя отражениями от идентичных образцов для области спектра 1—17 мкм и с одним отражением от 1 до 0.3 мкм. Детали экспериментальной установки описывались ранее [5].

Ошибки средних значений n и k определялись по разбросу данных в разных сериях измерений, они составляли 2% для n и 1% для k.

Помимо основных оптических измерений n и k, на тех же образцах определены макрохарактеристики сплавов: статическая проводимость $\sigma_{стат.}$ и остаточное сопротивление $\rho_{ост.}$.

Внутриполосное поглощение

Как и в чистых металлах, оба коэффициента n и k сплавов Ni—Cu в диапазоне спектра 17—3 мкм представляют монотонно спадающие с уменьшением длины волны функции, причем $k > n$. Концентрационные зависимости k и отражательной способности R для отдельных длин волн из инфракрасного (ИК) диапазона имеют минимумы около 50% меди, где максимально остаточное сопротивление сплавов Ni—Cu. Такой характер концентрационной зависимости k и R согласуется с выводами теории [6] и указывает на главенствующую роль электронов проводимости в данном спектральном интервале.

Если справедливо приближение однополосной проводимости, то экспериментальные $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ (вещественная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости) описываются обычными формулами Друде—Зинера, а зависимость $\varepsilon_2\omega$ от ε_1 представляет прямую, идущую из начала координат.

Экспериментальные зависимости $\varepsilon_2\omega$ от ε_1 у сплавов Ni—Cu действительно прямолинейны в длинноволновой части ИК диапазона, но не идут в нуль координат, а отсекают от оси ординат значительные отрезки (рис. 1). В более коротковолновом диапазоне, а для богатых медью сплавов и меди даже в ИК области, прямолинейная зависимость сменяется резким спадом, что может быть следствием присутствия еще одной группы носителей с частотой релаксации $\gamma_2 \geqslant \gamma_1$.

Для обработки экспериментальных данных нами использованы формулы Друде—Зинера, обобщенные на случай двухполосной проводимости,

$$-\varepsilon_1 = \frac{\Omega_1^2}{\omega^2+\gamma_1^2} + \frac{\Omega_2^2}{\omega^2+\gamma_2^2}; \quad \varepsilon_2\omega = \frac{\Omega_1^2\gamma_1}{\omega^2+\gamma_1^2} + \frac{\Omega_2^2\gamma_2}{\omega^2+\gamma_2^2}. \qquad (1)$$

Записывая систему уравнений (1) с экспериментальными значениями ε_1 и ε_2 для двух длин волн, можно было, согласно [7], решить ее и определить микрохарактеристики электронов проводимости.

Усредненные микрохарактеристики γ_1, Ω_1, γ_2 и Ω_2, полученные по нескольким парам длин волн, приведены в табл. 1. Значения γ_1, Ω_1^2 найдены с точностью ~5%, γ_2, Ω_2^2 — с точностью 40—50%.

По найденным значениям γ и Ω была рассчитана предельная при $\omega \to 0$ оптическая проводимость $\sigma_{опт.} = \Omega^2/4\pi\gamma$ каждой из двух групп носителей в сплавах Ni—Cu (табл. 1). Видно, что почти всегда $\sigma_1 > \sigma_2$, т. е. основной вклад в электропроводность сплавов при постоянном токе вносит одна группа носителей.

Предельная оптическая проводимость первой группы носителей имеет качественно ту же концентрационную зависимость, что и статическая проводимость и численно близка к ней (рис. 2, *а*).

Для проводимости второй группы носителей σ_2 характерна иная, не совпадающая с ходом $\sigma_{стат.}$ концентрационная зависимость: с увеличением содержания меди σ_2 растет, достигая максимума при 15—20% ат. Cu, а затем плавно уменьшается, снова резко возрастая в области составов,

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

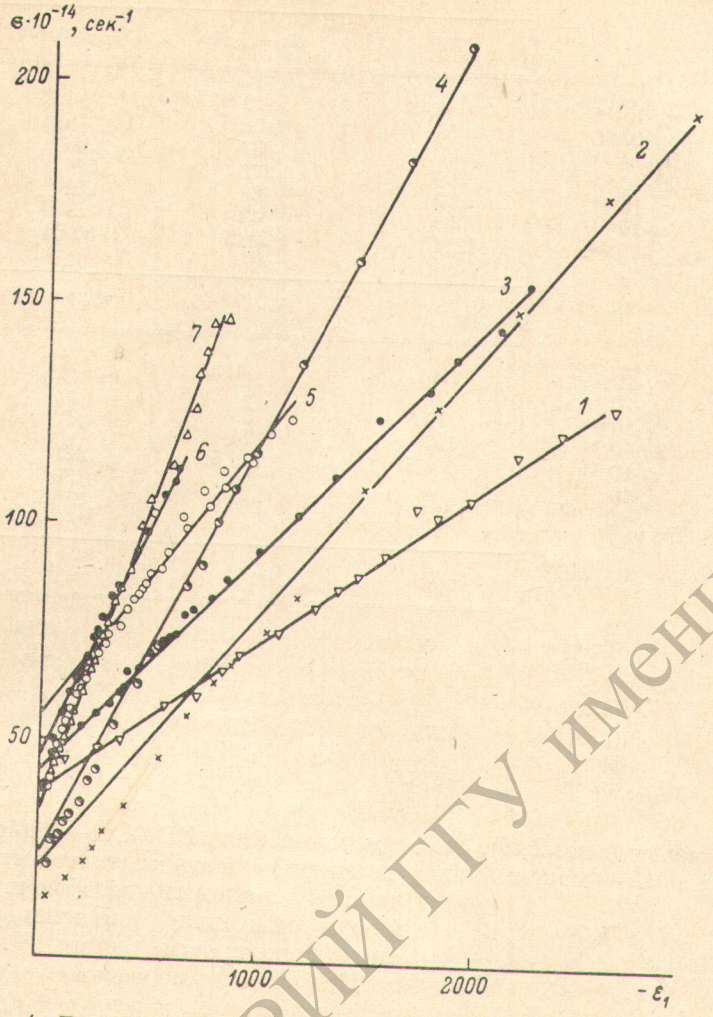

Рис. 1. Диаграммы Арганда никеля (*1*), меди (*2*) и сплавов никеля с 46% (*3*), 95% (*4*), 15% (*5*), 2% (*6*) и 67% Cu (*7*).

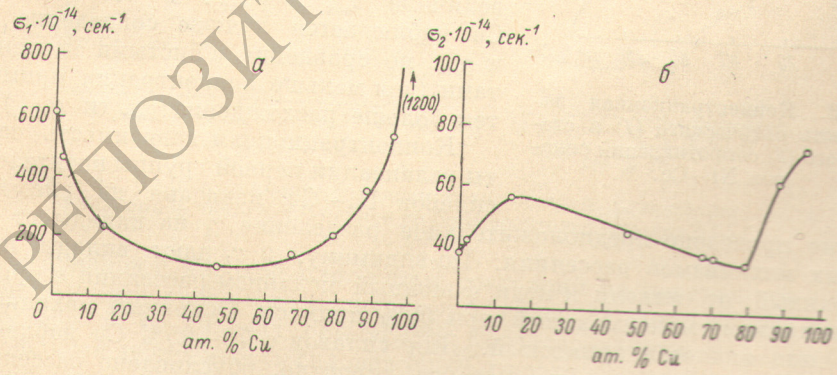

Рис. 2. Концентрационные зависимости проводимостей первой группы носителей σ_1 (*а*) и второй группы носителей σ_2 сплавов Ni—Cu (*б*).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорины

Таблица 1

	Сплав		
	Ni	Ni —2% Cu	Ni —15% Cu
$\gamma_1 \cdot 10^{-14}$	0.44	0.64	0.79
$\gamma_2 \cdot 10^{-14}$	55	52	16
$\Omega_1^2 \cdot 10^{-30}$	33.6	37	23
$\Omega_2^2 \cdot 10^{-30}$	263	272	114
$\sigma_1 \cdot 10^{-14}$	609	460	232
$\sigma_2 \cdot 10^{-14}$	38	42	57
$\sigma_{стат.} \cdot 10^{-14}$	1211	790.9	324.4
	Ni—46% Cu	Ni —67% Cu	Ni—78% Cu
$\gamma_1 \cdot 10^{-14}$	1.46	1.68	1.55
$\gamma_2 \cdot 10^{-14}$	31	47	23.6
$\Omega_1^2 \cdot 10^{-30}$	19.5	33	43
$\Omega_2^2 \cdot 10^{-30}$	175	224	106
$\sigma_1 \cdot 10^{-14}$	106.5	156.5	221
$\sigma_2 \cdot 10^{-14}$	45	38	36
$\sigma_{стат.} \cdot 10^{-14}$	151.0	236.2	348.9
	Ni—87% Cu	Ni—95% Cu	Cu
$\gamma_1 \cdot 10^{-14}$	1.0	0.93	0.46
$\gamma_2 \cdot 10^{-14}$	5.3	4.4	2.2
$\Omega_1^2 \cdot 10^{-30}$	47	65	69
$\Omega_2^2 \cdot 10^{-30}$	42	52	50
$\sigma_1 \cdot 10^{-14}$	374	558	1199
$\sigma_2 \cdot 10^{-14}$	63	94	181
$\sigma_{стат.} \cdot 10^{-14}$	638.8	939.5	—

богатых медью (рис. 2, *б*). Заметим, что вблизи 19% Cu — районе первого максимума σ_2 — максимальны магнитная часть статического сопротивления ρ_m и аномальный эффект Холла, что предположительно объяснено усложнением поверхности Ферми [8].

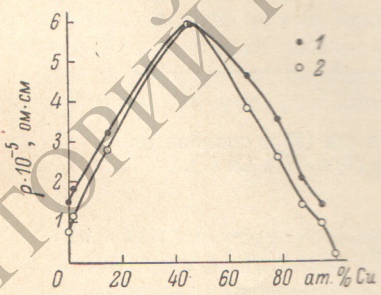

Рис. 3. Концентрационная зависимость оптического (*1*) и статического (*2*) сопротивлений сплавов Ni—Cu.

На рис. 3 проведено сопоставление оптического $\rho_{опт.} = \rho_1 \rho_2 / (\rho_1 + \rho_2)$ и статического сопротивлений сплавов Ni—Cu. Их концентрационные зависимости качественно совпадают, однако по абсолютной величине $\rho_{опт.} \geqslant \rho_{стат.}$. В сплавах Ni—Cu наблюдается лучшее совпадение $\rho_{опт.}$ и $\rho_{стат.}$ по сравнению с чистыми компонентами (чем меньше концентрация примеси, тем больше расхождение $\rho_{опт.}$ и $\rho_{стат.}$).

Концентрационная зависимость частоты релаксации первой группы носителей γ_1 сплавов Ni—Cu показана на рис. 4, *а*. Там же проведено предположительное разделение γ_1 на вклады от различных механизмов рассеяния. По-видимому, в γ_1 дают вклады почти постоянный от никеля к меди фононный механизм рассеяния и примесный механизм, максимальный при 50% примеси. Основным механизмом рассеяния является примесный. Для сплавов с 70—95% Cu наблюдено аномальное возрастание γ_1, которое, вероятно, обусловлено рассеянием на локальной примесной *d*-подполосе никеля, частично выходящей на уровень Ферми.

Плазменная частота Ω_1 сплавов Ni—Cu почти постоянна до концентраций ~50% Cu. По-видимому, начиная с 56% Cu — критической для

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Таблица 2

	Сплав		
	Ni	Ni—2% Cu	Ni—15% Cu
$\gamma_1 \cdot 10^{-14}$	0.44	0.64	0.79
$\gamma_2 \cdot 10^{-14}$	55	52	16
$\Omega_1^2 \cdot 10^{-30}$	33.6	37	23
$\Omega_2^2 \cdot 10^{-30}$	263	272	114
$\sigma_1 \cdot 10^{-14}$	609	460	232
$\sigma_2 \cdot 10^{-14}$	38	42	57
$\sigma_{стат.} \cdot 10^{-14}$	1211	790.9	324.4
	Ni—46% Cu	Ni—67% Cu	Ni—78% Cu
$\gamma_1 \cdot 10^{-14}$	1.46	1.68	1.55
$\gamma_2 \cdot 10^{-14}$	31	47	23.6
$\Omega_1^2 \cdot 10^{-30}$	19.5	33	43
$\Omega_2^2 \cdot 10^{-30}$	175	224	106
$\sigma_1 \cdot 10^{-14}$	106.5	156.5	221
$\sigma_2 \cdot 10^{-14}$	45	38	38
$\sigma_{стат.} \cdot 10^{-14}$	151.0	236.2	348.9
	Ni—87% Cu	Ni—95% Cu	Cu
$\gamma_1 \cdot 10^{-14}$	1.0	0.93	0.46
$\gamma_2 \cdot 10^{-14}$	5.3	4.4	2.2
$\Omega_1^2 \cdot 10^{-30}$	47	65	69
$\Omega_2^2 \cdot 10^{-30}$	42	52	50
$\sigma_1 \cdot 10^{-14}$	374	558	1199
$\sigma_2 \cdot 10^{-14}$	63	94	181
$\sigma_{стат.} \cdot 10^{-14}$	638.8	939.5	—

существования ферромагнетизма концентрации, — Ω_1 начинает резко расти (рис. 4, *б*).

Попытаемся сопоставить изменения плазменной частоты в сплавах Ni—Cu с вариацией электронной удельной теплоемкости. Замечено, что

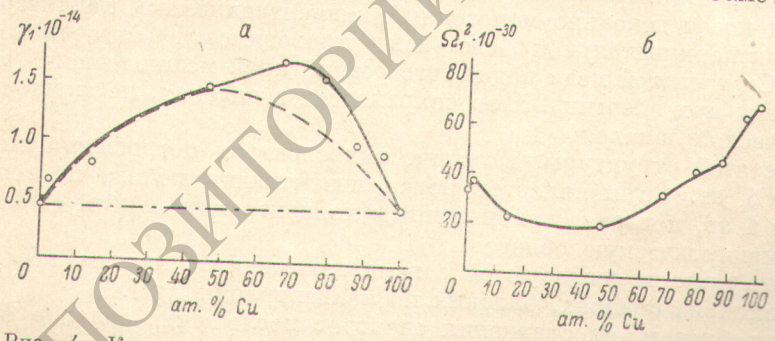

Рис. 4. Концентрационные зависимости частоты релаксации (*а*) и плазменной частоты (*б*) первой группы носителей сплавов Ni—Cu.

для материалов с высокой плотностью состояний на поверхности Ферми значения плазменной частоты получаются ниже [9]. Аналогичное наблюдение сделано на сплавах Fe—Ni [10]. Согласно данным [11], электронная удельная теплоемкость сплавов Ni—Cu почти постоянна до ~56% Cu и резко падает в богатых медью сплавах. Таким образом, наблюдается обратно пропорциональное соотношение между концентрационными зависимостями плазменной частоты и электронной удельной теплоемкостью.

Численные значения частоты релаксации γ_2 на порядок выше, чем значения частоты релаксации γ_1, как в никеле, так и в сплавах. Частота ре-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

лаксации γ_2 сплавов Ni—Cu уменьшается с ростом содержания меди, а затем резко возрастает в области составов, с 50—80% Cu. Значения γ_2 низки в сплаве с 15% Cu, с 90—95% Cu и в чистой меди. Уменьшение ее приводит к тому, что релаксация носителей второй группы заметна уже в ИК области, а соответствующая диаграмма Арганда отклоняется там от прямолинейного хода.

Можно предположительно разделить частоту релаксации γ_2 сплавов Ni—Cu на вклады примесного механизма рассеяния, магнонного механизма рассеяния в ферромагнитных сплавах Ni—Cu и небольшого фононного вклада. В области 50—80% Cu γ_2 резко возрастает, как мы полагаем, вследствие рассеяния на примесной *d*-подполосе никеля. Там же наблюдается и аномалия Ω_2.

Таким образом, длинноволновые оптические свойства сплавов Ni—Cu указывают, что в области концентрации меди от 60% и выше возникает особая электронная структура, которой нет в сплавах, богатых никелем.

Межполосное поглощение

Экспериментальная световая проводимость никеля и сплавов Ni—Cu в диапазоне спектра 0.3—1.5 мкм представлена на рис. 5. На кривой световой проводимости никеля наблюдаются всплески от межполосных переходов при энергиях 1.55, 2.3 и 2.6 эв. В спектре поглощения сплавов с 2—46% ат. Cu повторяются структуры межполосного поглощения никеля. При этом заметны, однако, их изменения: сдвиг в низкоэнергетическую область и изменение интенсивностей. Межполосный переход при энергии 1.55 эв постепенно сдвигается до энергии 1.3 эв в сплаве с 46% ат. Cu, а при 2.3 эв — до энергии 2.0 эв в этом же сплаве. Существенно возрастает интенсивность пика 2.3—2.0 эв, почти не заметного в чистом никеле.

Полученные результаты в общем согласуются с фотоэмиссионными наблюдениями Сэйба и Спайсера [3], которые получили в сплавах с 0—30% Cu почти неизменнные структуры плотности состояний чистого никеля. Сэйб и Спайсер отметили изменение плотности состояний лишь в эквиатомных сплавах. Однако оптические данные, полученные здесь, показывают, что изменения спектров поглощения начинаются гораздо раньше и носят довольно монотонный концентрационный характер.

Из экспериментальной световой проводимости сплавов с 78—95% ат. Cu и чистой меди видно, что резкий край межполосного поглощения меди при энергии 2.1 эв сохраняется в сплавах, не смещаясь по энергетической шкале.

Кроме этой структуры, в оптических спектрах поглощения сплавов с 67—95% ат. Cu появляется новая интенсивная полоса поглощения в районе 1 эв, которая с уменьшением концентрации никеля сдвигается в низкоэнергетическую область.

Эти результаты согласуются с измерениями фотоэмиссии, абсорбции и отражения на сплавах, близких по концентрации [2-4].

Таким образом, из сравнения спектров поглощения сплавов Ni—Cu никеля и меди ясно, что все исследованные сплавы можно подразделить на две большие группы: до 46% Cu и свыше 67% Cu. В центре промежуточной области концентраций (46—67% Cu) расположена критическая для существования ферромагнетизма концентрация 56% Cu.

Спектры поглощения сплавов до 46% Cu почти идентичны спектру чистого никеля, тогда как сплавы второй концентрационной области имеют спектры поглощения меди с дополнительной «примесной» полосой от атомов никеля. Таким образом, экспериментально выявляются две области концентраций: медно- и никеле-подобные. Это означает, что при расчетах электронной структуры сплавов Ni—Cu следует исходить в одной области концентраций из электронного спектра никеля, а в другой — из спектра меди.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Именно такой подход использован при расчетах плотности состояний парамагнитных сплавов Ni—Cu в приближении когерентного потенциала, выполненных Стоксом, Вильямсом и Фаулкнером [1]. Рассчитывая плотность состояний богатых медью сплавов Cu—Ni, они исходили из энергетической зависимости плотности состояний чистого никеля.

Приближение когерентного потенциала, согласно этим авторам, дает полуколичественное объяснение оптическим данным для Cu—Ni сплавов,

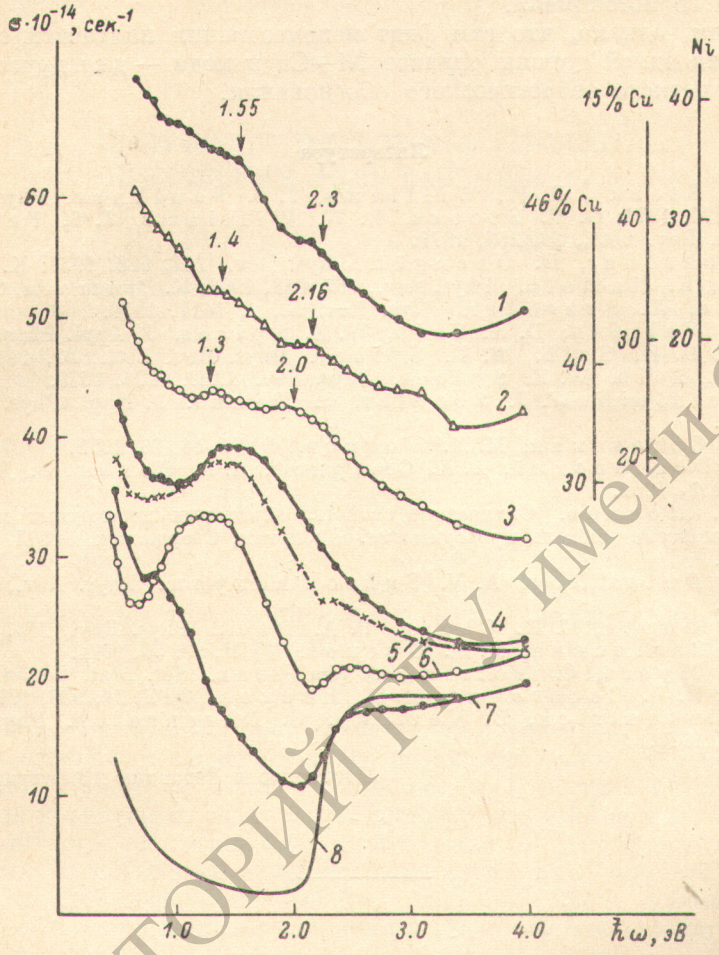

Рис. 5. Световая проводимость никеля (*1*), меди (*8*) и сплавов никеля с 15% (*2*), 46% (*3*), 67% (*4*), 78% (*5*), 88% (*6*) и 95 % Cu (*7*).

а именно, описывает образование и энергетическое положение раздельных *d*-подполос никеля и меди. Заметим, что этот результат приближения когерентного потенциала совпадает с качественными выводами из модели виртуальных связанных состояний, которая ранее использовалась для описания оптических и фотоэмиссионных спектров Cu—Ni [3, 11].

Расчеты показывают далее, как по мере роста содержания никеля примесная полоса растет за счет подполосы основы — меди, которая непрерывно теряет интенсивность, пока ее низкоэнергетический пик совсем не погашается в сплаве с 25% Ni. Эти расчетные данные полностью согласуются с экспериментальными оптическими спектрами поглощения сплавов Cu—Ni, полученными в данной работе.

Для богатых никелем сплавов Ni—Cu вычисления плотности состояний [1] в согласии с соответствующими вычислениями Киркпатрика, Велицкого и Эренрайха [12] показали, что структуры плотности состояний

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

почти не зависят от концентрации и очень сходны со структурами чистого никеля. Такая «*d*-полосная структура никеля» сохраняется в сплавах вплоть до 30—40% Cu.

И эти результаты расчета, видимо, находятся в согласии с экспериментальными спектрами поглощения сплавов Ni—Cu, описанными выше.

Таким образом, оптические данные в области межполосных переходов качественно соответствуют расчетам плотности состояний в приближении когерентного потенциала.

Отметим, однако, что сам факт использования плотности состояний никеля для одной группы сплавов Ni—Cu и меди — для другой, пока не имеет четкого теоретического обоснования.

Литература

[1] G. M. Stocks, R. W. Williams, J. S. Faulkner. Phys. Rev. B., *4*, 4390, 1971; G. M. Stocks, R. W. Williams, J. S. Faulkner. Phys. Rev. Lett., *26*, 253, 1971.

[2] K. Schröder, D. Önengüt. Phys. Rev., *162*, 628, 1967; K. Schröder, K. Mamola. Phys. Rev., *167*, 658, 1968; K. Mamola, Ch. E. McCain, K. Schröder. Phys. Rev. B., *1*, 1411, 1970.

[3] L. E. Walldèn, D. H. Seib, W. E. Spicer. J. Appl. Phys., *40*, 1281, 1969; D. H. Seib, W. E. Spicer. Phys. Rev. Lett., *20*, 1441, 1968; D. H. Seib, W. E. Spicer. Phys. Rev. B., *2*, 1676, 1970.

[4] J. Feinleib, W. J. Scouler, J. Hanus. J. Appl. Phys., *40*, 1400, 1969.

[5] И. И. Сасовская, М. М. Носков. ФММ, *33*, 86, 1972.

[6] С. В. Вонсовский, А. А. Смирнов, А. В. Соколов. ДАН СССР, *80*, 353, 1951.

[7] М. М. Носков. Оптические свойства некоторых переходных металлов и двухполосная модель проводимости. Препринт, Свердловск, ИФМ АН СССР, 1969.

[8] S. K. Dutta Roy, A. V. Subrahmanyam. Phys. Rev., *177*, 1133, 1969.

[9] K. P. Gupta, C. H. Cheng, P. A. Beck. Phys. Rev., *133*, 203, 1964.

[10] И. И. Сасовская, М. М. Носков. ФММ, *37*, 55, 1974.

[11] H. P. Myers, C. Norris, L. Walldèn. Sol. Stat. Comm., *7*, 1539, 1969; И. И. Сасовская, М. М. Носков. ФТТ, *14*, 999, 1972.

[12] S. Kirkpatrick, B. Velický, H. Ehrenreich. Phys. Rev., *1*, 3250, 1970.

Поступило в Редакцию 13 февраля 1974 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины