

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НИКЕЛЬ—ХРОМ В ОБЛАСТИ СПЕКТРА ОТ 250 ДО 1100 НМ

Н. Я. Горбань, В. С. Стацук, П. В. Петренко
и А. А. Шишловский

В области спектра от 250 до 1100 нм методом Битти измерены оптические постоянные сплава никель—хром с содержанием 5, 8, 15 и 32.5 ат. % хрома при комнатной температуре. Показано, что в случае сплавов никель—хром ни одна из существующих моделей (виртуального состояния, жесткой полосы) не может объяснить экспериментально полученных зависимостей $R(\hbar\omega)$, $\varepsilon(\hbar\omega)$, $\sigma(\hbar\omega)$ в широком интервале концентраций хрома.

Экспериментальные сведения об оптических характеристиках металлов и сплавов позволяют определить положение и размеры тех областей спектра, где имеют место внутривозбужденные и межзонные переходы. В то же время на основании результатов оптических исследований сплавов можно получить некоторую информацию об особенностях электронного спектра, если известен электронный спектр основы. Практически последнее реализуется в случае сплавов на основе никеля. Сведения об электронной структуре ферромагнитного никеля, в частности, результаты теоретических расчетов [1-3] и наличие конкретных моделей [4, 5] его энергетических полос могут служить основой при рассмотрении вопроса об особенностях электронной структуры сплавов никеля с другими металлами. Отметим, что изучение оптических свойств сплавов позволяет не только получить значения конкретных оптических характеристик сплавов, но и уточнить природу оптического спектра основы.

Нами исследованы при комнатной температуре в области 1.1 ÷ 4.9 эВ оптические свойства упорядоченных сплавов никель—хром с концентрациями 5, 8, 15 и 32.5 ат. % последнего. Необходимо отметить, что при малых концентрациях хрома эти сплавы исследовались ранее [6] лишь в видимой области спектра.

Сплавы были получены в атмосфере аргона и подвергнуты гомогенизирующему отжигу при 1300° С в течение 10 час. Зеркальные поверхности готовились механическим способом с последующим отжигом при температуре 450° С в течение 3 час. в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

Оптические постоянные n (показатель преломления) и k (показатель поглощения) сплавов, а также чистых никеля и хрома измерялись поляризметрическим методом [7] при углах падения от 70 до 80°. Погрешность в измерении n и k составляла 1 ÷ 2%.

Результаты измерений n и k сплавов никель—хром с содержанием последнего 5, 8, 15 и 32.5 ат. %, а также чистого хрома приведены в таблице. Полученные нами значения n и k для никеля согласуются с [4, 8]. Для хрома n практически совпадают, а k несколько выше, чем в [9].

Для качественной оценки процессов поглощения были вычислены значения отражательной способности R при нормальном падении. На рис. 1 приведены кривые отражательной способности $R(\hbar\omega)$ сплавов, а также никеля и хрома. В области 1.1 ÷ 2.4 эВ кривые всех изученных сплавов практически совпадают с аналогичной кривой для чистого никеля. Такое поведение

Оптические постоянные n и x хрома и сплавов никель—хром

$\lambda, \text{Å}$	5% Cr		8% Cr		15% Cr		32.5% Cr		Cr	
	n	x	n	x	n	x	n	x	n	x
2537	1.29	2.19	1.35	2.07	1.19	1.97	1.02	1.89	0.75	1.96
2652	1.40	2.16	1.40	2.04	1.27	1.99	1.07	1.94	0.77	2.11
2699	1.43	2.17	1.44	2.10	1.29	1.96	1.12	2.03	0.79	2.17
2753	1.47	2.15	1.45	2.02	1.31	1.98	—	—	0.80	2.20
2804	1.49	2.12	1.51	1.98	1.31	1.99	1.12	2.02	0.82	2.25
2894	1.47	2.12	1.49	2.01	1.34	2.00	1.11	2.06	0.80	2.35
2967	1.47	2.12	1.49	1.98	1.34	2.00	1.08	2.08	—	—
3022	1.48	2.10	1.52	2.00	1.34	1.98	1.07	2.12	0.88	2.44
3126	1.45	2.14	1.46	2.03	1.30	2.05	1.14	2.14	0.91	2.52
3341	1.41	2.22	1.41	2.10	1.27	2.11	1.14	2.26	1.00	2.72
3650	1.39	2.39	1.39	2.23	1.19	2.43	1.17	2.45	1.14	2.88
4047	1.38	2.63	1.40	2.44	1.29	2.65	1.23	2.71	1.24	3.17
4358	1.43	2.81	1.47	2.63	1.33	2.68	1.30	2.99	1.36	3.44
4550	1.45	2.97	1.45	2.86	1.40	2.81	1.43	3.14	1.54	3.66
4700	1.51	3.08	1.50	2.95	1.44	2.87	1.53	3.23	1.66	3.75
4800	1.54	3.13	1.51	3.00	1.46	3.03	1.58	3.25	1.80	3.82
4900	1.53	3.18	1.52	3.02	1.43	2.99	1.61	3.37	1.86	3.84
5000	1.55	3.22	1.55	3.07	1.50	3.12	1.63	3.37	1.93	3.88
5100	1.56	3.25	1.54	3.10	1.54	3.15	1.71	3.46	2.01	3.90
5200	1.60	3.32	1.60	3.18	1.54	3.18	1.69	3.48	2.06	3.93
5300	1.63	3.38	1.64	3.17	1.55	3.22	1.74	3.48	2.13	3.92
5450	1.64	3.45	1.62	3.27	1.59	3.30	1.78	3.60	2.22	3.95
5600	1.65	3.51	1.66	3.32	1.60	3.38	1.88	3.69	2.34	3.94
5750	1.72	3.66	1.69	3.42	1.69	3.43	1.89	3.76	2.40	3.98
5900	1.80	3.74	1.70	3.46	1.70	3.48	1.94	3.83	2.53	4.05
6000	1.79	3.77	1.73	3.50	1.73	3.55	1.97	3.90	2.58	4.05
6100	1.82	3.87	1.74	3.57	1.73	3.57	2.02	3.94	2.62	4.05
6200	1.84	3.88	1.77	3.59	1.78	3.62	2.04	3.96	2.67	4.07
6400	1.88	3.99	1.81	3.68	1.80	3.72	2.07	4.04	2.72	4.06
6600	1.93	4.04	1.88	3.97	1.84	3.77	2.11	4.02	2.81	4.11
6750	1.97	4.10	1.88	3.82	1.87	3.84	2.15	4.06	2.87	4.11
6900	1.99	4.20	1.94	3.92	1.91	3.92	2.18	4.22	2.93	4.15
7200	2.06	4.34	2.01	4.05	1.98	4.10	2.34	4.30	3.03	4.17
7500	2.15	4.49	2.05	4.14	2.01	4.20	2.44	4.48	3.15	4.22
7800	2.22	4.61	2.10	4.27	2.08	4.34	2.53	4.56	3.23	4.22
8100	2.27	4.72	2.16	4.40	2.13	4.45	2.60	4.80	3.32	4.25
8400	2.36	4.86	2.21	4.51	2.16	4.55	2.71	4.96	3.37	4.28
8800	2.35	4.97	2.25	4.62	2.20	4.65	2.82	5.10	3.44	4.31
9200	2.47	5.10	2.29	4.71	2.20	4.76	2.92	5.23	3.51	4.30
9550	2.43	4.15	2.34	4.78	2.27	4.81	2.93	5.27	3.55	4.33
10000	2.45	5.21	2.32	4.84	2.30	4.90	3.00	5.43	3.58	4.33
10450	2.50	5.34	2.37	4.99	2.36	5.04	3.07	5.47	3.63	4.36
10750	2.51	5.38	2.43	5.09	2.42	5.15	3.14	5.57	3.62	4.37
11000	2.53	5.46	2.48	5.25	2.44	5.29	3.22	5.66	3.62	4.36

ние кривых $R(\hbar\omega)$ является характерной особенностью сплавов никель—хром до концентраций 32.5% последнего. Характерно также, что на кривых отражательной способности сплавов минимумы практически не смещаются по шкале энергий и совпадают с минимумом $R(\hbar\omega)$ никеля, расположенным при $4.1 \div 4.2$ эв (см. вставку на рис. 1).

Полученные данные свидетельствуют о том, что в сплавах никель—хром вплоть до концентраций 32.5% хрома край поглощения практически не сдвигается. Край же поглощения хрома расположен, согласно [10], при $0.2-0.8$ эв.

Дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon = n^2 - x^2$ сплавов вдали от резонансных частот дают дополнительную информацию об изменении характера поглощения свободными носителями. Из рис. 2 следует, что характер поглощения свободными носителями в сплавах не изменяется в области $1 \div 2$ эв (кривые для сплавов и чистого никеля практически совпадают).

О междузонном поглощении наиболее полную информацию дают дисперсионные зависимости высокочастотной проводимости $\sigma = nk\nu$ (ν — ча-

стота света), приведенные на рис. 3 для никеля, хрома и их сплавов с содержанием 5, 8, 15 и 32.5% хрома. Масштаб слева относится ко всем образцам, за исключением хрома, а масштаб справа — к чистому хрому.

В области $1.1 \div 4.9$ эв на дисперсионной кривой σ хрома проявляется интенсивная полоса с максимумом при $2.1 \div 2.6$ эв. Не исключено, что она является сложной. На дисперсионной кривой σ никеля наблюдается две полосы с максимумами при 4.7 и 1.45 эв и две слабые аномалии при $2.1 \div 2.2$ и $2.5 \div 2.6$ эв. Поведение их в сплавах никель—хром различно. Аномалия при $2.1 \div 2.2$ эв практически исчезает при добавлении 5% хрома и в остальных сплавах не проявляется. Зато в сплаве с содержанием

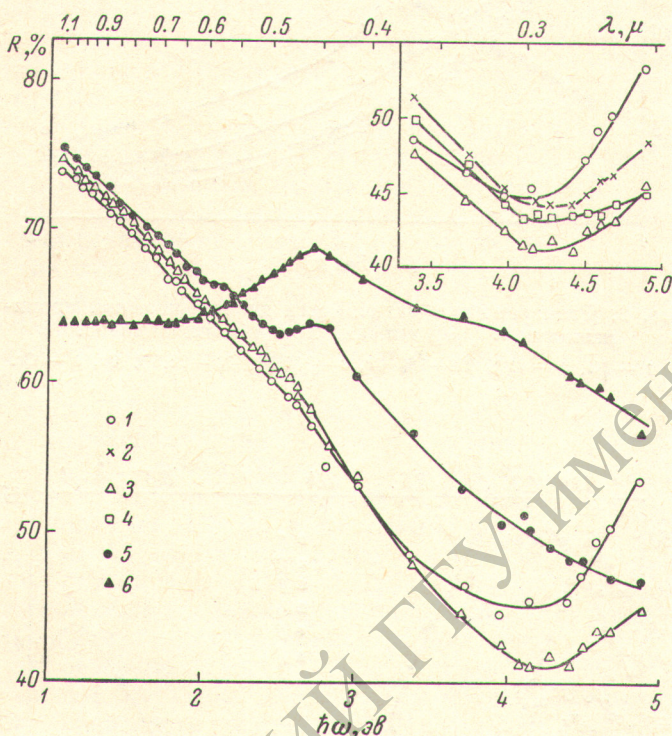


Рис. 1. Отражательная способность $R(\hbar\omega)$ никеля, хрома и их сплавов.

1 — Ni, 2 — 95% Ni—5% Cr, 3 — 92% Ni—8% Cr, 4 — 85% Ni—15% Cr, 5 — 67.5% Ni—32.5% Cr, 6 — Cr.

32.5% хрома появляется особенность, присущая чистому хрому, в виде четко выраженного максимума при 2.0 эв. Аномалия при $2.5 \div 2.6$ эв наблюдается во всех сплавах, хотя участок дисперсионной кривой σ в области этой аномалии все более сглаживается при увеличении концентрации хрома. Максимум при 1.45 эв очень устойчив в сплавах никель—хром, если и происходит его смещение, то в небольших пределах. Значение σ в максимуме сначала падает вплоть до концентраций хрома равных 15%, а затем увеличивается. Коротковолновый максимум вблизи 4.7 эв на дисперсионной кривой σ чистого никеля смещается на 0.15 эв в длинноволновую область спектра при добавлении 5% хрома, а затем практически не смещается при дальнейшем увеличении концентрации хрома. Значение σ в максимуме монотонно уменьшается с увеличением концентрации хрома. В сплаве с содержанием 32.5% хрома этот максимум еле заметен.

Таким образом, поведение особенностей на кривых высокочастотной проводимости при малых концентрациях хрома (исчезновение особенности при $2.5 \div 2.5$ эв, сдвиг максимума при 4.7 эв) позволяет утверждать, что в области малых концентраций хрома (до 5%) к этим сплавам можно применить модель жесткой полосы. Независимость же края поглощения от концентрации хрома и стабильность собственных частот в сплавах никель—

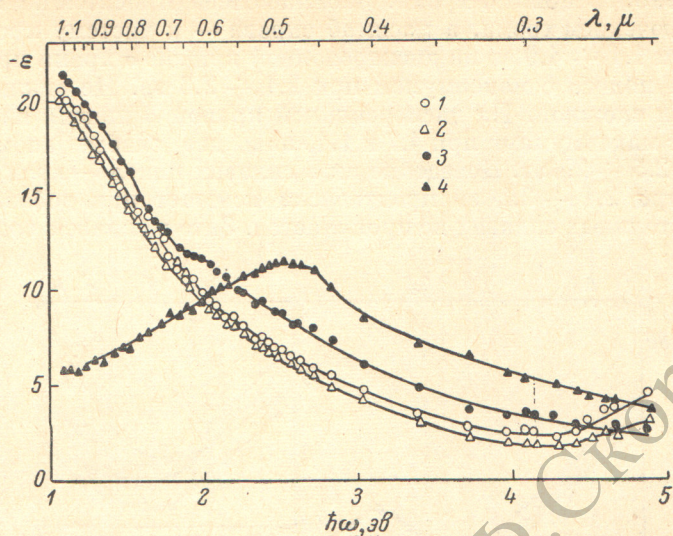


Рис. 2. Дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(\hbar\omega)$ никеля, хрома и их сплавов.

1 — Ni, 2 — 92% Ni—8% Cr, 3 — 67.5% Ni—32.5% Cr, 4 — Cr.

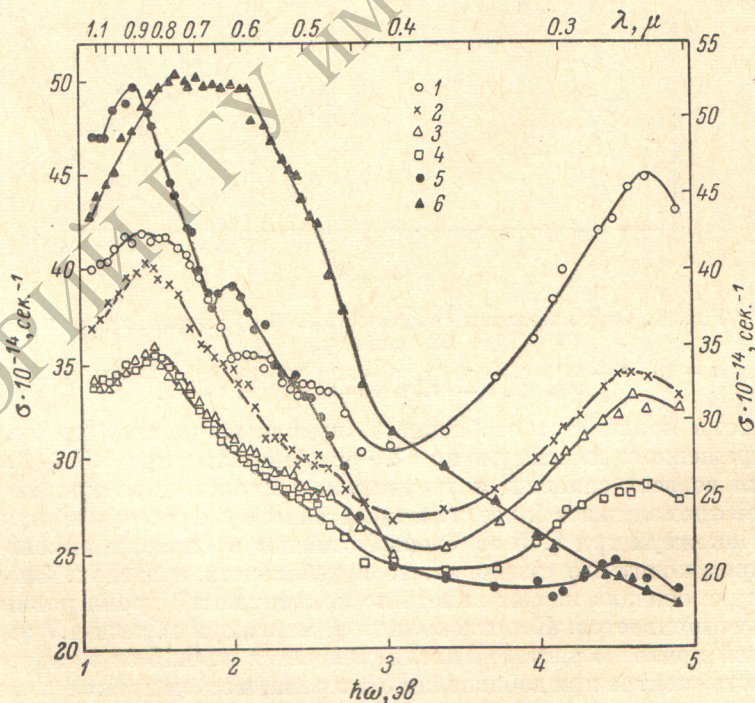


Рис. 3. Дисперсионные зависимости высокочастотной проводимости $\sigma(\hbar\omega)$ никеля, хрома и их сплавов.

1 — Ni, 2 — 95% Ni—5% Cr, 3 — 92% Ni—8% Cr, 4 — 85% Ni—15% Cr, 5 — 67.5% Ni—32.5% Cr, 6 — Cr. Масштаб справа относится к чистому хрому, а слева — ко всем остальным образцам.

хром при концентрациях хрома больше 5% показывает, что модель жесткой зоны не может объяснить экспериментальных кривых $R(\hbar\omega)$ и $\sigma(\hbar\omega)$ в широком интервале концентраций хрома. Косвенным аргументом в пользу высказанного утверждения может служить тот факт, что хром плохо растворяется в никеле [11], а значит, согласно [12], в этих сплавах не может образовываться единая d -полоса проводимости при концентрациях хрома больше 5%.

Ценную информацию об энергетическом спектре дает поведение тех особенностей на дисперсионной кривой σ , которые связаны с переходами из состояний, лежащих ниже уровня Ферми, на состояния, лежащие вблизи уровня Ферми, или же из состояний вблизи уровня Ферми в выше-лежащие. В случае никеля примерами таких особенностей являются максимум около 4.7 эв и аномалия при $2.1 \div 2.2$ эв.

Максимум около 4.7 эв ранее нами был отождествлен с переходом $L_1' \uparrow \rightarrow L_3 \uparrow$ вблизи точки L зоны Бриллюэна. Согласно модели жесткой полосы, добавка хрома должна приводить к сдвигу уровня Ферми (понижению), так как электронная концентрация хрома ($n=6$) меньше, чем никеля ($n=10$), а значит, переходы типа $L_1' \uparrow \rightarrow L_3 \uparrow$ будут начинаться при меньших энергиях фотонов. Последнее наблюдается при добавлении в никель 5% хрома.

Аномалия при $2.1 \div 2.2$ эв была нами отождествлена с переходами типа $X_2 \downarrow \rightarrow X_4' \downarrow$ вблизи точки X зоны Бриллюэна. На рис. 4 показаны энергетические зоны в окрестности точки X зоны Бриллюэна, согласно [1, 3, 5], и возможные переходы. Так как $X_2 \downarrow$ почти совпадает с уровнем Ферми [5], то переходы типа $X_2 \downarrow \rightarrow X_4' \downarrow$, согласно модели жесткой полосы, должны исчезать в сплавах никель—хром при малых концентрациях последнего. Эта особенность уже не наблюдается при добавке в никель 5% хрома. Согласно же модели виртуального связанного состояния [13, 14], нельзя было бы объяснить ее исчезновение.

Устойчивость максимума при $1.5 \div 1.6$ эв не противоречит высказанной точке зрения. Так как он связан с переходами типа $W_1 \downarrow \rightarrow W_1' \downarrow$ в точке W зоны Бриллюэна [5] и уровень $W_1 \downarrow$ находится намного ниже уровня Ферми [1-5], то понижение последнего не должно сказываться на положении этого максимума.

Связав аномалию при $2.1 \div 2.2$ эв с переходами типа $X_2 \downarrow \rightarrow X_4' \downarrow$, логично аномалию при $2.5 \div 2.6$ эв отождествить с переходами типа $X_2 \uparrow \rightarrow X_4' \uparrow$ (рис. 4). Эта аномалия, согласно модели жесткой полосы, не должна сдвигаться в сплавах никель—хром при малых концентрациях хрома. Если такая интерпретация верна, то, считая обменное расщепление s , p -состояний малым по сравнению с расщеплением d -состояний [15], можно экспериментально оценить обменное расщепление $3d$ -состояний

$$E(X_2 \downarrow) - E(X_2 \uparrow) \approx |E(X_4' \uparrow) - E(X_2 \uparrow)| - |E(X_4' \downarrow) - E(X_2 \downarrow)| = 0.4 \text{ эв.}$$

Полученное значение согласуется с [15], где обменное расщепление $3d$ -состояний оценивается в 0.5 эв.

Модель жесткой полосы не применима к сплавам никель—хром при концентрациях хрома больше 5%. Большая устойчивость высокоэнергетического максимума (4.7 эв), а также появление на кривой σ сплава 67.5% Ni — 32, 5% Cr максимума, характерного для чистого хрома, позволяет предположить, что хром образует виртуальные энергетические состояния [13, 14], лежащие ниже уровня Ферми. Мы считаем, что эти энергетиче-

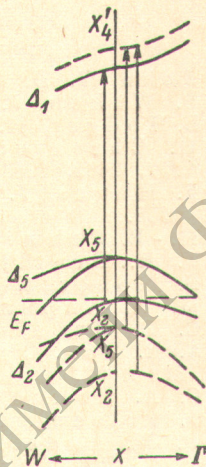


Рис. 4. Энергетические зоны ферромагнитного Ni в окрестности точки X зоны Бриллюэна.

Сплошными линиями показаны подзоны левых (\downarrow), а штриховыми — правых (\uparrow) спинов.

ческие состояния ответственны за оптическое поглощение для энергий фотонов около 2 эв. При увеличении концентрации хрома в сплавах должны все более рельефно проявляться переходы с виртуального энергетического состояния. Действительно, аномалия при 2.0 эв очень четко проявляется в сплаве с содержанием 32.5% хрома. Однако остается непонятным отсутствие такой особенности в сплавах с содержанием хрома 8 и 15%. Возможно, она маскируется фоном свободных электронов, который в этой области спектра довольно значительный.

Таким образом, в сплавах никель—хром при малых концентрациях хрома (до 5%) образуется единая ds -полоса проводимости, а при дальнейшем увеличении концентрации хрома образуются виртуальные связанные состояния, лежащие примерно на 2 эв ниже уровня Ферми.

Литература

- [1] John W. D. Connolly. Phys. Rev., 159, 415, 1967.
- [2] S. Wako, J. Yamashita. J. Phys. Soc. Japan, 19, 1342, 1964.
- [3] L. Hodges, H. Ehrenreich. N. D. Lang. Phys. Rev., 152, 505, 1966.
- [4] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, D. J. Olechna. Phys. Rev., 131, 2469, 1963.
- [5] J. Hanus, J. Feinleib, W. J. Scouler. J. Appl. Phys., 39, 1272, 1968.
- [6] H. - E. Schmidt, R. E. Hummel. Zs. Metall., 52, 337, 1961.
- [7] J. R. Beattie. Phil. Mag., 46, 235, 1955.
- [8] S. Roberts. Phys. Rev., 114, 104, 1959.
- [9] М. М. Кириллова, М. М. Носков. ФММ, 26, 952, 1968.
- [10] С. Е. McCain, K. Schröder. J. Phys. and Chem. Solids, 31, 878, 19.
- [11] А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 2. ГИФМЛ, М., 1962.
- [12] С. А. Немнов. ФММ, 24, 1016, 1967.
- [13] J. Friedel. Proc. Phys. Soc., B65, 769, 1952.
- [14] P. W. Anderson. Phys. Rev., 124, 41, 1961.
- [15] J. C. Phillips. J. Appl. Phys., 39, 755, 1968.

Поступило в Редакцию 21 марта 1972 г.
