

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Fe—Cr В ОБЛАСТИ СПЕКТРА 0.254—17 МКМ

Н. Я. Горбань, В. С. Стацук и М. П. Черноморец

При комнатной температуре в области спектра 0.254 ÷ 17 мкм измерены оптические постоянные n (показатель преломления) и k (показатель поглощения), а также определены дисперсионные зависимости диэлектрической постоянной $\epsilon(\lambda)$ и высокочастотной световой проводимости $\sigma(h\nu)$ системы сплавов Fe—Cr (2, 5, 12.5, 23.9 ат. % Cr). Установлено, что при увеличении концентрации Cr форма кривых $\sigma(h\nu)$ изменяется вследствие образования новой полосы поглощения, которая связана с локализованными состояниями, расположенными ниже уровня Ферми на 1.3 ÷ 1.4 эв. На основании аналитических соотношений, принятых для описания механизма поглощения в длинноволновой области спектра ($\lambda > 6$ мкм), вычислен ряд характеристик электронов проводимости.

Результаты исследований электронной структуры сплавов, особенно переходных металлов, представляют несомненный теоретический и практический интерес. В последнее время особое внимание уделяется изучению электронной структуры неупорядоченных сплавов в связи с обнаружением в таких системах виртуальных связанных состояний [1-3], которые можно обнаружить также оптическим методом [4]. В то же время оптические измерения в инфракрасной области спектра в принципе позволяют определить характеристики электронов проводимости [5].

Эта работа посвящена исследованию оптических свойств сплавов Fe—Cr. Выбор в качестве объекта исследований системы сплавов Fe—Cr не случайный. Некоторые сплавы Fe—Cr находят важное практическое применение как катализаторы высокого качества. Сплавы образуются из компонентов, существенно различающихся магнитными свойствами, вследствие чего магнитные характеристики закономерно и вполне определенно изменяются по мере увеличения концентрации хрома [6].

Оптические свойства сплавов Fe—Cr в широкой спектральной области практически не изучены. В литературе имеются сведения только об отражательной способности R набора сплавов Fe—Cr с большими концентрациями Cr в сравнительно узком спектральном интервале (0.3 ÷ 2.5 мкм) [4]. Оптические же свойства чистых железа и хрома изучены довольно подробно [7, 8].

В настоящей работе изложены результаты исследований оптических свойств сплавов Fe—Cr, содержащих 2.5, 12.5 и 23.9 ат. % Cr. Соответствующие измерения выполнены при комнатной температуре для широкого участка спектра (0.254 ÷ 17 мкм), включающего области междузонного и внутризонного поглощения. Исследуемый набор сплавов представляет собой непрерывный ряд твердых неупорядоченных растворов с объемноцентрической кубической решеткой. В области исследованных концентраций Cr постоянная решетки сплавов незначительно увеличивается от 2.860 Å (Fe) до 2.867 Å (сплав Fe—23.9% Cr) [6].

Образцы сплавов выплавлялись в атмосфере аргона из исходных железа и хрома чистоты 99.99 и 99.9% соответственно. Полученные слитки в течение 10 час. подвергались гомогенизирующему отжигу в атмосфере аргона при температуре 1100° С. Зеркальные поверхности исследуе-

мых образцов приготавливались механической шлифовкой и полировкой с последующим отжигом (в течение 3 час. в вакууме порядка $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре 450°C) для снятия слоя наклепа. Специальные исследования показали, что зеркальные поверхности образцов, за исключением чистого железа и, возможно, сплава Fe—2%Cr, свободны от пленки окисла. Оптические постоянные n и κ измерялись методом Битти [9]. Для основной области спектра погрешность при определении n и κ составляла $2 \div 4$ и $1.5 \div 3\%$ соответственно, а в конце исследуемого интервала возрастала до $5 \div 6\%$. Результаты измерений для сплавов Fe—Cr приведены в сокращенном виде в табл. 1 (оптические постоянные чистого железа в основном согласуются с [7] и в табл. 1 не приводятся).

По измеренным n и κ вычислены: отражательная способность R , диэлектрическая постоянная $\epsilon = n^2 - \kappa^2$ и высокочастотная световая проводимость $\sigma = n\kappa\nu$ (ν — частота света). Анализ зависимостей этих величин

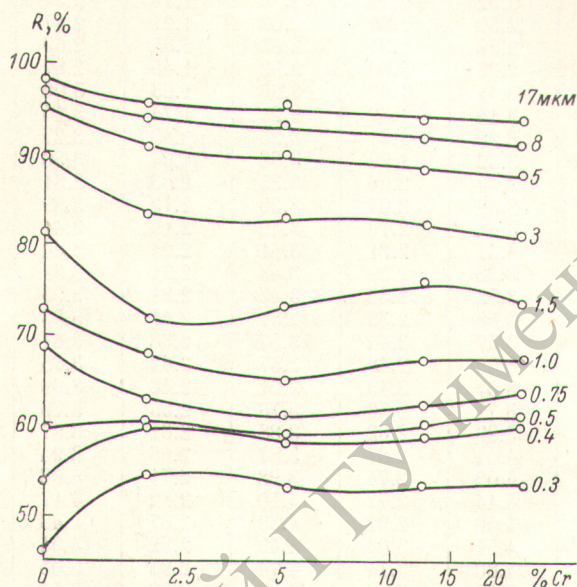


Рис. 1. Зависимость отражательной способности R при нормальном падении от концентрации Cr в сплавах Fe—Cr для различных длин волн.

от соответствующих параметров позволяет сделать вполне определенные заключения об особенностях взаимодействия света со сплавами и вычислить их количественные характеристики.

Концентрационные зависимости отражательной способности R , приведенные на рис. 1 для различных длин волн, напоминают «цепные линии» [10] только в области $\lambda > 5$ мкм и свидетельствуют о том, что в исследуемом спектральном интервале имеется несколько механизмов поглощения.

а. Внутризонное поглощение. Воспользовавшись значениями ϵ и σ , дисперсионные зависимости которых приведены соответственно на рис. 2, 3, легко показать (построив диаграммы Арганда) что механизм внутризонного поглощения в сплавах Fe—Cr имеет место в области $6 \div 17$ мкм. Если к сплавам Fe—Cr применима двухзонная модель проводимости [11], то дисперсионные зависимости ϵ и σ в области внутризонного поглощения можно описать аналитическими соотношениями [12]

$$\epsilon = P - \frac{\Omega_s^2}{\omega^2 + \gamma_s^2}, \quad \sigma = \sigma_d + \frac{\gamma_s \Omega_s^2}{\omega^2 + \gamma_s^2},$$

где P — вклад в ϵ виртуальных межзонных переходов, Ω_s — плазменная частота, а γ_s — частота релаксации медленно релаксирующих $4s$ -

Таблица 1

Оптические постоянные сплавов Fe—Cr

λ , мкм	2% Cr		5% Cr		12.5% Cr		23.9% Cr	
	n	x	n	x	n	x	n	x
0.254	0.98	2.05	1.11	2.00	1.09	1.94	1.07	1.84
0.265	1.01	2.09	1.06	2.02	1.08	1.99	1.04	2.03
0.275	1.02	2.10	1.15	2.08	1.11	2.06	1.09	2.14
0.289	1.05	2.21	1.12	2.17	1.14	2.15	1.08	2.19
0.302	1.08	2.28	1.17	2.27	1.09	2.22	1.11	2.26
0.313	1.09	2.32	1.20	2.35	1.14	2.34	1.10	2.32
0.334	1.12	2.50	1.25	2.62	1.21	2.47	1.18	2.58
0.365	1.29	2.78	1.35	2.63	1.35	2.69	1.27	2.79
0.405	1.48	2.97	1.60	2.92	1.48	2.87	1.48	2.97
0.436	1.65	3.11	1.90	3.26	1.63	3.06	1.62	3.19
0.46	1.76	3.14	1.82	3.23	1.74	3.14	1.76	3.21
0.48	1.86	3.20	1.91	3.23	1.83	3.27	1.82	3.24
0.50	1.91	3.32	1.96	3.32	1.94	3.30	1.92	3.38
0.52	1.98	3.32	2.04	3.35	2.03	3.31	1.98	3.44
0.54	2.05	3.38	2.07	3.39	2.12	3.39	2.12	3.39
0.56	2.12	3.44	2.19	3.40	2.19	3.41	2.17	3.57
0.58	2.22	3.41	2.21	3.41	2.24	3.44	2.20	3.60
0.60	2.27	3.38	2.29	3.48	2.31	3.51	2.27	3.65
0.62	2.24	3.55	2.32	3.47	2.31	3.55	2.32	3.71
0.64	2.28	3.59	2.39	2.51	2.41	3.53	2.37	3.75
0.66	2.35	3.57	2.44	3.57	2.38	3.61	2.43	3.78
0.68	2.41	3.58	2.48	3.57	2.42	3.65	2.46	3.84
0.70	2.42	3.67	2.49	2.61	2.48	3.68	2.52	3.88
0.74	2.42	3.77	2.56	3.73	2.55	3.78	2.62	3.98
0.78	2.51	3.89	2.62	3.88	2.61	3.87	2.71	4.07
0.82	2.56	4.01	2.67	3.87	2.65	3.94	2.75	4.15
0.86	2.65	4.03	2.74	3.98	2.71	4.08	2.82	4.30
0.90	2.72	4.14	2.77	4.10	2.82	4.17	2.96	4.44
1.0	2.77	4.50	2.91	4.33	2.87	4.48	3.08	4.54
1.1	3.06	4.51	3.04	4.49	2.82	4.94	3.20	4.61
1.2	3.09	4.80	3.14	4.74	2.95	5.05	3.20	4.75
1.4	3.17	5.23	3.28	5.29	3.22	5.70	3.39	5.19
1.6	3.26	5.61	3.37	5.59	3.43	6.27	3.72	5.80
1.8	3.32	6.11	3.55	6.28	3.64	6.84	3.80	6.39
2.0	3.35	6.74	3.63	6.77	3.95	7.46	4.25	6.86
2.4	3.76	7.48	4.17	7.66	4.12	7.75	4.40	7.32
2.8	4.31	8.50	4.68	9.14	4.81	8.07	4.91	7.95
3.2	4.81	9.49	5.04	9.8	5.29	8.88	5.55	9.04
3.6	4.89	10.25	5.29	10.9	5.88	9.89	5.69	9.38
4.0	5.06	11.03	5.31	11.9	5.81	10.48	6.27	10.3
4.5	5.04	12.6	4.87	12.5	6.02	12.0	6.21	11.79
5.0	5.28	13.7	5.21	13.2	6.36	12.9	6.45	12.79
5.5	5.81	14.9	5.68	14.5	6.79	14.0	7.08	13.46
6.0	6.01	16.0	6.12	15.8	7.11	15.2	7.23	14.1
6.5	6.28	17.0	6.58	17.0	7.56	15.8	8.06	15.9
7.0	6.48	17.9	7.13	18.2	7.85	16.8	8.03	16.2
7.5	6.92	19.4	7.60	17.5	8.19	17.7	8.56	16.8
8.0	7.19	20.4	7.93	20.7	8.39	18.8	8.85	17.9
8.5	7.48	21.9	8.22	21.6	9.12	19.6	9.42	18.7
9.0	8.20	22.5	8.99	22.9	9.23	20.1	9.79	19.3
9.5	8.53	23.4	9.42	23.9	9.36	21.0	10.07	19.9
10	8.66	24.7	10.4	25.4	10.3	21.9	10.62	20.5
11	9.89	26.5	11.16	27.8	11.22	23.9	11.5	22.7
12	10.8	28.6	12.49	30.2	11.88	25.2	11.92	24.5
13	11.76	31.0	14.3	31.7	12.8	25.8	12.7	25.2
14	14.5	31.1	14.3	31.0	14.6	26.3	14.9	25.7
15	14.1	33.0	15.2	31.3	14.7	28.8	14.5	27.0
16	15.5	34.4	16.6	34.9	15.9	30.2	15.9	28.3
17	16.5	36.4	16.1	34.8	16.2	30.7	16.1	28.9

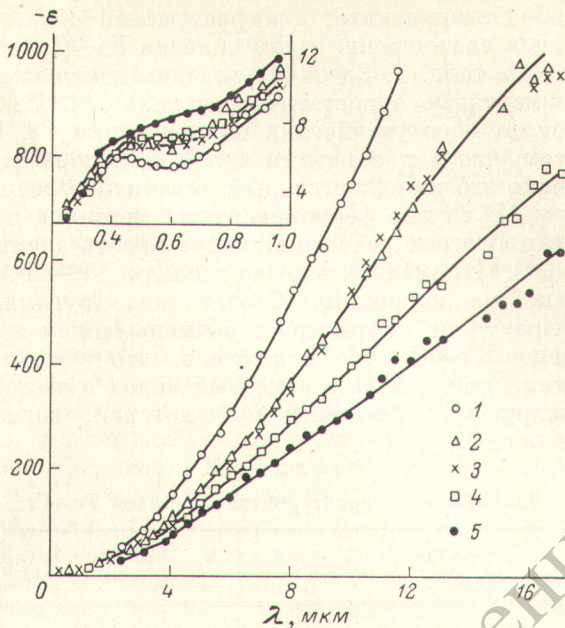


Рис. 2. Дисперсионные зависимости диэлектрической постоянной $\epsilon(\lambda)$ для Fe (1) и сплавов Fe — 2% Cr (2), Fe — 5% Cr (3), Fe — 12.5% Cr (4), Fe — 23.9% Cr (5).

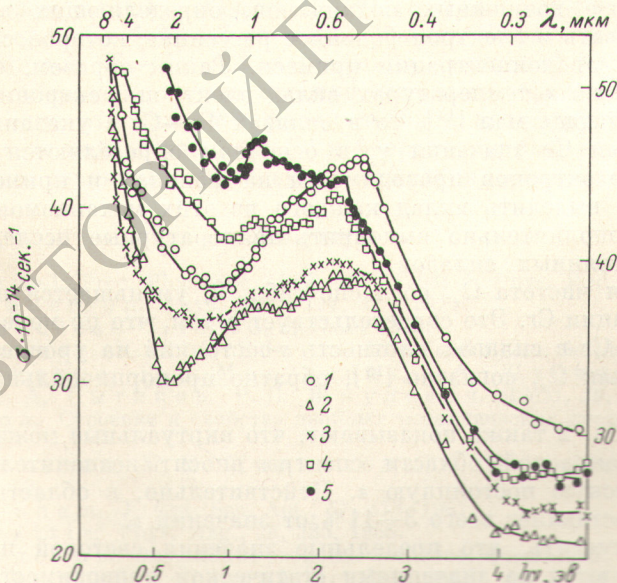


Рис. 3. Дисперсионные зависимости световой проводимости $\sigma(h\nu)$ для Fe (1) и сплавов Fe — 2% Cr (2), Fe — 5% Cr (3), Fe — 12.5% Cr (4), Fe — 23.9% Cr (5).

Масштаб справа относится к сплавам Fe — 2% Cr и Fe — 5% Cr, а слева — ко всем остальным образцам.

электронов, σ_d — предельные значения световой проводимости при $\nu=0$ для быстро релаксирующих $3d$ -электронов.

Результаты обработки данных в инфракрасной области спектра, согласно приведенным соотношениям для сплавов Fe—Cr, а также чистого железа, приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения указаны значения проводимости, измеренные при статическом поле [13]. Из табл. 2 видно, что γ_d возрастает по мере увеличения концентрации Cr. Последнее свидетельствует о том, что в γ_s заметный вклад вносят электрон-примесные соударения. Однако это не единственный механизм рассеяния, определяющий величину γ_s . В случае ферромагнитных металлов и сплавов существенную роль в процессах рассеяния могут играть электрон-магнитные взаимодействия [14]. Применительно к сплавам Fe—Cr этот механизм рассеяния, однако, не должен преобладать над другими механизмами, так как увеличение γ_s не коррелирует с уменьшением намагниченности насыщения сплавов Fe—Cr. Не исключено, что электрон-магнитный механизм рассеяния может давать заметный вклад в частоту релаксации, γ_d быстрорелаксирующих $3d$ -электронов, которая, согласно принятой схеме, не вычислялась.

Таблица 2
Электронные характеристики сплавов Fe—Cr

Образец	$\gamma_s \cdot 10^{-14}$, сек. ⁻¹	$\sigma_s^2 \cdot 10^{-30}$, сек. ⁻²	P	$\sigma_d \cdot 10^{-16}$, сек. ⁻¹	$(\sigma_d + \sigma_s) \cdot 10^{-16}$, сек. ⁻¹	$\sigma_{ст.} \cdot 10^{-16}$, сек. ⁻¹
Fe	0.60	27.6	66	0.31	3.96	9.18
Fe — 2% Cr	0.89	20.3	30	0.34	2.16	4.78
Fe — 5% Cr	1.07	24.2	10	0.32	2.12	3.21
Fe — 12.5% Cr	0.93	13.4	50	0.43	1.58	2.02
Fe — 23.9% Cr	0.96	12.2	45	0.44	1.45	1.53

При анализе возможных механизмов, определяющих величину γ_s , следует учитывать и электрон-фононное рассеяние, которое, согласно [14], слабо зависит от концентрации примеси. Таким образом, если учесть, что при комнатных температурах вклад электрон-электронных соударений в γ_s исчезающе мал [14], то в сплавах Fe—Cr с указанными выше концентрациями Cr значения γ_s в основном определяются процессами рассеяния $4s$ -электронов проводимости на фонах и примесях. Чтобы количественно выделить вклад каждого из этих механизмов рассеяния, необходимо дополнительно выполнить температурные исследования оптических постоянных сплавов.

Плазменная частота Ω_s , согласно табл. 2, уменьшается при увеличении концентрации Cr. Это свидетельствует о том, что по мере увеличения концентрации Cr в сплавах плотность s -состояний на уровне Ферми возрастает, так как Ω_s , согласно [15], обратно пропорционально этой величине.

Данные табл. 2 также показывают, что виртуальные межзонные переходы в инфракрасной области спектра вносят незначительный вклад в диэлектрическую постоянную ϵ . Действительно, в области $6 \div 17$ мкм величина P составляет всего $3 \div 11\%$ от значений ϵ .

Следует отметить, что предельные значения световой проводимости лучше согласуются со значениями статической проводимости для сплавов с высоким содержанием Cr.

б. Ме ж з о н н о е п о г л о щ е н и е. Признаком межполосного поглощения является наличие на дисперсионных кривых ϵ и σ участков с немонотонным ростом диэлектрической постоянной и световой проводимости. На кривых $\epsilon(\lambda)$ (рис. 2) такой участок приходится на область спектра от 0.4 до 0.8 мкм (дисперсионные кривые $\epsilon(\lambda)$ для участка спектра 0.25 \div 1.0 мкм выделены на вставке рис. 2). Видно, что «ступенька» на кривой $\epsilon(\lambda)$ для Fe постепенно сглаживается по мере увеличения концентрации Cr.

Более рельефно межполосные переходы проявляются на кривых $\sigma(h\nu)$, которые приведены на рис. 3. Характерным для Fe является наличие на кривой σ мощной полосы поглощения, расположенной в интервале 0.9–4.0 эв, с максимумом при 2.3–2.5 эв. Хотя эта полоса и проявляется во всех исследованных сплавах, однако ее интенсивность уменьшается по мере увеличения концентрации Cr. Наряду с этой основной полосой в сплавах уже при добавке 2% появляется новая полоса с максимумом при 1.3–1.4 эв. Интенсивность этой полосы сильно возрастает при увеличении концентрации Cr; в сплаве Fe—23.9%Cr она по интенсивности значительно превосходит основную полосу. По мере увеличения концентрации Cr в сплавах наблюдается смещение максимума основной полосы в длинноволновую область, по-видимому, за счет возрастания поглощения, обусловленного примесью Cr.

Возникновение новой полосы поглощения в сплавах Fe—Cr может быть связано с образованием новой фазы или с появлением дополнительных щелей в энергетическом спектре сплавов [14]. Первая возможность отпадает, так как все изучаемые сплавы однородны по составу. Появление же щелей в энергетическом спектре сплавов необходимо связать с возникновением магнитного или дальнего порядка или локализованных состояний [3, 14]. В случае сплавов Fe—Cr магнитный порядок при увеличении концентрации Cr не появляется, а наоборот исчезает, так как намагниченность насыщения при этом уменьшается [6]. Исключается возможность появления щелей и за счет дальнего порядка, который, согласно [6], в сплавах Fe—Cr с концентрациями Cr вплоть до 23.9% не возникает. Таким образом, причиной появления дополнительных щелей в энергетическом спектре сплавов Fe—Cr является образование виртуальных связанных состояний [1–3], расположенных ниже уровня Ферми. Если предположить, что новая полоса связана с переходами из виртуального состояния на уровень Ферми, как это обычно считается [4], то можно оценить его положение относительно уровня Ферми. Соответствующие результаты показывают, что виртуальные состояния расположены примерно на 1.3–1.4 эв ниже уровня Ферми. Таким образом, наличие в сплавах Fe—Cr локализованных состояний, расположенных ниже уровня Ферми, является экспериментальным фактом.

В заключение отметим, что малая добавка антиферромагнитного Cr в одном и том же количестве (2 ат.%) к ферромагнитным Fe и Ni приводит к существенно различным изменениям спектров основ [14].

Литература

- [1] J. Friedel. Proc. Phys. Soc., B65, 769, 1952; J. Phys. Rad., 19, 573, 1958.
- [2] P. W. Anderson. Phys. Rev., 124, 41, 1961.
- [3] D. J. Thouless. J. Phys. C, 3, 1559, 1970.
- [4] С. Е. McCain, К. Schröder. J. Phys. and Chem. Solids, 31, 878, 1970.
- [5] И. Е. Лексина, Г. П. Мотулевич, А. А. Шубин, И. А. Баранов, В. А. Сытников, Р. С. Шмулевич. ФММ, 29, 97, 1970.
- [6] А. Е. Вол. Структура и свойства двойных металлических систем, 2. ГИФМЛ, М., 1962.
- [7] Г. А. Болотин, М. М. Кириллова, В. М. Маевский. ФММ, 27, 224, 1969.
- [8] A. P. Lenham. J. Opt. Soc. Am., 57, 473, 1967.
- [9] J. R. Beattie. Phys. Mag., 46, 235, 1955.
- [10] А. В. Соколов. Оптические свойства металлов. Физматгиз, М., 1961.
- [11] J. Reichman, C. Feldman. J. Opt. Soc. Am., 59, 1404, 1969.
- [12] Л. В. Номерованная, М. М. Кириллова, М. М. Несков. ЖЭТФ, 60, 748, 1971.
- [13] D. J. Maukuth, W. D. Klopp, R. I. Jaffee, H. V. Goodwin. J. Elektrochem. Soc., 102, 316, 1955.
- [14] Р. Вейсс. Физика твердого тела. Атомиздат, М., 1968.
- [15] К. Н. Гуров, И. Е. Лексина, Н. В. Пенкина. ЖЭТФ, 49, 1957, 1962.
- [16] Н. Я. Горбань, В. С. Стажук, А. А. Шишловский. Ж. прикл. спектр., 17, 695, 1972.

Поступило в Редакцию 3 августа 1973 г.