

PACS numbers: 07.60.Fs, 71.20.Be, 78.20.Jq

## Особливості електронної структури бінарних сплавів 3d-перехідних металів

В. С. Стацук, А. П. Шпак\*, Ю. А. Куницький\*\*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
фізичний факультет,  
просп. Акад. Глушкова, 2,  
03127 Київ-127, Україна*

*\*Інститут металлофизики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

*\*\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
03070 Київ-70, Україна*

Виконано вимірювання спектрів оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  в області 0,07–4,95 еВ чистих 3d-металів (Ni, Fe, Co, Cr) та деяких бінарних сплавів на їх основі. Отримано інформацію про особливості електронної структури сплавів Ni–Fe, Ni–Cr, Fe–Cr та Ni–Co. Встановлено закономірності формування електронних енергетичних спектрів неупорядкованих бінарних сплавів 3d-перехідних металів, які полягають в тому, що в сплавах зберігаються характерні риси електронних спектрів розчинників навіть за великих концентрацій домішок (до 30–40 ат.%), а самі домішки формують відповідні зони, які розташовуються вище основних зон розчинників. Оптичні методи еліпсометрії дозволили з великою точністю визначити положення та півширину домішкових зон в електронних спектрах неупорядкованих сплавів 3d-перехідних металів.

Выполнены измерения спектров оптической проводимости  $\sigma(h\nu)$  в области 0,07–4,95 эВ чистых 3d-металлов (Ni, Fe, Co, Cr) и некоторых бинарных сплавов на их основе. Получена информация об особенностях электронной структуры сплавов Ni–Fe, Ni–Cr, Fe–Cr и Ni–Co. Установлены закономерности формирования электронных энергетических спектров неупорядоченных бинарных сплавов 3d-переходных металлов, которые заключаются в том, что в сплавах сохраняются характерные черты электронных спектров растворителей даже при больших концентрациях примесей (до 30–40 ат.%), а сами примеси формируют соответствующие зоны, которые располагаются выше основных зон растворителей. Оптические методы эллипсометрии предоставили возможность с большой точно-

стью определить положение и полуширину примесных зон в электронных спектрах неупорядоченных сплавов  $3d$ -переходных металлов.

Optical conductivity spectra,  $\sigma(h\nu)$ , for pure  $3d$ -metals (Ni, Fe, Co, Cr) and some binary alloys of these metals are measured within the range 0.07–4.95 eV. The information about the electronic structure of such compositions, and particularly Ni–Fe, Ni–Cr, Fe–Cr, and Ni–Co alloys is obtained. The regularities of formation of electronic spectra of disordered binary transition-metals' alloys are revealed, which consist that, in alloys, the characteristics of electronic spectra of solvents are preserved even at large impurity concentrations (till 30–40 at.%), and impurities form the corresponding bands, which are distributed above the main bands of solvents. The optical methods of an ellipsometry have afforded an opportunity with high accuracy to determine the position and half-width of impurity bands in electronic spectra of disordered alloys of  $3d$ -transition metals.

**Ключові слова:** перехідні метали, неупорядковані сплави, бінарні сполуки, електронні спектри, енергетична структура, оптична провідність, спектральна еліпсометрія.

*(Отримано 28 листопада 2003 р.)*

## ВСТУП

На сьогоднішній день розроблено багато теоретичних методів [1–4] розрахунку електронних спектрів неупорядкованих металевих сплавів, які дають інформацію про функцію густини електронних станів  $N(E)$ . Проте, теоретичними методами розраховують  $N(E)$  з великою похибкою, з них неможливо визначити величину енергетичної щільності в електронному спектрі. Особливості енергетичного спектру електронів зазвичай встановлюють експериментальними методами, серед яких досить інформативними є методи спектроеліпсометрії, які дозволяють визначити величини енергетичних проміжків у зонній структурі з високою точністю та встановити форму функції густини станів. Порівняно з чистими металами в сплавах перехідних металів електронний спектр значно ускладнюється [5–7]. Ці зміни можна надійно зафіксувати методами спектральної еліпсометрії, оскільки їх роздільна здатність складає соті долі еВ. Спираючись на результати спектроеліпсометричного експерименту, а також на дані теоретичних досліджень електронної структури сплавів можна побудувати моделі їх електронної структури. Великим різноманіттям фізичних властивостей характеризуються сплави перехідних металів, особливо  $3d$ -перехідних металів, таких як Ni, Fe, Co, Cr, які найбільш розповсюджені, тому в даній роботі вивчено в широкій області спектру  $\lambda = 0,25\text{--}17$  мкм ( $h\nu = 0,07\text{--}4,95$  еВ) оптичні властивості та на їх основі і електронна структура бінарних сплавів

Ni-Fe, Ni-Cr, Fe-Cr та Ni-Co. Нами були прийняті спеціальні міри для досягнення однорідності поверхні об'єктів дослідження та усунення дефектів в приповерхневому шарі, який суттєво впливає на результати оптичних досліджень.

Для інтерпретації результатів досліджень оптичних властивостей неупорядкованих бінарних сплавів 3d-перехідних металів, таких як Ni, Fe, Co, Cr, необхідно мати надійну інформацію про природу оптичного спектру цих металів, тому, перш за все, було ретельно досліджено їх оптичні властивості. В даній роботі наведено результати досліджень електронної структури чистих металів Ni, Fe, Co, Cr, а також бінарних неупорядкованих сплавів Ni-Fe, Ni-Cr, Fe-Cr та Ni-Co.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

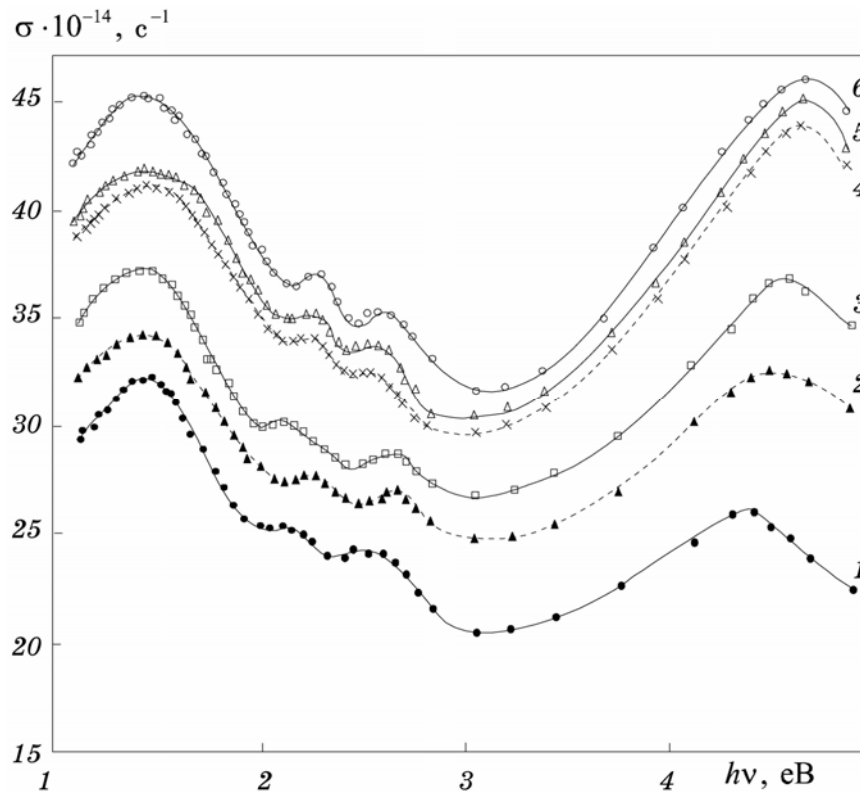
Вихідними даними були виміряні (за методом Біті) оптичні сталі  $n$  і  $\kappa$  в області  $\lambda = 0,25-17$  мкм; на їх основі розраховано та проаналізовано дисперсійні залежності оптичної провідності  $\sigma = n\kappa\omega$ , діелектричної проникності  $\epsilon = n^2 - \kappa^2$  та коефіцієнта відбивання  $R = ((n - 1)^2 - \kappa^2)/((n + 1)^2 + \kappa^2)$ . Важливо, що нами враховувався вплив внутрішньозонних переходів на спектри поглинання, що дало можливість проаналізувати криві міжзонного поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu) = \sigma_{\text{експ}}(h\nu) - \sigma_e(h\nu)$ , де  $\sigma_{\text{експ}}(h\nu)$  — експериментальні значення оптичної провідності,  $\sigma_e(h\nu)$  — внесок в оптичну провідність від внутрішньозонних переходів.

В перехідних металах 3d-електрони колективізуються і утворюють разом із 4s-електронами електронний газ із різними для кожного металу характеристиками. Внаслідок високої густини електронних станів вузьких 3d-зон, отже, великих порівняно з 4s-електронами значень ефективних мас, ці електрони характеризуються високими значеннями частот релаксацій  $\gamma$  і тому їх внесок в області внутрішньозонних переходів невеликий. Їх роль значно посилюється в області міжзонних переходів. Дисперсія оптичних характеристик, зокрема, оптичної провідності  $\sigma$ , зумовленої цими електронами, чітко проявляється в ближній ІЧ області спектру, а іноді вже і у видимій, де інтенсивні смуги поглинання, пов'язані з електронними переходами між  $d$ - і  $sp$ -зонами. Більше того, навіть в середній ІЧ області спектру, де спостерігається досить сильна дисперсія  $\sigma(h\nu)$  завдяки 4s-електронам, у випадку перехідних металів має місце інтенсивне міжзонне поглинання світла, а деякі з переходів взагалі виявляються безцілими і це є характерною особливістю перехідних металів. Для коректного аналізу міжзонного поглинання та визначення на його основі параметрів електронної структури у випадку цих металів потрібно із загального спектру  $\sigma(h\nu)$  вилучити поглинання  $\sigma_e(h\nu)$ , пов'язане з вільними 4s- та 3d-електронами провідності. Од-

нак, це можна зробити не завжди у зв'язку з відсутністю надійних експериментальних даних досліджень оптичних властивостей більшості перехідних металів в області внутрішньозонного поглинання. Тому, перш за все, розглянемо оптичні властивості чистих  $3d$ -перехідних металів Ni, Fe, Co, Cr.

## 1. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ФЕРОМАГНЕТНОГО НІКЛЮ

Відпал полікристалічних зразків Ni чистоти 99,99% механічно полірованих за допомогою алмазних паст різної зернистості (на завершальній стадії за допомогою алмазної пасті АСМ 1/0) проводився у вакуумі 0,1 мПа за різних температур в інтервалі  $T_e = 150\text{--}450^\circ\text{C}$  протягом 3 год. Результати вимірювань зсуву фаз  $\Delta$  та азимута відновленої поляризації  $\psi$  за допомогою лазерного



**Рис. 1.** Криві дисперсії оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  Ni після механічного полірування (1), відпалу при 150 (2), 250 (3), 350 (4), 450°C (5) та після електрополірування (6).

еліпсометра ЛЕФ-3М зразків Ni після відповідних обробок показали, що зсув фаз  $\Delta$  більш чутливий до стану приповерхневих шарів Ni. Виявилося, що зі збільшенням температури відпалу  $T_e$  головний кут  $\Phi$  (при якому  $\cos\Delta = 0$ ) зростає і це свідчить про покращення структури приповерхневого шару. Після електрополірування зразків зі зняттям поверхневого шару товщиною 20–30 мкм зі зразків, які були попередньо відпалені за температури 450°C, головний кут  $\Phi$  збільшувався на 20–30', що свідчить про більш досконалу структуру приповерхневого шару після електрополірування, ніж після високотемпературного відпалу. Збільшення головного кута  $\Phi$  призводить до зростання (при незначних змінах азимута відновленої поляризації  $\psi$ ) оптичних параметрів, таких як показники заломлення  $n$  та поглинання  $\alpha$ , а особливо, оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$ . Згідно даних [8, 9], збільшенню головного кута  $\Phi$  відповідає зростання оптичної провідності  $\sigma$  у більшій мірі, ніж оптичних сталих  $n$  і  $\alpha$ . Тому, поряд із кутовими залежностями було виміряно також дисперсію оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  зразка Ni після вказаних обробок у широкій області спектру  $h\nu = 1,1\text{--}4,95$  еВ. З рис. 1 видно, що значення оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  у всій досліджуваній області спектру найвищі після електрополірування, що свідчить про покращення структури приповерхневих шарів.

У зв'язку з цим оптичні параметри в більш широкій області спектру  $h\nu = 0,07\text{--}4,95$  еВ вимірювалися на електролітично полірованих зразках. Отримані значення показника поглинання  $\alpha$  для електролітично полірованих зразків Ni непогано узгоджуються з результатами [9] досліджень оптичних властивостей зразків Ni, які теж електрополірувалися, а значення показника заломлення  $n$  трохи вищі, що пов'язано з дещо гіршою провідністю полікристалічних, ніж монокристалічних зразків. Оскільки усі досліджені зразки сплавів Ni мали полікристалічну структуру, то необхідно мати надійні результати для полікристалічного Ni (після відповідних обробок, включаючи електролітичне полірування).

Із рис. 1 видно, що найхарактернішою особливістю оптичного спектру  $\sigma(h\nu)$  феромагнетного Ni є інтенсивна смуга поглинання, яка розташована в УФ області спектру з максимумом при 4,7 еВ. Інтенсивність та положення в спектрі цієї смуги суттєво залежить від ступеня досконалості структури приповерхневих шарів. Після механічного полірування ця смуга досить широка, малоінтенсивна, а її максимум знаходиться приблизно при 4,4 еВ. Інтенсивність цієї смуги монотонно зростає зі збільшенням температури відпалу, вона звужується і її максимум поступово зміщується в УФ область спектру. Після відпалу при 350 та 450°C та після електрополірування максимум вказаної смуги розташований практично при одній і тій же енергії — 4,7 еВ. В довгохвильовій

області спектру виявлено менш інтенсивний максимум поглинання, розташований приблизно при 1,45 еВ, який спостерігався раніше [10] на кривих уявної частини діелектричної проникності  $\epsilon_2(h\nu)$  лише у вигляді незначного перегину. Вказаний максимум спостерігається після всіх режимів обробки поверхні зразків Ni. У видимій області спектру проявляються дві слабкі аномалії при 2,1–2,2 еВ та 2,5–2,6 еВ, які вперше спостерігалися в [11]. Із рис. 1 також видно, що відпал та електрополірування призводять до незначного зсуву (на 0,04–0,05 еВ) низькочастотного максимуму при  $E = 1,45$  еВ у довгохвильову область спектру, а його інтенсивність монотонно збільшується при удосконаленні структури приповерхневих шарів.

Таким чином, стан приповерхневих шарів сильно впливає на оптичні властивості Ni. Зміна форми та положення основних максимумів (особливо високочастотного) в спектрі оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  можуть бути використані для контролю якості обробки поверхні ніклевих дзеркал.

Аналіз кривих оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$ , отриманих на основі вимірювань значень оптичних сталей  $n$  і  $k$  в широкій області спектру 0,07–4,95 еВ (рис. 2) показує, що міжзонні переходи домінують в

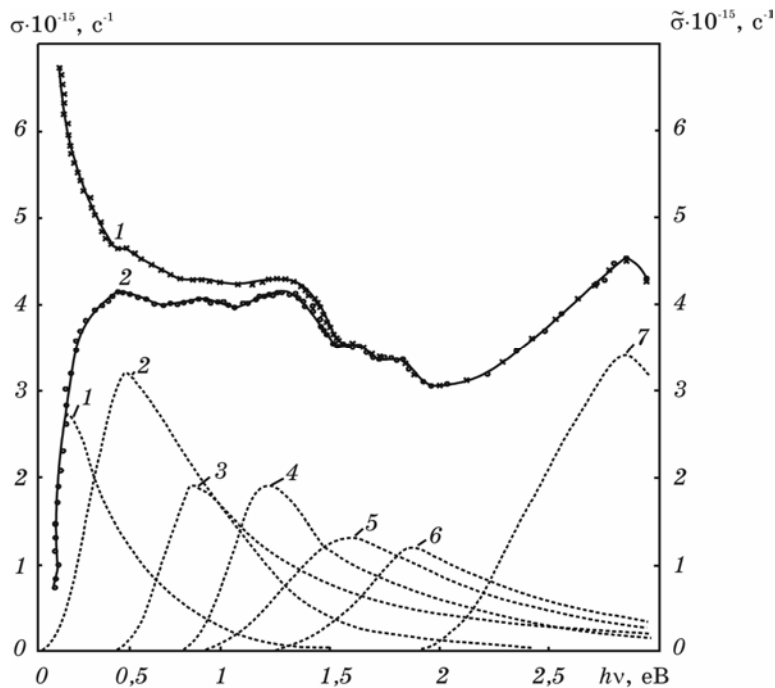


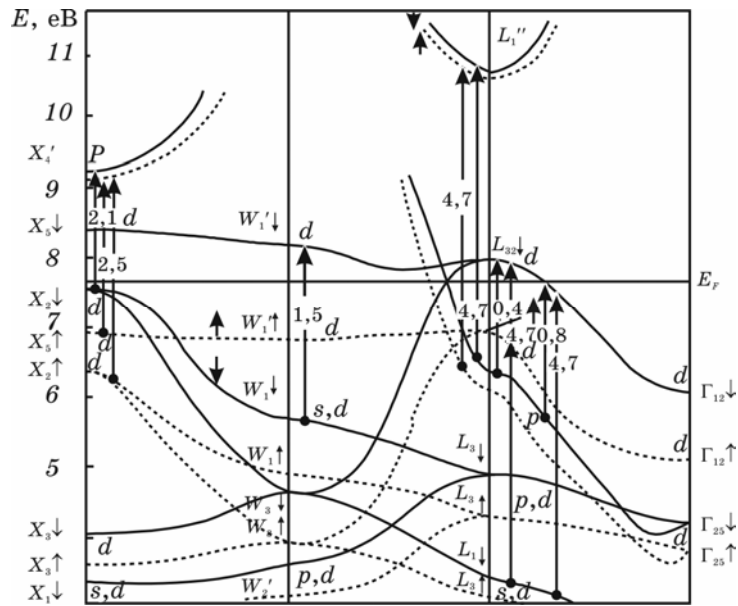
Рис. 2. Криві дисперсії оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  (1) та її міжзонної складової  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  (2) Ni. Штриховими лініями показано елементарні смуги (1–7).

області  $h\nu > 1,0$  еВ, а внутрішньозонні — при  $h\nu < 0,2$  еВ; в інтервалі  $h\nu = 0,2-1,0$  еВ поглинання пов'язане із суперпозицією внесків від внутрішньозонних та міжзонних переходів. Тому, в області  $h\nu < 1,0$  еВ особливості оптичних спектрів  $\sigma(h\nu)$ , пов'язаних із міжзонними переходами, «розмиваються» внаслідок сильного внутрішньозонного поглинання. У зв'язку з цим структури спектрів найбільш чітко проявляються на дисперсійних кривих міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , які наведені на рис. 2. Видно, що міжзонне поглинання в Ni починається при малих енергіях фотонів ( $h\nu \approx 0,1$  еВ) і дуже швидко зростає при збільшенні енергії  $h\nu$ . Видно, що в спектрі  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  поряд із розглянутими вище аномаліями проявляється декілька смуг, які накладаючись одна на одну формують спектер поглинання в ІЧ області спектру, визначити положення максимумів яких із отриманих спектрів практично неможливо. Для розділення поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  на елементарні смуги можна використати аналітичні залежності [8], що описують форму окремих смуг поглинання для випадку простих металів, в яких на рівень Фермі  $E_F$  не виходять  $d$ -зони, що характеризуються високими, порівняно з  $sp$ -зонами, густинами станів. Звичайно, застосування теорії, розвинутої для полівалентних металів, у випадку 3d-перехідних металів не зовсім коректне.

Сукупний аналіз залежностей  $\varepsilon_2(h\nu)$ ,  $\sigma(h\nu)$  та  $\varepsilon_1 - \gamma_0 d\varepsilon_2/d\omega = f(h\nu)$  ( $\gamma_0$  — деякий параметр) визначає положення максимумів найбільш інтенсивних смуг в шкалі енергії  $h\nu$ . Зокрема, з рис. 2 видно, що в спектрі  $\sigma(h\nu)$  спостерігаються три інтенсивні смуги поглинання з максимумами при 4,75, 0,50 та 0,18 еВ та чотири менш інтенсивні смуги з максимумами при 0,85, 1,30, 2,21 та 2,72 еВ. Слід відзначити, що більшість із вказаних максимумів спостерігалися в працях [9–11] у вигляді різного типу аномалій. Узгодження отриманих даних з параметрами енергетичної зонної структури нікелю дозволяє сформулювати модель його електронної структури.

Критичні точки (рис. 3), які відповідають енергетичному інтервалу 4,7 еВ, знаходяться в околі точки  $L$  Бріллюєнової зони (ЗБ). Модель енергетичної зонної структури Ni побудовано на основі теоретичних результатів [12] та наших даних. Вертикальними лініями зі стрілками, в розривах яких наведені значення енергетичних проміжків в еВ, показано найбільш інтенсивні переходи електронів. Із врахуванням правил відбору основний внесок у смугу при 4,7 еВ зумовлений переходами  $L_1'\downarrow \rightarrow L_{32}\downarrow(E_F)$ , які поширюються вздовж  $\lambda$  та  $Q$  напрямків ЗБ. Крім цих переходів у вказаний пік поглинання можуть давати внесок також переходи  $L_2'\uparrow\downarrow \rightarrow L''_1\uparrow\downarrow$ . Зазначимо, що переходи  $X_1\downarrow \rightarrow X_5\downarrow$  та  $X_3\downarrow\uparrow \rightarrow X'_4\downarrow\uparrow$  також відповідають вказаному енергетичному інтервалу (на рис. 3 вони не показані).

Найбільш ймовірний, на нашу думку, варіант ототожнення смуг у видимій області спектру пов'язаний з переходами із  $d$ -зон



**Рис. 3.** Модель енергетичної зонної структури феромагнетного нікю. Вертикальними лініями зі стрілками показано дозволені в дипольному наближенні прямі переходи, а цифри біля них означають величини відповідних енергетичних проміжків в еВ, визначених на основі оптичного експерименту.

$X_2\uparrow$ ,  $X_5\uparrow$  в  $p$ -стани  $X_4'\uparrow$ , причому, у пустій гратниці зони  $X_2$  та  $X_5$  вироджені, а згідно з теоретичними даними [12], рівень  $X_2$  розташований нижче  $E_F$  в обох спінових підзонах, в той час як рівень  $X_5$  — лише в підзоні за намагнетованістю  $\uparrow$ .

Із сказаного зрозуміло, що низькочастотну смугу при 2,21 еВ можна співставити з переходами в околі точки  $X$  ЗБ зі станів  $X_2\downarrow$   $d$ -типу в  $p$ -стани  $X_4'\downarrow$ . Високочастотну аномалію в цій моделі логічно співставити з переходами  $X_2\uparrow \rightarrow X_4'\uparrow$  та  $X_5\uparrow \rightarrow X_4'\uparrow$ , які формують смугу з максимумом при 2,72 еВ. Однак, у відповідності із наведеною інтерпретацією, ця смуга повинна мати більшу інтенсивність, ніж низькоенергетична смуга, коли, згідно з експериментальними даними, вони мають приблизно однакову інтенсивність. Зауважимо, що при опусканні рівня Фермі  $E_F$  повинна, перш за все, зникнути низькочастотна смуга поглинання. Таким чином, виходячи з наведеної інтерпретації, можна визначити величину обмінного розщеплення  $\Delta E$   $d$ -рівня  $X_2$ , вважаючи обмінне розщеплення  $p$ -станів  $X_4'$  незначним, яке дорівнює відстані між вказаними аномаліями, тобто  $\Delta E = 2,72 - 2,21 = 0,51$  (еВ). Якщо ж врахувати, що розщеплення  $p$ -зон приблизно втричі нижче, ніж  $d$ -зон, як це впливає з теоретичних даних [12], то розщеплення  $d$ -зон  $X_2$  складає 0,39 еВ, а  $p$ -зон  $X_4'$  — 0,12 еВ.



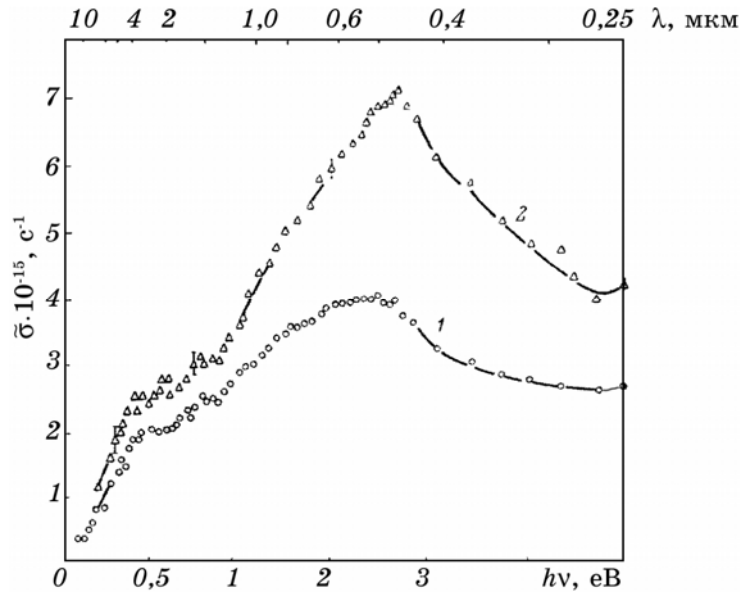
Аномалію в ближній ІЧ області спектру при 1,5 еВ більшість дослідників (наприклад, [13]) співставляли з переходами  $W'_1\downarrow \rightarrow W_1\downarrow$  в значній частині ЗБ в  $Z$  та  $Q$  напрямках (рис. 3), незважаючи на те, що в дипольному наближенні вказані переходи заборонені. Внаслідок гібридизації  $sp$ - та  $d$ -станів, розташованих далеко від точок високої симетрії, ця заборона частково знімається [14] і тому вказані переходи можуть проявитися на експерименті, тим більше, що вони відбуваються у великому об'ємі ЗБ.

Розглянемо природу спектрів поглинання в довгохвильовій області, де знаходяться дві інтенсивні смуги поглинання з максимумами при 0,18 та 0,47 еВ, а також менш інтенсивна смуга з максимумом при 0,85 еВ, які, безумовно, пов'язані з переходами в околі точки  $L$  ЗБ. Більш інтенсивна смуга при 0,47 еВ в схемі з оберненим порядком рівнів  $E(L'_2\downarrow) - E(L''_{32}\downarrow) < 0$  може бути пов'язана з переходами  $L_2'\downarrow \rightarrow L''_{32}\downarrow$ , які охоплюють значну частину ЗБ в  $Q$ - та  $\lambda$ -напрямках, причому, в цій моделі її структура, яка виявлена при дослідженні монокристалів  $Ni$ , може бути пов'язаною зі спин-орбітальним розщепленням смуги  $L_{32}\downarrow$ , яке складає приблизно 0,10 еВ. Зрозуміло, що у випадку полікристалів обидві смуги розширюються і в результаті утворюється одна смуга. Довгохвильовий край цієї смуги при 0,18 еВ можна ототожнити із переходами  $E(Q_-\uparrow) \rightarrow E(Q_+\uparrow)$  (на рис. 3 вони не показані). Менш інтенсивну смугу при 0,85 еВ в цій моделі можна співставити з краєм поглинання  $E(\lambda_1\downarrow) \rightarrow E(\lambda_{32}\downarrow (E_F))$ .

Таким чином, детальна інформація про міжзонні переходи електронів, отримана із оптичних даних, дозволяє сформулювати єдину правильну модель електронної структури феромагнетного (металевого) нікелю.

## 2. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНА ЗОННА СТРУКТУРА ФЕРОМАГНЕТНОГО ЗАЛІЗА

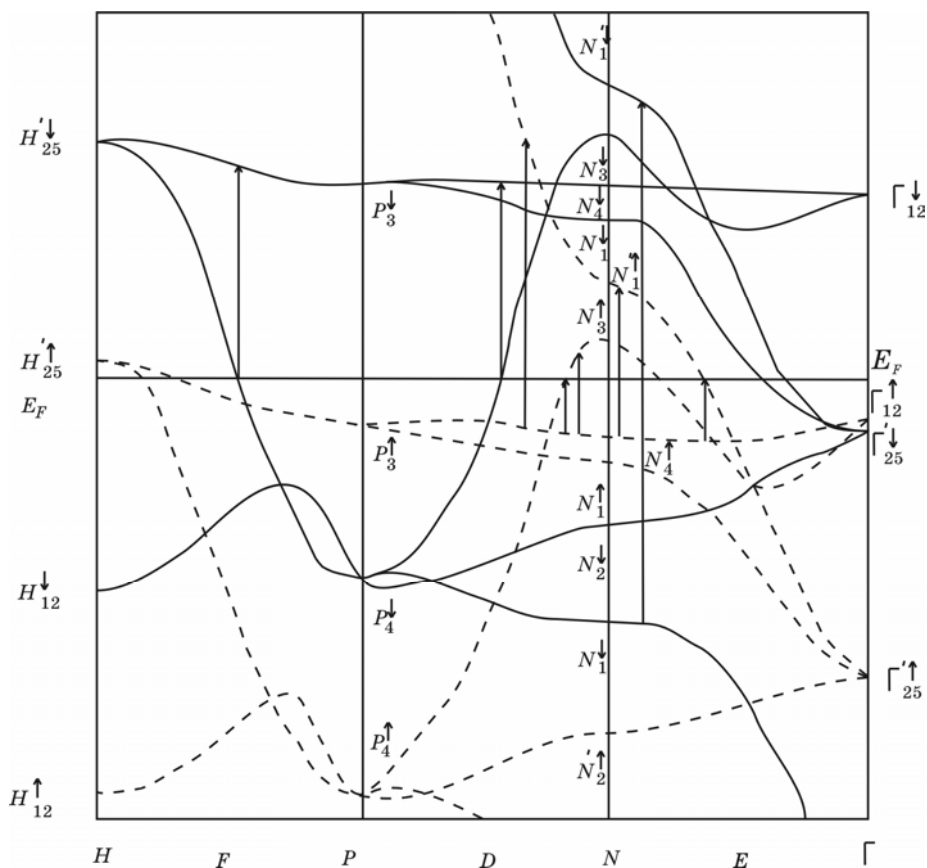
Нами також досліджено в області спектру  $\lambda = 0,25-17$  мкм ( $h\nu = 0,07-4,95$  еВ) оптичні властивості електролітично полірованих зразків  $Fe$ , що дозволило вивчити спектер міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , який для окисненого та неокисненого заліза наведений на рис. 4 та розкласти його на елементарні смуги. Встановлено, що в спектрі  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  феромагнетного  $Fe$  спостерігається не менше шести смуг із максимумами при 0,28, 0,59, 1,04, 2,01, 2,64 та 4,25 еВ, які зумовлені певними міжзонними переходами в його зонній структурі при величині обмінного розщеплення в точці  $P$  ЗБ, згідно теоретичним даним,  $\Delta E_{теор} = 1,44$  еВ. Спираючись на дані розрахунків енергетичної зонної структури [15], а також на результати інтерпретації оптичного спектру поглинання  $\sigma(h\nu)$   $Fe$ , можна прийти до висновку, що основні аномалії спектру міжзонного поглинання



**Рис. 4.** Криві дисперсії міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  окисненого ( $l = 5,5$  нм) (1) та неокисненого (2) заліза.

$\tilde{\sigma}(h\nu)$ , безумовно, пов'язані з переходами в обох системах зон (за та проти намагнетованости).

Проаналізувавши картину електронного енергетичного спектру  $E(k)$  [15], а також врахувавши результати розрахунку оптичного спектру поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , приходимо до висновку, що найбільш інтенсивні переходи відбуваються в околі точок  $N$  та  $P$  ЗБ (рис. 5). До них в першу чергу відносяться переходи із станів  $d$ -типу  $N_4 \uparrow$  в енергетичні стани  $p$ -типу  $N_1' \uparrow$ , що розташовані вище  $E_F$  приблизно на 1,0 еВ, які поширюються на значну частину ЗБ в напрямках  $\Sigma$  та  $D$  цієї зони. Зрозуміло, що завдяки ним формується основна смуга поглинання з максимумом при 2,01 еВ, а величина відповідного енергетичного проміжку  $\Delta E_1 = E_1(N_1' \uparrow) - E_2(N_4 \uparrow)$ , згідно теоретичним даним [15], складає 2,20 еВ. В той же час, високочастотний максимум при 2,64 еВ, найбільш ймовірно, пов'язаний з переходами із  $p$ -зон  $P_4 \downarrow$  в  $d$ -зони  $P_3 \downarrow$ , які відбуваються в обмеженій частині ЗБ, а тому їх інтенсивність невисока. Теоретичне значення  $\Delta E_2 = E_1(P_3 \downarrow) - E_2(P_4 \downarrow)$  складає величину 2,65 еВ, що непогано узгоджується із експериментальним значенням 2,64 еВ. Широка смуга в УФ області при 4,25 еВ, найбільш ймовірно, пов'язана з переходами із  $s$ -станів  $N_1 \downarrow$  в  $p$ -стани  $N_1' \downarrow$ , які характеризуються малими значеннями густин електронних станів, і тому їх інтенсивність не може бути високою. Теоретичне значення енергетичного проміжку  $\Delta E_3 = E_1(N_1' \downarrow) - E_2(N_1 \downarrow) = 4,0$  еВ [15], а експери-



**Рис. 5.** Фрагмент моделі енергетичних зон феромагнетного заліза для спінів за ( $\uparrow$ ) (пунктирні лінії) та проти намагнетованості ( $\downarrow$ ) (суцільні лінії). Вертикальними лініями зі стрілками показані дозволені в дипольному наближенні прямі переходи електронів між відповідними енергетичними зонами.

ментальне значення, згідно нашим результатам, складає 4,25 еВ. Що стосується низькоенергетичних структур, то лише одна із них при 1,04 еВ може відповідати переходам  $N_4^{\uparrow} \rightarrow N_3^{\uparrow}$  (рис. 5), що підтверджується результатами розрахунку міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , згідно яким вказаний максимум розташований при 1,05 еВ, що добре узгоджується з експериментальним значенням. Інші смуги при 0,59 та 0,28 еВ поки не знаходять свого пояснення в межах сучасних уявлень про характер зонного спектру заліза. Можна висловити лише припущення стосовно їх природи. Якщо взяти до уваги дані [16], згідно з якими кількість смуг в області  $h\nu < 0,9$  еВ дорівнює п'яти, або навіть шести, і порівняти

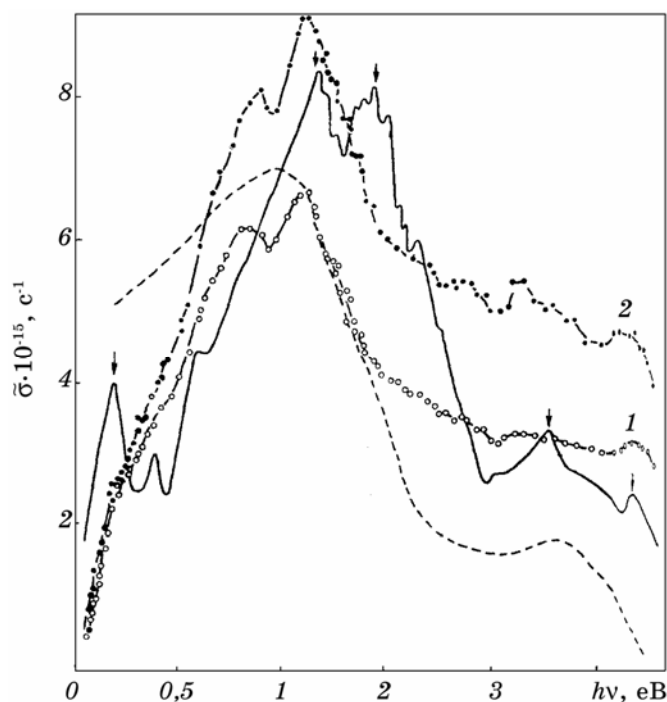
з нашим результатом, згідно з яким кількість смуг дорівнює двом, то приходимо до висновку, що деякі аномалії можуть бути пов'язаними з відмінностями в структурі приповерхневих та глибинних шарів зразків, які вивчали різні дослідники.

Розглянемо можливі механізми поглинання, які могли б пояснити низькоенергетичні аномалії оптичного спектру  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  заліза. Врахуємо, що смуги поглинання можуть бути пов'язаними не лише з прямими, а й з непрямыми переходами електронів. Результати розрахунку спектру поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  в моделі непрямих переходів на основі даних [15] про густини електронних станів в обох підзонах спінів за формулою Спайсера [17] з урахуванням переходів як із збереженням спіну, так і з його перевертанням, показали, що аномалій в інфрачервоній (ІЧ) області спектру не повинно бути. Тобто, непрямі переходи не можуть відігравати суттєвої ролі при формуванні спектру поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  заліза в цій області. Можливо, низькочастотні аномалії пов'язані зі змінами поверхневої намагнетованості та появою парамагнетних шарів на поверхні феромагнетного заліза внаслідок специфічного хімічного стану поверхні, пов'язаного, наприклад, із хімабсорбцією водню [16]. Розрахунок оптичного спектру поглинання парамагнетного Fe показує, що в ІЧ області спектру, на відміну від феромагнетної поверхні, може відбуватися інтенсивне поглинання.

Але малоймовірно, щоб немагнетні шари поширювалися в глибину металу на декілька сотень атомних шарів, які дають основний внесок в оптичне поглинання. Ще однією можливою причиною аномально високого ІЧ поглинання, у відповідності з даними [16], може бути поява електронних пасток (поверхневих зонних станів, дефектів, домішок), які б захвачували електрони провідності із глибини і тим самим приводили до спустошення зони провідності, отож, до зниження  $E_F$ . Дійсно, при зниженні  $E_F$  в ІЧ області спектру повинні з'являтися нові смуги поглинання, але малоймовірно, щоб концентрація таких дефектів була величиною такого ж самого порядку, як і концентрація атомів. Виходячи із вищесказаного, невідповідність деяких результатів експериментальних досліджень оптичних властивостей та теоретичної моделі зонної структури Fe зумовлена недосконалістю теоретичної моделі, яку більш точно можна побудувати лише з урахуванням нових експериментальних даних.

### **3. ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНЕТНОГО КОБАЛЬТУ**

Основною в спектрі оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  електролітично полірованих зразків Co є широка смуга поглинання, яка розташована в області 0,5–2,0 еВ, зі структурами при 0,76 та 1,18 еВ



**Рис. 6.** Міжзонна оптична провідність  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  окисненого (1) та неокисненого (2) кобальту. Штриховою лінією показано розраховану в моделі непрямих переходів, а суцільною — в моделі прямих переходів з врахуванням матричного елемента переходу.

(рис. 6). Зрозуміло, що вказана структура більш яскраво проявляється на кривих міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  неокисненого Co. Поріг міжзонного поглинання, який можна оцінити по значенню  $h\nu$ , при якому  $\tilde{\sigma} \rightarrow 0$ , складає величину 0,07–0,08 eV, тобто, міжзонні переходи в Co, як і в Ni, починаються майже із нульової енергії. Крім основних структур при 0,76 та 1,18 eV в спектрі  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  проявляються також більш слабкі аномалії при 0,2–0,3, 2,1–2,3, 3,3–3,4 та 4,45–4,55 eV. Із цих результатів випливає, що спектр поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  Co досить складний і важко надіятися на повну ясність його інтерпретації.

Згідно теоретичним даним [18, 19], енергетичний спектр феромагнетного Co, як і Ni, являє собою сукупність двох систем смуг за ( $\uparrow$ ) та проти ( $\downarrow$ ) намагнетованості. В моделі зонного спектру із жорстким обмінним розщепленням інтенсивне міжзонне поглинання в ІЧ області спектру якісно пояснюється міжзонними переходами в системі зон проти намагнетованості. Розрахунки енергетичного спектру також засвідчили, що величини обмінного розщеплення

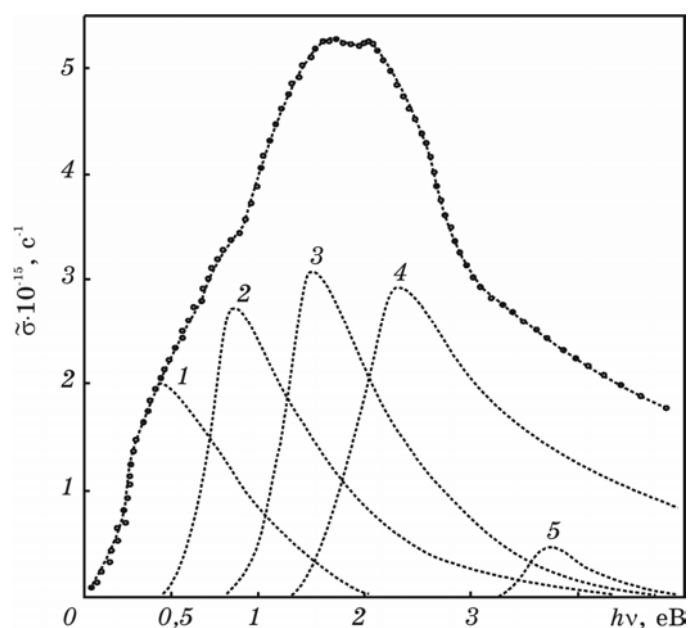
$3d$ - та  $4sp$ -смуг складають 3,1 та 0,27–0,41 еВ відповідно, що суттєво відрізняється від даних для феромагнетного Ni. В системі зон за намагнетованістю густина станів на  $E_F$  невелика, а в системі зон проти намагнетованості, внаслідок виходу на цей рівень крім  $sp$ -також і  $d$ -зон, приблизно на порядок вище. Звідки зрозуміло, що основний внесок в поглинання зумовлений переходами електронів в системі зон проти намагнетованості в околі точок  $M$ ,  $K$  та  $L$  ЗБ. Характер залежностей  $E(k)$  засвідчує, що ділянки плоских  $d$ -зон, які розташовані як вище, так і нижче  $E_F$ , у вказаних напрямках можуть забезпечити інтенсивне міжзонне поглинання в інтервалі енергій  $h\nu = 0,3$ – $2,0$  еВ; при більших енергіях можуть додаватися також переходи електронів і в системі зон за намагнетованістю. Однак, на сьогоднішній день поки неможливо запропонувати модель електронної структури Co, яка б найкращим чином узгоджувалася з експериментальними результатами.

Порівняємо отримані нами дані із результатами розрахунку [20] спектру поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  в моделі прямих переходів із врахуванням залежності матричного елемента переходу від енергії та в моделі непрямих переходів (рис. 6). Виявляється, що непрямі переходи не можуть пояснити не тільки деталі спектру міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , а й загальну структуру основної смуги поглинання, незважаючи на деяку подібність експериментального та розрахованого спектрів  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ . Значно краще експериментальні дані узгоджуються із результатами розрахунку спектру  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  в моделі прямих переходів (рис. 6). Так, на розрахованій кривій  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , у відповідності з експериментальними даними, яскраво проявляється структура основної смуги поглинання, яка пов'язана із переходами між 10-ою та 11-ою, 9-ою та 11-ою смугами в системі зон проти намагнетованості. Величина розщеплення основного піка поглинання складає 0,55 еВ [19], що непогано узгоджується із експериментальним значенням 0,42 еВ. Однак, на розрахованій кривій  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  спостерігаються смуги при 0,2, 0,4 та 0,6 еВ, які майже не проявляються на експерименті. Поряд із цим, на розрахованій кривій  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  в короткохвильовій області спектру проявляється ціла низка максимумів, найбільш інтенсивні з яких розташовані при 3,5 та 4,5 еВ. Ці максимуми спостерігаються також на експериментальній кривій поглинання і знаходяться при 3,2 та 4,4 еВ, але вони значно слабші, бо при розрахунках не враховувалося затухання електронних станів. Найбільше розходження між експериментальним та розрахованим спектрами поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  полягає у зсуві обох максимумів у короткохвильову область спектру на значну величину, яка складає 0,45 еВ. Для усунення цієї відмінності потрібні більш ретельні розрахунки енергетичного спектру, які б призвели до звуження  $d$ -зон, розташованих поблизу  $E_F$  і які найкращим чи-

ном описували б оптичні властивості, зокрема, спектр міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  Co.

#### 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА АНТИФЕРОМАГНЕТНОГО ХРОМУ

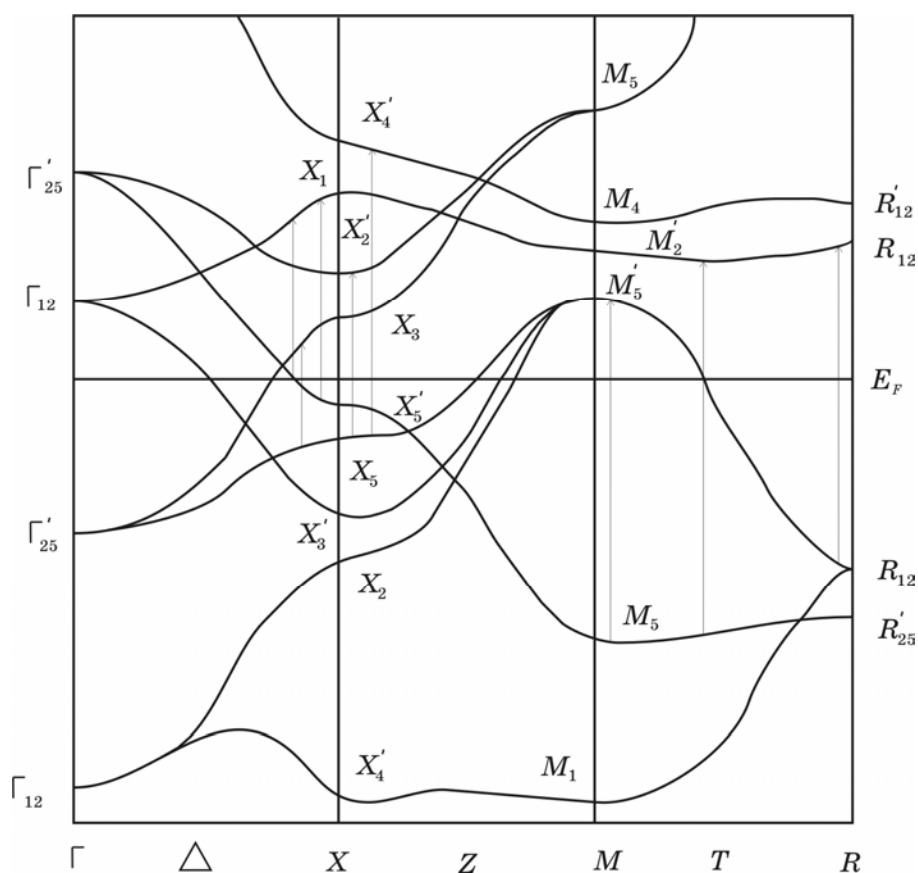
Особливості на дисперсійних кривих оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  та області аномальної дисперсії діелектричної проникності  $\epsilon(h\nu)$  дозволяють визначити можливі щілини в енергетичному спектрі Cr. Спектр міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  для Cr наведено на рис. 7. Добре відомо [1], що в енергетичному спектрі Cr існують низькоенергетичні щілини, які пов'язані із антиферромагнетизмом. Проте, із рис. 7 видно, що інтенсивні міжзонні переходи електронів відбуваються при великих енергіях квантів світла  $h\nu = 0,5-4,95$  eV, тобто не пов'язані із вказаними щілинами. Смуга поглинання, яка розташована в області  $0,3-4,0$  eV, складається не менше, ніж із трьох елементарних смуг. Із рис. 7 видно, що міжзонна провідність  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  Cr в області  $0,07-4,9$  eV є результатом накладання трьох інтенсивних смуг поглинання з максимумами при  $0,85, 1,50$  та  $2,25$  eV та двох менш інтенсивних смуг із максимумами при  $0,45$  та  $3,7$  eV.



**Рис. 7.** Крива дисперсії міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  Cr. Пунктирними лініями показано елементарні смуги (1–5).

Зазначимо, що методика розділення смуг, яка базується на теорії псевдопотенціалу, лише в певному наближенні описує електронні властивості навіть простих металів. Тим не менше, положення максимумів виділених смуг відповідає положенню аномалій в оптичному спектрі поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ . При інтерпретації особливостей спектру поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  використовуємо результати розрахунку енергетичного спектру хрому [15], а також дані оптичних досліджень параметрів цієї структури. Загальний аналіз енергетичного спектру хрому, у відповідності з теорією, показує, що дозволені в дипольному наближенні переходи можуть відбуватися в околі точок  $X$ ,  $M$  і  $R$  та в напрямках  $\Delta$ ,  $Z$  і  $T$  ЗБ.

Фрагмент енергетичних зон в напрямках  $\Gamma$ - $X$ - $M$ - $R$  ЗБ Cr наведено на рис. 8, на якому вертикальними лініями зі стрілками



**Рис. 8.** Фрагмент моделі енергетичних зон монокристалічного хрому. Вертикальними лініями зі стрілками показані дозволені в дипольному наближенні прямі переходи електронів між відповідними енергетичними зонами.



показані дозволені в дипольному наближенні прямі переходи електронів. (Деяку добавку в загальне поглинання можуть давати також переходи в напрямку  $\Sigma$  від центра зони  $\Gamma$  до точки  $M$ , які на рис. 8 не показані.)

При інтерпретації оптичного спектру поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  хрому найбільш важливим є визначення енергетичних проміжків, які відповідають за формування основної смуги поглинання зі структурами при 1,50 та 2,25 еВ. Першу з них слід пов'язати з переходами  $X_5 \rightarrow X_2'$ , які поширюються на значну частину ЗБ в напрямках  $Z$  та  $\Delta$ , а другу — із переходами  $X_5' \rightarrow X_1$  (див. рис. 8). Незважаючи на те, що останні відбуваються в обмеженій частині ЗБ, їх інтенсивність може бути досить значною внаслідок високої густини електронних станів поблизу точки  $X_1$ . У формуванні основної смуги приймають участь також переходи  $\Sigma_1 \rightarrow \Sigma_3$  в напрямку  $\Sigma$  ЗБ, для яких Ван-Говів критерій задовольняється в значній частині ЗБ. Крім вказаних у формуванні високочастотної смуги при  $h\nu \geq 2,25$  еВ приймають участь також переходи  $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_2$ . У зв'язку зі складністю зонної структури Cr не можна надіятися на однозначність інтерпретації його міжзонного оптичного спектру  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ .

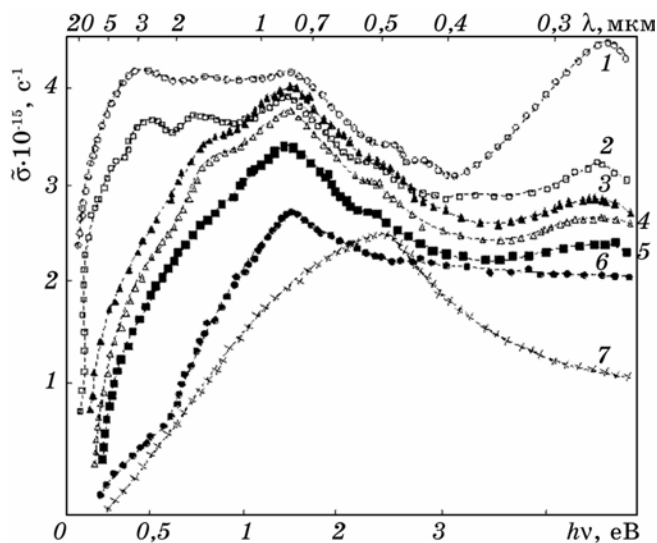
Розглянемо можливі варіанти переходів, завдяки яким можуть формуватися найбільш інтенсивні смуги поглинання. Наприклад, високоенергетичне крило основної смуги при  $h\nu > 3,0$  еВ може бути пов'язане із переходами  $X_5 \rightarrow X_4'$  (2,75 еВ) в околі точки  $X$  ЗБ, а також із переходами в околі точок  $R$  та  $M$  ЗБ —  $R_{15} \rightarrow R_{12}$  та  $M_5 \rightarrow M_5'$  (рис. 8).

Важко, однак, пояснити, чому їх інтенсивність в оптичному спектрі  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  невелика. Відповідь на це питання можна, ймовірно, отримати в результаті розрахунку оптичного спектру поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  із врахуванням матричних елементів переходів. Крім вказаних аномалій в спектрі міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  спостерігається перегин (максимум відповідної смуги розташований при 0,85 еВ) (рис. 7), який можна ототожнити з переходами  $X_5 \rightarrow X_3$  в околі точки  $X$  ЗБ та в напрямку  $\Sigma - \Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ ,  $\Sigma_1 \rightarrow \Sigma_1$  та  $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$  (ці переходи на рис. 6 не показані). Незначну добавку в інтервалі енергій 0,85–1,50 еВ можуть давати також переходи  $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_4$  та  $\Sigma_1 \rightarrow \Sigma_4$  в напрямку  $\Sigma$  ЗБ. Сама низькоенергетична смуга із максимумом при 0,45 еВ в сучасних моделях енергетичної зонної структури свого пояснення не знаходить. Переходи, завдяки яким може формуватися вказана смуга, згідно з існуючими результатами розрахунку зон, зрозуміло, можуть знаходитися в напрямку  $\Delta$  від точки  $X$  ЗБ —  $\Delta'_5(E_F) \rightarrow \Delta_3$  та  $\Delta_3(E_F) \rightarrow \Delta'_5$  (рис. 8). Однак, їх інтенсивність у відповідності з експериментальними даними повинна бути невеликою, бо вони відбуваються в дуже обмеженій частині ЗБ, а відповідні стани характеризуються низькими величинами густин електронних станів. Таким

чином, детальний аналіз спектру міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  Cr дозволяє визначити значення основних енергетичних проміжків в його зонній структурі та отримати інформацію про характер міжзонних переходів.

## 5. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА СПЛАВІВ Ni–Fe ТА Ni–Cr

Криві дисперсії міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni–Fe з вмістом 10, 20, 25, 30 та 40 ат. % Fe, а також чистих Ni та Fe, наведено на рис. 9. Видно, що в спектрі  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  чистого Ni, крім аномалій: максимумів при 4,7 та 1,55 еВ і двох слабких аномалій при 2,1–2,2 та 2,5–2,6 еВ, проявляються ще два максимуми при 0,8 та 0,4 еВ. При добавленні 10 ат. % Fe інтенсивність максимумів при 1,55, 0,8 та 0,4 еВ майже не змінюється, на відміну від короткохвильового максимуму — при 4,7 еВ, інтенсивність якого різко зменшується. При подальшому зростанні концентрації Fe довгохвильова смуга із максимумом при 0,4 еВ в сплавах вже не проявляється, а більш короткохвильова із максимумом при 0,8 еВ різко зменшується по інтенсивності і в сплаві з вмістом 40 ат. % Fe вона повністю зникає. Із рис. 9 видно, що, на відміну від усіх інших, лише одна смуга із мак-



**Рис. 9.** Криві дисперсії міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  Ni (1), Fe (7) та їх сплавів з вмістом 10 (2), 20 (3), 25 (4), 30 (5) та 40 ат. % Fe (6). Масштаб по осі ординат відноситься до чистого Ni, а кожна крива для сплаву із більшим вмістом Fe зміщена відносно попередньої донизу на  $2 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ . Крива  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  для Fe зміщена відносно кривої Ni вниз на  $15 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ .

симумом при 1,55 eV проявляється в усіх досліджених сплавах, не зміщуючись вздовж шкали енергії і майже не змінюючи свою інтенсивність. Деяке зменшення її інтенсивності при добавленні Fe, найбільш ймовірно, пов'язане з різким зменшенням інтенсивностей довгохвильових (0,4 та 0,8 eV) та короткохвильової (4,7 eV) смуг поглинання. В цілому, при малих концентраціях Fe криві міжзонного поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni-Fe в багатьох рисах подібні кривій поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  розчинника (Ni) і лише при великих (близьких до еквіатомних) концентраціях спостерігаються окремі деталі спектру поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  чистого Fe.

Криві дисперсії оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  для сплавів Ni-Cr з вмістом 5, 8, 15, 22,9 та 32,5 ат.% Cr, а також чистих Ni та Cr наведено на рис. 10. Видно, що дисперсійна крива  $\sigma(h\nu)$  чистого Cr являє собою широку смугу поглинання із двома інтенсивними максимумами при 1,75 та 2,05 eV, яка складається із декількох елементарних смуг різної інтенсивності. Із рисунка видно наскільки складним є характер поглинання світла в сплавах Ni-Cr. Перш за все розглянемо криві  $\sigma(h\nu)$  в УФ області спектру, де розташований високоенергетичний максимум чистого Ni при 4,7 eV. При добавленні 5 ат.% Cr його інтенсивність різко зменшується, хоча сам максимум практично не зміщується вздовж шкали енергії  $h\nu$ . При подальшому зростанні концентрації Cr інтенсивність цього максимуму

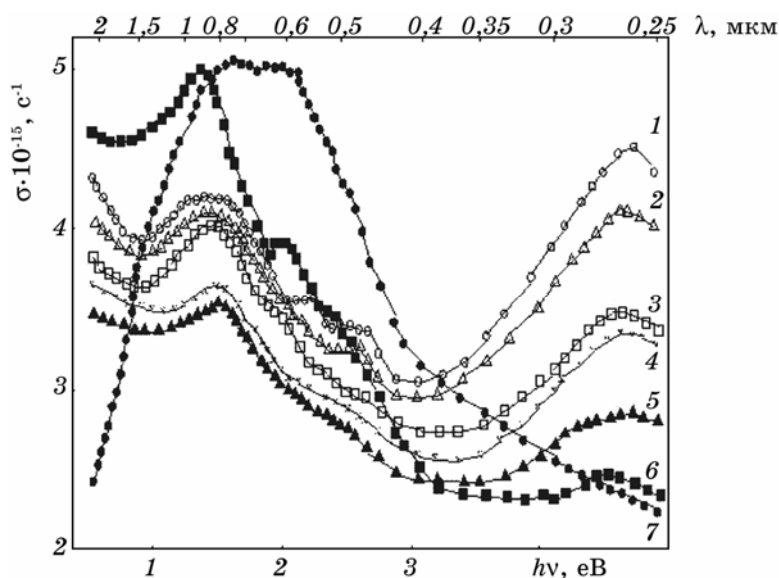
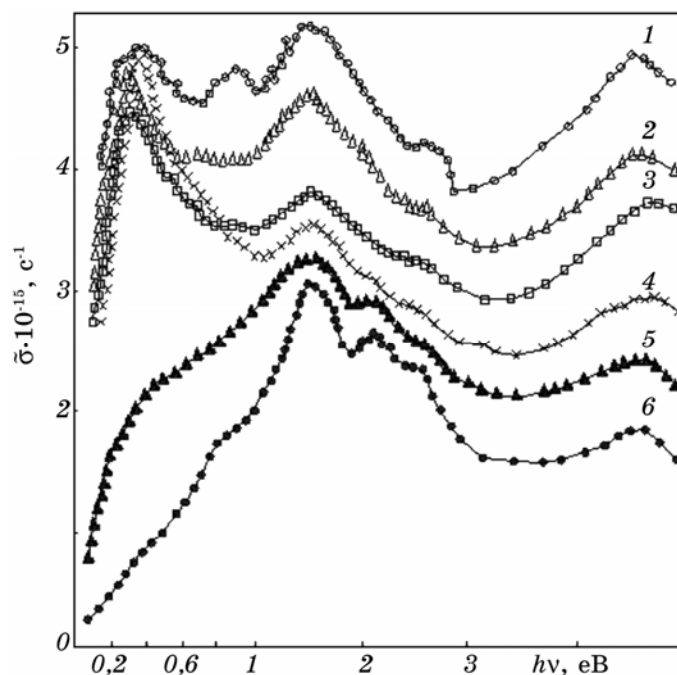


Рис. 10. Криві дисперсії оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  Ni (1), Cr (7) та їх сплавів з вмістом 5 (2), 8 (3), 15 (4), 22,9% (5) та 32,5 ат.% Cr (6). Крива  $\sigma(h\nu)$  Cr зміщена донизу на  $3 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ .

продовжує зменшуватися, правда, вже не так різко; (в сплавi Ni–32,5 ат.% Cr його інтенсивність складає приблизно 5% від величини  $\sigma$  в максимумі чистого Ni). Другий характерний максимум для чистого Ni при 1,45 еВ зменшується за інтенсивністю лише при добуванні 5 та 8 ат.% Cr. В сплавi Ni–32,5 ат.% Cr його інтенсивність вища, ніж в чистому Ni.

Крім того, при добуванні Cr цей максимум зміщується спочатку (до 22,9 ат.% Cr) в УФ, а потім — в ІЧ область спектру. Звернемо увагу на те, що в спектрі  $\sigma(h\nu)$  сплаву Ni–32,5 ат.% Cr спостерігається новий максимум, розташований при 2,03 еВ, який пов'язаний із чистим Cr. Із двох слабких аномалій у видимій області спектру при 2,1–2,2 та 2,5–2,6 еВ в сплавах проявляється лише більш високоенергетична і то — лише при малих концентраціях Cr. Безумовно, такі зміни спектрів поглинання пов'язані з перебудовою електронного спектру Ni при добуванні Cr.

Криві дисперсії міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni–Cr наведені на рис. 11. Природно, що у видимій та УФ областях спектру криві  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  майже повністю співпадають із відповідними кривими  $\sigma(h\nu)$ , які наведені на рис. 11, бо внутрішньозонні переходи в цій області майже не проявляються. При просуванні в низь-



**Рис. 11.** Криві дисперсії міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni–Cr з вмістом 2 (1), 5 (2), 8 (3), 15 (4), 22,9 (5) та 32,5 ат.% Cr (6).

коенергетичну область спектру роль внутрішньозонних переходів починає різко зростати, тому форми відповідних кривих міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  та оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  дуже відрізняються. В результаті цього в довгохвильовій області спектру загальний вигляд кривих поглинання суттєво змінюється. Видно, що інтенсивність та положення в спектрі  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  низькоенергетичного максимуму поблизу 1,45 еВ при добавленні Cr майже не змінюються, хоча інтенсивність трохи зменшується. Проаналізуємо міжзонне поглинання в області малих енергій, де розташовані на кривій  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  чистого Ni низькоенергетичні максимуми при 0,8 та 0,4 еВ. Із рис. 11 видно, що в спектрах  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів зникають низькоенергетичні максимуми при 0,8 та 0,4 еВ і з'являється нова смуга поглинання з максимумом при 0,23 еВ (Ni-5 ат.% Cr), інтенсивність якої збільшується при зростанні концентрації Cr. В спектрах  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni-22,9 ат.% Cr та Ni-32,5 ат.% Cr замість вказаного максимуму проявляється лише невеликий перегин поблизу 0,3 еВ, що пов'язано із сильним електрон-домішковим розсіянням.

Експериментальні дослідження оптичних властивостей сплавів дозволяють побудувати модель їх електронної структури, якщо взяти за основу результати інтерпретації оптичних спектрів поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  розчинника (в нашому випадку Ni). Для побудови більш реальної моделі сплавів потрібно вирішити питання про характер міжзонних переходів. Відомо [21, 22], що аномалії оптичних спектрів поглинання (оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  або уявної частини діелектричної проникності  $\varepsilon_2(h\nu)$ , або ж міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ ) в деяких випадках ототожнюються з прямими, а в інших — з непрямыми переходами електронів в ЗБ. Тому, перш за все, розраховують міжзонну густину станів  $N(E)$ , яка пропорційна міжзонній провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , і порівнюють результати розрахунку з експериментальними даними. Встановлено, що в деяких випадках результати розрахунку кривих густин електронних станів  $N(E)$  [23–25] більш менш узгоджуються між собою (сплави Fe-Co), а в інших — зовсім не узгоджуються (сплави Ni-Fe, Ni-Cr). Поряд з цим, якщо можливо, обчислюють міжзонну провідність  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  також в моделі прямих переходів на основі результатів розрахунку енергетичної зонної структури та хвильових функцій відповідних електронних станів (звичайно, такі розрахунки можливі лише для чистих металів, впорядкованих сплавів або хімічних з'єднань). Однак, у зв'язку з відсутністю трансляційної симетрії для невпорядкованих металевих систем методи розрахунку зонної структури та хвильових функцій поки не розроблені [24]. В кращому випадку можна отримати лише криві густин електронних станів  $N(E)$ , наприклад, методом когерентного потенціалу [4, 25]. Тоді на основі цих даних в моделі непрямих переходів можна розрахувати їх спектер поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ . В першу чергу це стосується сплавів Ni-Fe,

оскільки в [7, 25] наведено дані про густини станів  $N(E)$ , що дозволяє розрахувати спектри міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  з врахуванням внесків зон як за, так і проти намагнетованости. Встановлено [26], що основна роль при формуванні оптичних спектрів  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  чистого Ni та його сплавів із Fe належить прямим переходам електронів, а завдяки непрямим переходам можуть формуватися лише окремі деталі спектрів поглинання. Тим не менше, в сплавах заборона по хвильовому вектору  $\mathbf{k}$  іноді частково знімається і характер переходів порівняно з чистими компонентами дещо змінюється.

Отже, при створенні моделі електронної структури сплавів Ni-Fe, а також Ni-Cr, потрібно врахувати, що в чистому Ni особливості оптичних спектрів  $\sigma(h\nu)$ , або краще  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , в основному пов'язані з критичними точками Ван-Гова [21]. В той же час, дослідження оптичних властивостей сплавів Ni, в тому числі Ni-Fe та Ni-Cr, дають додаткову інформацію про характер оптичних переходів в самому розчиннику (Ni). Отже, при формуванні моделі електронної структури сплавів Ni-Fe та Ni-Cr за основу можна взяти модель електронної структури чистого Ni та результати інтерпретації його спектру поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ . Зокрема, максимум поглинання чистого Ni поблизу  $h\nu = 1,45$  еВ в більшості випадків ототожнювався із прямими переходами  $W_1\downarrow \rightarrow W'_1\downarrow$  поблизу точки  $W$  ЗБ, високоенергетичний максимум при 4,7 еВ пов'язаний із прямими переходами в околі точки  $L$  ЗБ [27]. Слабкі аномалії у видимій області спектру при 2,1–2,2 та 2,5–2,6 еВ ототожнювалися [11] з переходами  $X_5\uparrow \rightarrow X_4'\uparrow$  та  $X_5\downarrow \rightarrow X_4'\downarrow$  поблизу точки  $X$  ЗБ. Слід відзначити, що в електронному спектрі Ni є й інші можливі варіанти прямих переходів з такими ж самими значеннями енергетичних щілин. В ІЧ області спектру, де розташовані найбільш інтенсивні смуги поглинання при 0,4 та 0,8 еВ, можливостей для міжзонних переходів електронів не так вже й багато, тому їх інтерпретація носить більш визначений характер. Не викликає сумніву, що вказані смуги поглинання формуються в результаті прямих переходів поблизу точки  $L$  ЗБ [27].

Експериментально виявлену особливість на кривих оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  Ni поблизу 2,1 еВ ми ототожнюємо із прямими переходами  $X_2\downarrow \rightarrow X'_4\downarrow$ . Будемо вважати, що при слабкому легуванні Fe та Cr енергетичні зони основи (Ni) не сильно деформуються, про що свідчать результати теоретичних досліджень електронної структури сплавів на основі перехідних металів, в тому числі й Ni [7, 28, 29]. Тому, для сплавів Ni-Cr при малих концентраціях Cr спробуємо застосувати модель жорсткої зони, врахувавши те, що густина електронних станів на рівні Фермі може збільшуватися [7] при опусканні рівня Фермі ( $E_F$ ) внаслідок зменшення електронної концентрації  $n = n_{3d} + n_{4s}$ . Тоді, аномалії в оптичних спектрах поглинання будуть зникати в тому випадку, коли початкові енергетичні стани при дода-

ванні Cr будуть спустошуватися. В електронній структурі Ni такій умові задовольняють переходи  $X_2\downarrow \rightarrow X'_4\downarrow$  [30]. Ототожнивши аномалію поблизу 2,1 еВ із переходами  $X_2\downarrow \rightarrow X'_4\downarrow$ , цілком логічно аномалію при 2,5 еВ пов'язати із переходами  $X_2\uparrow \rightarrow X'_4\uparrow$ . В цьому випадку, згідно результатам розрахунків енергетичних зон феромагнетного Ni [27], енергетичні стани поблизу  $X_2\uparrow$  розташовані значно нижче рівня Фермі, ніж стани  $X_2\uparrow$ , і тому при зниженні  $E_F$  вони не спустошуються. Зрозуміло, що й переходи  $X_5\uparrow \rightarrow X'_4\uparrow$  та  $X_5\downarrow \rightarrow X'_4\downarrow$ , які теж дозволені в дипольному наближенні [27], можуть проявлятися також у видимій області спектру у вигляді окремих структур.

Така модель електронної структури сплавів Ni-Cr за малих концентрацій Cr підтверджується експериментальними даними. По-перше, збереження низькоенергетичного максимуму при 1,45 еВ в спектрах  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni-Cr не суперечить вказаній моделі, оскільки вона пов'язана із переходами  $W_1\downarrow \rightarrow W'_1\downarrow$ , які поширюються на значну частину ЗБ. В цьому випадку невелике зміщення  $E_F$  не вплине на інтенсивність вказаної смуги. По-друге, зміни спектрів міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів в області розташування головного максимуму при 4,7 еВ теж не суперечать вибраній моделі. Проаналізувавши усі можливі варіанти і спираючись на дані [27], приходимо до висновку, що вказаний максимум може бути пов'язаний із переходами  $L'_1\uparrow \rightarrow L_3\uparrow$  та  $L'_2 \rightarrow L_1''$  поблизу точки L ЗБ. В цьому випадку зміщення максимуму на кривих  $\sigma(h\nu)$  та  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  за малих концентрацій Cr пов'язане зі зниженням  $E_F$ , оскільки, при вибраній схемі, інтенсивність переходів типу  $L'_2 \rightarrow L_1''$  суттєво не змінюється, бо стани поблизу  $L'_2$  розташовані значно нижче  $E_F$ , а  $L_1''$  — значно вище  $E_F$ . Зрозуміло, що переходи  $L'_1\uparrow \rightarrow L_3\uparrow$  внаслідок зниження  $E_F$  будуть починатися за менших енергій, бо відповідна зона поблизу  $L_3\uparrow$  перетинає рівень Фермі.

Експериментальні дані для сплавів Ni-Fe не суперечать наведеній інтерпретації основних смуг в спектрі поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  феромагнетного Ni. Зміни спектрів міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni-Fe при зміні концентрації Fe (рис. 9) дозволяють модифікувати модель їх електронної структури. Безумовно, зникнення деяких із аномалій, наприклад, у видимій області спектру чи зсув інших вздовж шкали енергії, наприклад, в УФ області спектру та зміна їх інтенсивності при добавленні інших 3d-елементів свідчать про зниження  $E_F$ . Оскільки електронна концентрація Fe нижча, ніж Ni, тому рівень Фермі  $E_F$  повинен опускатися, як і в сплавах Ni-Cr, тільки більш повільно, бо електронна концентрація Fe ( $n = 8$ ) більша, ніж Cr ( $n = 6$ ). В цьому випадку при зниженні  $E_F$  величина енергетичного проміжку  $L'_1\downarrow - L_3\downarrow$  зменшується. Отже, за таких умов високоенергетичний максимум в спектрах  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni-Fe, як і Ni-Cr, повинен зменшуватися за інтенсивністю і зміщуватися у низькоенергетичну область спектру. Експериментальні ре-

зультати, наведені на рис. 9, підтверджують цей результат. Високоенергетичний максимум повинен мати тонку структуру, бо крім вказаних відбуваються також переходи  $L'_2 \rightarrow L_1''$ , інтенсивність яких не змінюється при добавленні Fe чи Cr. У зв'язку з різною електронною концентрацією Fe і Cr інтенсивність високоенергетичного максимуму зменшується більш повільно в сплавах Ni-Fe, ніж в сплавах Ni-Cr (див. рис. 9, 11). Поведінка аномалій при 2,1–2,2 та 2,5–2,6 еВ у спектрах  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni з Fe та Cr не суперечить вищенаведеній інтерпретації цих аномалій, якщо пов'язувати їх із прямими переходами електронів  $X_2\downarrow \rightarrow X_4'\downarrow$  та  $X_2\uparrow \rightarrow X_4'\uparrow$  поблизу точки X ЗБ. Підсумовуючи наведені факти приходимо до висновку, що за малих концентрацій Fe і Cr зони в цих сплавах зберігають характерні риси зон чистого Ni, а зміна електронної концентрації в сплавах призводить лише до зниження  $E_F$ . Однак, при концентраціях, більших за 5–10 ат. % Cr, модель жорсткої зони не узгоджується з експериментальними даними для сплавів Ni-Cr. Зокрема, при вказаних концентраціях край поглинання, а також максимуми основних смуг поглинання, практично не зміщуються вздовж шкали енергії. В першу чергу це стосується високоенергетичного максимуму при 4,7 еВ. Характерно, що в спектрах  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni-Cr з великою концентрацією Cr, особливо в сплаві Ni-32,5 ат. % Cr, з'являється нова смуга поглинання (рис. 10, 11), яка пов'язана із домішковою зоною [7, 28]. Як свідчать результати теоретичних досліджень електронної структури сплавів Ni-Cr [7], домішкова зона починає формуватися вище  $E_F$  за концентрацій Cr, більших 10 ат. %. Все ж на експерименті домішкова зона за малих концентрацій Cr не проявляється, бо відповідна смуга поглинання, яка пов'язана із переходами електронів із енергетичних станів, розташованих в околі  $E_F$ , в домішкову зону, знаходиться в області  $h\nu < 2,0$  еВ, де сильно поглинає розчинник (Ni).

Найбільш цінну інформацію про зміни електронного спектру сплавів можна отримати при дослідженні низькоенергетичних структур, розташованих при 0,4 та 0,8 еВ, які пов'язані з переходами в околі точки L ЗБ [31]. Якщо вважати, що аномалії при 0,4 еВ та 0,8 еВ пов'язані із прямими переходами  $L'_2\downarrow \rightarrow L_{32}\downarrow$  та  $\lambda_1\downarrow \rightarrow E_F$  [32] в околі точки L ЗБ, то звідси випливає, що інтенсивність першої повинна значно перевищувати інтенсивність другої, про що також свідчать результати розділення спектру поглинання феромагнетного Ni на елементарні смуги. Зникнення аномалії при 0,4 еВ в сплавах Ni-Fe з концентраціями Fe, більших за 20 ат. %, свідчить про подальше зниження  $E_F$  в сплавах Ni-Fe, хоча при цьому може також формуватися домішкова зона [7]. Експериментальні результати для сплавів Ni-Cr в області розташування низькоенергетичних аномалій при 0,4 та 0,8 еВ свідчать про те, що рівень Фермі  $E_F$  в цих сплавах, опускається



швидше, ніж в сплавах Ni-Fe, бо зникнення аномалії при 0,8 еВ відповідає 5 ат.% Cr і приблизно 10 ат.% Fe, що пов'язано, звичайно, із різними величинами електронних концентрацій чистих Fe та Cr [3]. Суттєво, що зникнення вказаних аномалій відповідає одній і тій же електронній концентрації сплавів Ni-Fe та Ni-Cr, яка приблизно дорівнює 9,65 ат.%.

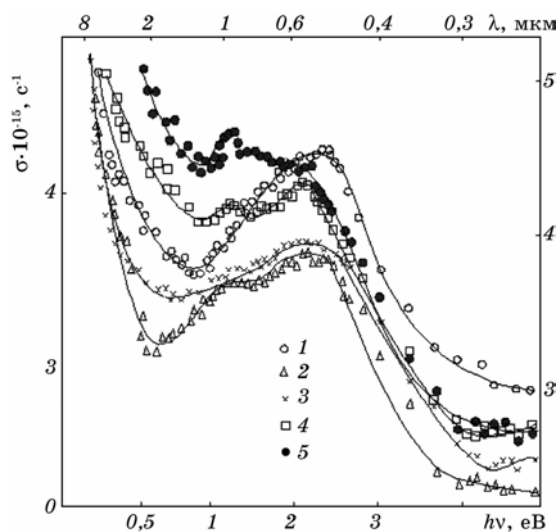
Друга низькоенергетична смуга поглинання з максимумом при 0,4 еВ у відповідності з моделями електронної структури сплавів Ni-Fe та Ni-Cr та інтерпретацією її як прямого переходу  $L'_2\downarrow \rightarrow L_{32}\downarrow$ , повинна зберігатися в спектрах поглинання цих сплавів до тих пір, поки  $E_F$  не опуститься нижче енергетичних зон, розташованих поблизу  $L'_2\downarrow$ . Якщо звернутися до експериментальних результатів (рис. 9, 11), то бачимо, що в сплавах Ni-Fe ця смуга зникає значно раніше, ніж в сплавах Ni-Cr, хоча в області її розташування з'являється нова смуга поглинання, яка пов'язана із домішковою зоною Cr, максимум якої мало не співпадає із максимумом низькоенергетичної смуги при 0,4 еВ. Майже повне зникнення низькоенергетичної смуги в сплаві Ni-20 ат.% Cr засвідчує, що енергетичні стани  $L'_2\downarrow$  знаходяться приблизно на 0,10–0,12 еВ нижче  $E_F$ .

Таким чином, за малих концентрацій ( $c \leq 10$  ат.%) домішок енергетичні зони в сплавах Ni-Cr та Ni-Fe зберігають характерні риси електронного енергетичного спектру Ni, а зміна електронної концентрації призводить лише до зміщення  $E_F$ , причому, в більшій мірі в сплавах Ni-Cr, ніж в сплавах Ni-Fe, що пов'язано з відмінностями в електронній концентрації чистих Fe та Cr. Однак, при збільшенні концентрації Fe та Cr ( $c \geq 15$  ат.%) у сплавах Ni-Fe та Ni-Cr в електронному спектрі Ni утворюються домішкові зони, які відповідають за додаткове поглинання.

## 6. СПЕКТРОСКОПІЯ ДОМІШКОВИХ СТАНІВ В СПЛАВАХ Fe-Cr

Дисперсійні залежності оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  сплавів Fe-Cr з концентраціями 2, 5, 12,5 та 23,9 ат.% Cr, а також чистого Fe, наведені на рис. 12. Видно, що основною в спектрі оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  усіх досліджених сплавів є широка смуга поглинання з максимумом при 2,3 еВ. Однак, при менших енергіях внаслідок накладання внутрішньозонних переходів спектер оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  сильно спотворюється, тому із загального поглинання  $\sigma(h\nu)$  потрібно вилучити внесок від внутрішньозонних переходів  $\sigma_e(h\nu)$ , як це було зроблено для сплавів Ni-Fe та Ni-Cr.

Експериментальні криві міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  для сплавів Fe-Cr, а також чистого Fe, наведені на рис. 13. Видно, що в спектрі  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів, як і чистого Fe, спостерігається лише одна потужна смуга поглинання з максимумом при 2,4 еВ.

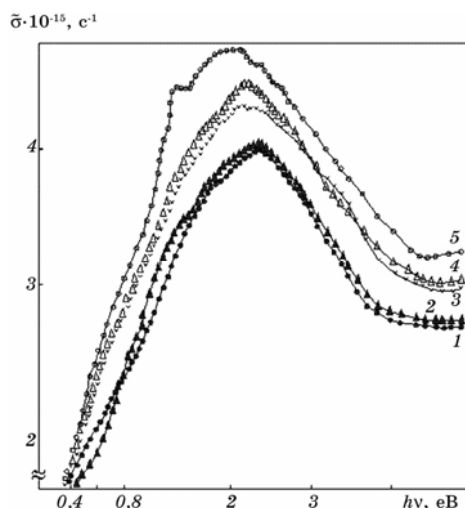


**Рис. 12.** Криві дисперсії оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  чистого Fe (1) та сплавів Fe–Cr з вмістом 2 (2), 5 (3), 12,5 (4) та 23,9 ат.% Cr (5). Масштаб справа відноситься до кривих (2) та (3) сплавів із вмістом 2 та 5 ат.% Cr, а зліва — до решти зразків.

Інтенсивність основної смуги поглинання, пов'язаної з Fe, при добавленні 2 та 5 ат.% Cr досить різко зменшується, досягає мінімуму при 12,5 ат.% Cr, а потім збільшується. В той же час, поряд із цією — основною смугою в спектрі  $\sigma(h\nu)$ , а також  $\bar{\sigma}(h\nu)$ , сплавів Fe–Cr з'являється нова смуга поглинання, максимум якої знаходиться поблизу 1,35 eV. При подальшому збільшенні концентрації Cr в сплавах інтенсивність додаткової смуги в спектрах  $\bar{\sigma}(h\nu)$  сильно зростає, хоча її максимум майже не зміщується вздовж шкали енергії (рис. 13). На наш погляд, це є головною причиною збільшення інтенсивності основної смуги, пов'язаної із Fe, при зростанні концентрації Cr. Звичайно, якщо б основна і додаткова смуги перекривалися не так сильно, тоді інтенсивність основної смуги продовжувала б при збільшенні концентрації Cr монотонно зменшуватися. Найбільш ймовірно внаслідок цього відбувається також зміщення максимуму основної смуги в довгохвильову область спектру. Дуже важливо, що максимум додаткової смуги поглинання майже не змінює свого положення в шкалі енергії і знаходиться при 1,20–1,30 eV.

Описані експериментальні результати можна використати при побудові моделі електронної структури сплавів Fe–Cr, яка б узгоджувалася не лише з нашими результатами досліджень оптичних, а й інших фізичних властивостей цих сплавів.

За деяких умов у невпорядкованих бінарних металевих спла-



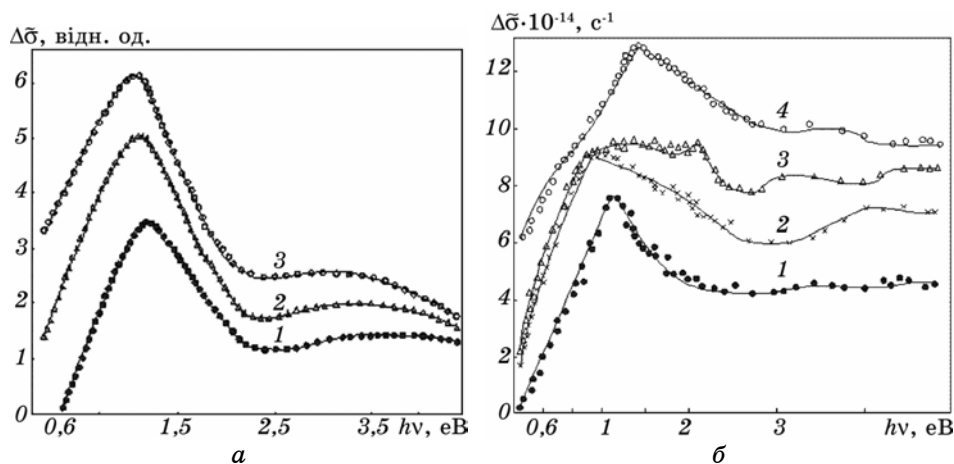
**Рис. 13.** Криві дисперсії міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  Fe (1) та сплавів Fe–Cr з вмістом 2 (2), 5 (3), 12,5 (4) та 23,9 ат.% Cr (5). Масштаб по осі ординат відноситься до чистого Fe та сплавів з вмістом 12,5 та 23,9 ат.% Cr. Криві  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів з вмістом 2 та 5 ат.% Cr зміщені донизу на  $2 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ .

вах можуть виникати домішкові стани, які формують домішкову зону [7, 31], розташовану вище основної зони розчинника. Сучасний стан теорії електронної структури неупорядкованих сплавів дозволяє розрахувати криві густини електронних станів  $N(E)$  в межах основної та домішкової зон в широкому інтервалі концентрацій. Однак, експериментальними методами домішкові стани мало досліджені. Самим ефективним експериментальним методом вивчення домішкових станів є оптичний, який дозволяє оцінити ширину домішкової зони, її положення в шкалі енергій, ступінь заповнення і т. п. В цьому випадку в оптичних спектрах поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  виникають нові смуги поглинання, які відсутні в чистих компонентах.

В сплавах Fe–Cr нова смуга поглинання проявляється найбільш чітко (рис. 13), хоча й перекривається із широкою смугою поглинання, пов'язаною з розчинником (Fe). Основною причиною появи додаткових смуг поглинання, які відсутні в чистих компонентах, безумовно, є утворення домішкових станів, що знаходиться не тільки теоретичне, а й експериментальне обґрунтування [30]. Згідно результатам теоретичних досліджень електронної структури сплавів Fe–Cr [7] домішкова зона з'являється в обох підзонах спінів і розташована вище основної  $d$ -зони розчинника. Відповідно до [30] центр домішкової зони майже не зміщується вздовж шкали енергії при зміні концентрації Cr, хоча її інтенсивність при цьому монотонно збільшується. На наш погляд, додаткова

смуга формується завдяки переходам електронів із основної зони розчинника в домішкову [7], що знайшло експериментальне підтвердження при дослідженні оптичних властивостей електролітично полірованих зразків сплавів Fe–Cr, описаних вище.

Використавши дані про густини електронних станів  $N(E)$  за формулою Спайсера [17] в моделі непрямих переходів розраховано міжзонну оптичну провідність  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  при сталому матричному елементі переходів. При цьому допускаємо, як і раніше, що переходи з перевертанням спіну заборонені. Якщо взяти до уваги, що в підзоні за намагнетованістю  $d$ -зони в основному заповнені, тобто  $E_F$  знаходиться вище вершини  $d$ -зон, то зрозуміло, що основний внесок в поглинання пов'язаний із переходами електронів в системі зон проти намагнетованості, коли  $d$ -зони перетинають  $E_F$  і розташовані вище нього. Як видно із попереднього, основний внесок у поглинання чистих  $3d$ -перехідних металів зумовлений прямими переходами, пов'язаних із критичними точками [21]. Тим не менше, у випадку феромагнетного заліза експериментальні та розраховані в моделі непрямих переходів криві міжзонної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  добре узгоджуються між собою. Однак, це не дає ніяких підстав стверджувати, що основний внесок в поглинання в чистому Fe зумовлений непрямими переходами електронів. Якщо б це мало місце, тоді в сплавах Fe непрямі переходи, у відповідності з результатами теоретичних досліджень [7], повинні були б посилюватися. Однак, експериментально це не спостерігається, бо на розрахованих кривих  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  сплавів була виявлена нова смуга поглинання з максимумом в околі 1,1 еВ, яка відсутня в чистому Fe. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що нова смуга пов'язана із переходами електронів в системі зон за намагнетованістю із основної зони розчинника в домішкову, розташовану вище рівня Фермі  $E_F$ . Причому, на положення максимуму додаткової смуги сильно впливає основна смуга, яка пов'язана із переходами електронів в системі зон проти намагнетованості, що відбуваються в межах основної зони розчинника, оскільки внесок цих переходів в області розташування додаткової смуги дуже суттєвий і складає близько 30% від інтенсивності додаткової смуги. З другого боку, додаткова смуга майже не впливає на характер поглинання в тій області спектру, де розташована основна смуга, оскільки її внесок в районі максимуму складає не більше 5%. Отже, результати експериментальних досліджень, які стосуються додаткової смуги з максимумом приблизно при 1,0–1,4 еВ, непогано узгоджуються із даними теоретичних досліджень електронного спектру сплавів Fe–Cr [7], що дозволило розрахувати міжзонну провідність  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , згідно з якими максимум додаткової смуги знаходиться поблизу 1,1 еВ. Для більш надійного співставлення теоретичних і експериментальних результатів доцільно із загального поглинання  $\tilde{\sigma}_{\text{спл}}(h\nu)$  вилучити внесок в погли-



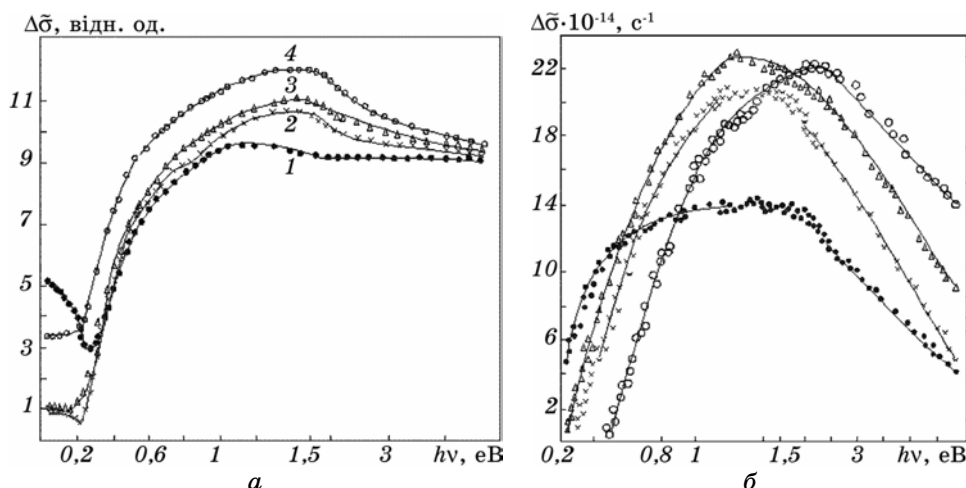
**Рис. 14.** Розраховані криві залишкової міжзонної оптичної провідності  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu) = \bar{\sigma}_{\text{спл}}(h\nu) - (1 - c)\bar{\sigma}_{\text{Fe}}(h\nu)$  сплавів Fe–Cr з вмістом 10 (1), 20 (2) та 30 ат.% Cr (3) (а) (усі криві зміщено доверху на 1 відн. од.) та експериментальні криві (б) цих же сплавів з вмістом 2 (1), 5 (2), 12,5 (3) та 23,9 ат.% Cr, які зміщено доверху на  $8 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ .

нання сплавів від матриці (Fe)  $\bar{\sigma}_{\text{Fe}}(h\nu)$  і отримати, так звану, залишкову міжзонну провідність  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu) = \bar{\sigma}_{\text{спл}}(h\nu) - (1 - c)\bar{\sigma}_{\text{Fe}}(h\nu)$  ( $c$  — концентрація Cr в сплавах). На рис. 14 наведено розраховані та експериментальні криві залишкової провідності  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu)$  електролітично полірованих зразків сплавів Fe–Cr. Видно, що теоретичні та експериментальні результати добре узгоджуються між собою. Підсумовуючи вищесказане, приходимо до висновку, що в досліджених сплавах Fe–Cr енергетичні зони в багатьох ризах подібні зонам розчинника (Fe), а домішка формує свою  $d$ -зону, розташовану вище рівня Фермі  $E_F$ .

## 7. СПЕКТРОСКОПІЯ ДОМІШКОВИХ СТАНІВ В СПЛАВАХ Ni–Fe ТА Ni–Cr

Запропоновану методику дослідження домішкових станів можна застосувати також до сплавів Ni–Fe та Ni–Cr, якщо взяти до уваги результати експериментальних досліджень міжзонного поглинання  $\bar{\sigma}(h\nu)$  цих сплавів (рис. 9 та 11), а також дані теоретичних досліджень кривих густин електронних станів  $N(E)$  в межах основної та домішкової зон [7, 25]. На рис. 15 наведено експериментальні та розраховані криві залишкового поглинання  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni–Fe на основі гістограм густин станів  $N(E)$ .

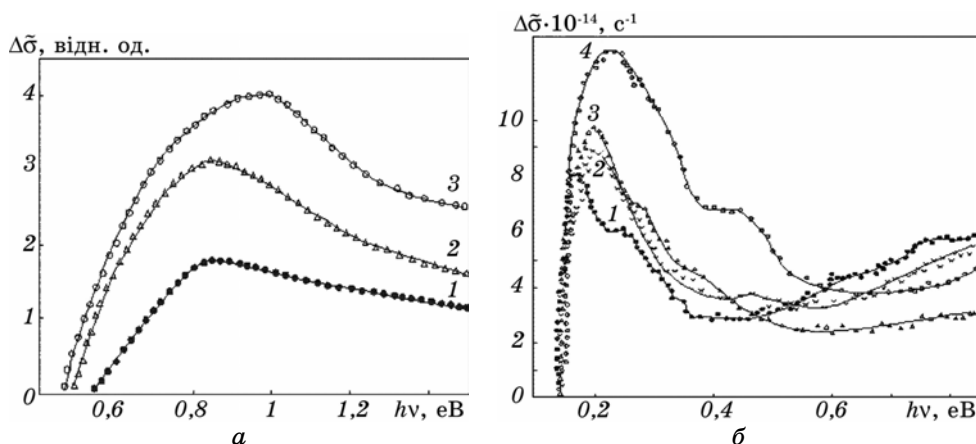
Видно, що експериментальні криві залишкового поглинання



**Рис. 15.** Розраховані криві залишкової міжзонної оптичної провідності  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu) = \bar{\sigma}_{\text{спл}}(h\nu) - (1 - c)\bar{\sigma}_{\text{Ni}}(h\nu)$  сплавів Ni-Fe з вмістом 10 (1), 20 (2), 30 (3) та 40 ат.% Fe (4) (усі криві зміщено доверху на 5 відн. од.) та експериментальні криві (б) цих же сплавів з таким же самим вмістом Fe, які зміщено доверху на  $10^{15} \text{ с}^{-1}$ .

$\Delta\bar{\sigma}(h\nu)$  описуються простими функціями, які близькі до лоренціанів (за винятком сплаву Ni-10 ат.% Fe). Максимум додаткової смуги при збільшенні концентрації Fe повільно зміщується в короткохвильову область спектру, а її інтенсивність та півширина залишаються незмінними (за винятком сплаву Ni-10 ат.% Fe). В той же час, розраховані криві залишкового поглинання  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu)$  зовсім не схожі, на відміну від сплавів Fe-Cr, на експериментальні криві. В першу чергу це стосується високоенергетичного крила основної смуги поглинання. Слід наголосити, що домішкова зона в сплавах Ni-Fe утворюється лише в одній системі зон (проти намагнетованості).

В сплавах Ni-Cr, на відміну від сплавів Ni-Fe, домішкова зона, як показують результати теоретичних розрахунків густин електронних станів [7], домішкова зона внаслідок обмінної взаємодії розщеплюється на дві підзони. Тим не менше, на експериментальних кривих залишкового поглинання  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni-Cr із вмістом 2, 5, 8 та 15 ат.% Cr, наведених разом із розрахованими кривими на рис. 16, спостерігається лише одна смуга поглинання. Із рисунка видно, що додаткова смуга в сплавах Ni-Cr, на відміну від сплавів Fe-Cr та Ni-Fe, досить вузька і, крім того, має тонку структуру. В цих сплавах півширина смуги та її інтенсивність збільшуються при зростанні концентрації Cr в сплавах. Максимум цієї смуги дещо зміщується при зростанні концентрації Cr в короткохвильову область спектру



**Рис. 16.** Розраховані криві залишкової міжзонної оптичної провідності  $\Delta\tilde{\sigma}(h\nu) = \tilde{\sigma}_{\text{спл}}(h\nu) - (1 - c)\tilde{\sigma}_{\text{Ni}}(h\nu)$  сплавів Ni-Cr з вмістом 2 (1), 5 (2) та 10 ат.% Cr (3) (а) (усі криві зміщено доверху на 1 відн. од.) та експериментальні криві (б) цих же сплавів з вмістом 2 (1), 5 (2), 8 (3) та 15 ат.% Cr (4), які зміщено доверху на  $5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ .

від 0,15 до 0,25 еВ. Теоретичні криві залишкової міжзонної провідності  $\Delta\tilde{\sigma}(h\nu)$  ще більше, ніж в сплавах Ni-Fe, не схожі на експериментальні криві, хоча при зростанні концентрації Cr максимум цієї смуги, згідно нашим експериментальним даним, зміщується в короткохвильову область спектру. Таким чином, із отриманих результатів випливає, що в сплавах Ni-Cr домішкова зона розташована впритул до  $E_F$  і має значно меншу півширину, ніж ту, яку отримано в результаті теоретичних розрахунків густин електронних станів  $N(E)$ .

## 8. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА СПЛАВІВ Ni-Co

На рис. 17 наведено дисперсійні залежності оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  сплавів Ni-Co з концентраціями 5, 10, 20, 30 та 40 ат.% Co. Видно, що дисперсійні криві  $\sigma(h\nu)$  усіх досліджених сплавів подібні кривій  $\sigma(h\nu)$  чистого Ni і зовсім не схожі на криву  $\sigma(h\nu)$  чистого Co, тобто в оптичних спектрах  $\sigma(h\nu)$  сплавів Ni-Co зовсім не проявляється характерний для Co максимум, розташований при 1,18 еВ.

Аналіз кривих  $\sigma(h\nu)$  свідчить про те, що в сплавах Ni-Co існує додаткове оптичне поглинання, пов'язане з домішкою Co. Кількісною мірою цього поглинання є величина залишкової оптичної провідності  $\Delta\tilde{\sigma}(h\nu)$ . Дисперсійні залежності  $\Delta\tilde{\sigma}(h\nu)$  досліджених сплавів наведені на рис. 18. Видно, що при добавленні 5 ат.% Co в

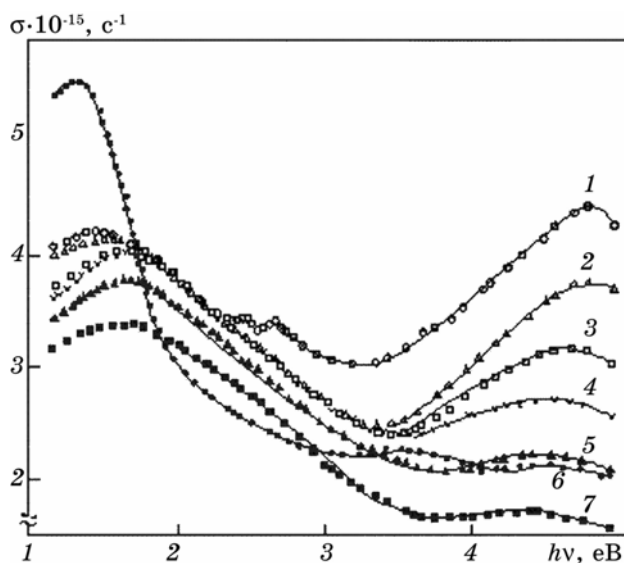


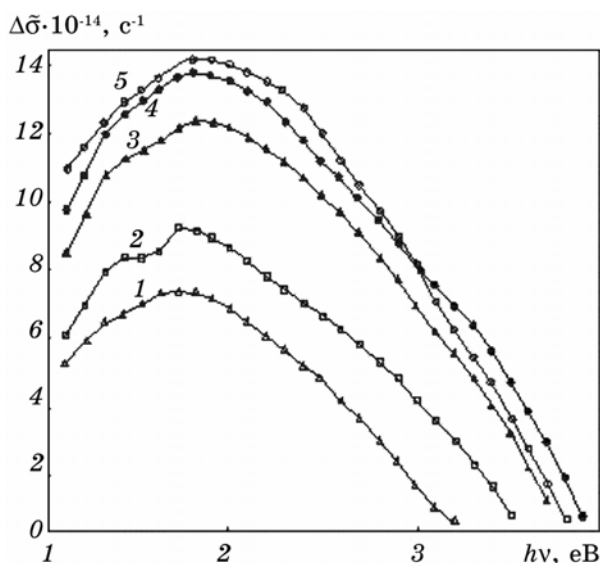
Рис. 17. Криві дисперсії оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  Ni (1) та сплавів Ni-Co з вмістом 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 ат.% Co (6), а також чистого Co (7).

спектрі  $\Delta \tilde{\sigma}(h\nu)$  виникає додаткова смуга поглинання зі структурами при 1,40 та 1,65 еВ. При збільшенні концентрації Co інтенсивність обох смуг монотонно зростає, а їх максимуми зміщуються у короткохвильову область спектру. Отримані результати свідчать про те, що в електронному спектрі сплавів Ni-Co, як і Ni-Cr та Ni-Fe, формується домішкова зона, яка розташована на 1,3–1,6 еВ (Ni-Fe) та 0,15–0,25 еВ (Ni-Cr) вище рівня Фермі  $E_F$ , відповідно. Вказані зміни оптичного спектру  $\sigma(h\nu)$  Ni при добавленні Co можуть бути пов'язаними також зі змінами в густині станів  $N(E)$  та розширенні зон розчинника, завдяки зміщенню йонів Ni. Крім того, при заміщенні Co в ґратниці Ni частина електронів, звичайно, колективізується і тому рівень Фермі  $E_F$  при цьому опускається, бо електронна концентрація у Co менша, ніж у Ni.

Розглянемо додаткове поглинання (див. рис. 18), яке, без сумніву, пов'язане з переходами електронів із основної зони розчинника в домішкову зону, розташовану вище  $E_F$ . Наявність структури додаткової смуги поглинання в спектрах  $\Delta\sigma(h\nu)$  сплавів Ni-Co свідчить про те, що внаслідок обмінної взаємодії домішкова зона розщеплюється на дві підзони, як і в сплавах Ni-Cr. На основі цих результатів можна запропонувати модель електронної структури сплавів Ni-Co [32].

На рис. 19 наведено криві густини електронних станів  $N(E)$  ферромагнетного нікелю зі спіном за ( $\uparrow$ ) та проти намагнетованості ( $\downarrow$ ) (суцільні лінії), а також криві густин станів сплавів Ni-Co в межах

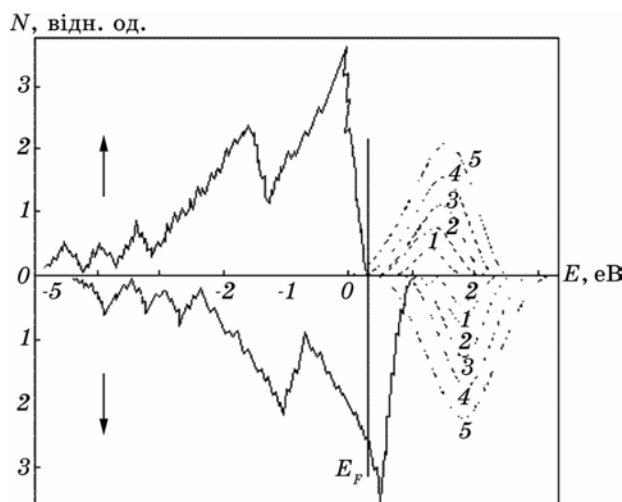




**Рис. 18.** Криві дисперсії залишкової оптичної провідності  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu)$  сплавів Ni-Co з вмістом 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) та 40 ат.% Co (5). Усі криві піднято доверху на  $5 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$ .

домішкової зони (штрихові лінії) (схематично). Криву густини станів  $N(E)$  певного сплаву можна подати як суму кривих  $N(E)$  чистого Ni та домішки Co в межах домішкової зони. Величина обмінного розщеплення приблизно дорівнює відстані між максимумами на кривій залишкового поглинання  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu)$  (див. рис. 18), яка при збільшенні концентрації Co від 5 до 40 ат.% Co зростає від 0,27 до 0,33 eV. Така модель електронної структури сплавів Ni-Co дозволяє пояснити обидва максимуми в спектрі залишкової провідності  $\Delta\bar{\sigma}(h\nu)$  (рис. 18) при 1,39–1,55 та 1,64–1,84 eV, які пов'язані із суперпозицією прямих та непрямих переходів, котрі в сплавах значно посилюються, із основної зони розчинника в околі  $E_F$  в домішкову в підзонах за ( $\uparrow$ ) та проти ( $\downarrow$ ) намагнетованості, відповідно. При опусканні  $E_F$  обидва максимуми, згідно з нашими експериментальними даними, зміщуються у високоенергетичну область спектру. Звідси можна зробити висновок, що рівень  $L_3\downarrow$  знаходиться нижче  $E_F$  приблизно на 0,1 eV. Крім того, треба мати на увазі, що при добавленні Co  $d$ -зони Ni дещо згладжуються, причому, в більшій мірі біля вершини  $d$ -зон Ni.

Слід також зазначити, що додаткові смуги в спектрах поглинання сплавів можуть виникати й внаслідок посилення непрямих переходів в межах основної зони розчинника. Такі переходи могли б реалізуватися в підзоні спінів  $\downarrow$  із одного максимуму кривої густини станів  $N(E)$  в інший, відстань між якими складає приблизно



**Рис. 19.** Криві густини електронних станів  $N(E)$  феромагнетного Ni зі спіном за ( $\uparrow$ ) та проти ( $\downarrow$ ) намагнетованості (суцільні лінії) [29] та сплавів Ni-Co з вмістом 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) та 40 ат.% Co (5) в межах домішкової зони (пунктирні лінії). Вертикальною лінією показано положення рівня Фермі  $E_F$ .

1,8–1,9 eV [12, 33]. В цьому випадку додатковий максимум в спектрі оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  при 1,8–1,9 eV повинен був би спостерігатися і в інших сплавах Ni незалежно від типу домішки, але експериментальними методами поки що він не виявлений.

Таким чином, в сплавах Ni-Co електронні стани Co, які генетично пов'язані з атомними  $d$ -станами, розташовані вище рівня Фермі  $E_F$  та розщеплені внаслідок обмінної взаємодії, і при збільшенні концентрації Co зміщуються вгору по енергіях. До того ж, при цьому домішкова зона розширюється і починає перекриватися в області розташування  $E_F$  з електронними станами розчинника, які в цілому зберігають характерні риси електронного спектру чистого Ni.

Сформулюємо основні результати та висновки.

1. В результаті аналізу спектрів поглинання  $\sigma(h\nu)$  та  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  запропоновано моделі електронної структури  $3d$ -перехідних металів, таких, як Ni, Fe, Cr та Co, в яких враховано також результати теоретичних розрахунків енергетичних зонних структур цих металів.
2. Розділення спектрів міжзонного поглинання  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  Ni, Fe, Cr та Co на елементарні смуги дозволило більш адекватно ідентифікувати структури спектрів з певними енергетичними проміжками в їх зонних структурах.
3. Встановлено закономірності в зміні характерних щілин в енергетичних спектрах Ni, Fe і Co та їх динаміку при добавленні пе-

рехідних металів.

4. На основі дослідження оптичних властивостей неупорядкованих бінарних сплавів 3d-перехідних металів: Ni-Fe, Ni-Cr, Ni-Co та Fe-Cr встановлено загальні закономірності формування їх електронних енергетичних спектрів, які полягають у збереженні в них характерних рис електронних спектрів розчинників, а домішки, в більшості випадків, формують свої *d*-зони, які за малих концентрацій не змішуються із зонами розчинників.

5. Енергетичні зони розчинників при невеликих добавках інших елементів деформуються в більшій мірі поблизу рівня Фермі і зберігають характерні риси зон розчинників на великих відстанях від нього ( $E > 2$  еВ) навіть за концентрацій, близьких до еквіатомних.

6. Додаткові смуги, які виявлено в спектрах поглинання бінарних сплавів Ni-Fe, Ni-Cr, Ni-Co та Fe-Cr, що відсутні в чистих компонентах сплавів, пов'язані не з новими фазами, а з домішками. На основі оптичних експериментів визначено параметри домішкових зон: положення в енергетичних спектрах розчинників, півширини та їх форми.

7. Запропоновано моделі електронних спектрів сплавів Ni-Fe, Ni-Cr, Ni-Co та Fe-Cr, які фактично є суперпозицією спектрів розчинників та домішок, що формують домішкові зони, розташовані вище рівня Фермі, або прилягають до нього.

8. З'ясовано відмінності у формуванні електронних спектрів сплавів з одним й тим же розчинником, але різними домішками. Зокрема, в сплавах Ni-Cr та Ni-Co домішкові зони внаслідок обмінної взаємодії розщеплені на дві підзони, а в інших сплавах, наприклад в Ni-Fe, це розщеплення незначне і тому в оптичних спектрах не проявляється.

9. Отримані результати можна використати при напівемпіричних методах розрахунку електронних енергетичних спектрів досліджених металів та сплавів.

Автори висловлюють щире подяку чл.-кор. НАН України В. Б. Молодкіну, проф. С. П. Репецькому, проф. Л. В. Поперенку та В. А. Татаренку за корисні дискусії.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин, *Електронная структура кристаллов* (Київ: Наук. думка: 1983).
2. В. В. Немошкаленко, Ю. Н. Кучеренко, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах* (Київ: Наук. думка: 1986).
3. А. А. Кацнельсон, В. С. Степанюк, О. В. Тарберович, А. Сас, *Электронная теория конденсированных сред* (Москва: Изд. МГУ: 1990).
4. В. Ф. Лось, С. П. Репецкий, *Методы теории неупорядоченных систем*.

- Электронные свойства сплавов* (Киев: Наук. думка: 1995).
5. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, А. Н. Яресько, *Металлофиз. и новейшие технол.*, **16**: № 3 (1994).
  6. А. П. Шпак, В. Л. Карбовский, А. В. Мележик, *Ближний порядок и особенности электронной структуры в аморфных металлических сплавах на основе 3d-металлов* (Киев: ИМФ НАНУ: 1994).
  7. А. П. Кальянов, В. С. Демиденко, *Электронная структура двойных разупорядоченных ферромагнитных сплавов на основе железа и никеля* (Москва: 1982) (Деп. в ВИНТИ № 1990).
  8. Н. Д. Кузьмичев, Г. П. Мотулевич, *ЖЭТФ*, **84**: № 6 (1983).
  9. М. М. Кириллова, *ЖЭТФ*, **61**: вып. 1 (1971).
  10. M. Shiga and J. P. Pells, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **2**, No. 10 (1969).
  11. M. P. Stoll and C. H. Jung, *J. Phys. (France)*, **39**: No. 4 (1978).
  12. J. C. Comfort and F. K. Urban, *Thin Solid Films*, **270**, No. 1–2 (1995).
  13. Л. В. Номерованная, М. М. Кириллова, А. А. Махнев, *ФММ*, **52**: вып. 6 (1981).
  14. N. V. Smith, *Phys. Rev. B*, **37**: No. 6 (1988).
  15. K. J. Duff and T. P. Das, *Phys. Rev. B*, **3**: No. 1 (1971).
  16. В. П. Широковский, М. М. Кириллова, Н. А. Шилкова, *ЖЭТФ*, **82**: № 3 (1982).
  17. W. E. Spicer and C. N. Berglund, *Phys. Rev.*, **136**: No. 4 (1964).
  18. D. Badayoko, A. Ziegler, and J. Callanay, *Phys. Rev. B*, **27**: No. 12 (1983).
  19. C. M. Singal and T. P. Das, *Phys. Rev. B*, **16**: No. 11 (1977).
  20. N. I. Kulikov and E. T. Kulatov, *J. Phys. F: Metal Physics*, **12**: No. 10 (1982).
  21. Д. Филлипс, *Оптические свойства твердых тел* (Москва: Мир: 1968).
  22. J. C. Parlebas, *Phys. status solidi B*, **117**: No. 1 (1983).
  23. Н. Я. Горбань, В. С. Стащук, А. В. Ширин, *Опт. и спектр.*, **35**: вып. 3 (1973).
  24. И. Р. Юхновский, Э. А. Гурский, *Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем* (Киев: Наук. думка: 1991).
  25. H. Hasegawa and J. Kanamori, *J. Phys. Soc. Japan*, **33**: No. 5 (1972).
  26. R. Gupta and S. Chatterjee, *J. Phys. F: Metal Physics*, **16**: No. 6 (1986).
  27. K. Ono, T. Shimada, Yu. Saiton, T. Sendohda et al., *Techn. Rept. J. SSP. A*, No. 3051 (1995).
  28. Г. Эренрейх, Л. Шварц, *Электронная структура сплавов* (Москва: Мир: 1979).
  29. В. С. Демиденко, А. П. Кальянов, *Изв. ВУЗов. Физика*, № 3 (1983).
  30. В. С. Стащук, *Вестн. Киевского ун-та. Физика*, № 30 (1989).
  31. Н. Я. Горбань, В. С. Стащук, *ЖПС*, **31**: вып. 6 (1979).
  32. В. С. Стащук, *УФЖ*, **45**: № 11 (2000).
  33. J. R. Anderson, D. A. Paraconstantopoulos, L. L. Boyer, and J. E. Schirber, *Phys. Rev. B*, **20**: No. 8 (1979).