
СПЕКТРОСКОПІЯ ДОМШКОВИХ СТАНІВ У СПЛАВАХ Cu–Mn

В.С. СТАЦУК, В.М. БОНДАР, О.П. ПОЛЯНСЬКА, Я.В. ФІЛПОВ

УДК 535-32 + 535-46
© 2011

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ, МСП 01601; e-mail: bondar270587@gmail.com)

Еліпсометричним методом при кімнатній температурі виміряно показники заломлення n та поглинання χ неупорядкованих сплавів Cu–Mn з концентраціями 2; 5; 10; 17,5; 25; 37,5 та 50 % марганцю в широкому спектральному діапазоні 0,23–2,8 мкм (0,44–5,39 еВ). На основі цих даних розраховано оптичну провідність σ , яка пов'язана з міжзонними переходами. В області внутрішньозонного поглинання визначено частоту зіткнень γ та концентрацію електронів провідності N . Встановлено, що в електронному спектрі міді при додаванні марганцю формується нова домшкова зона, розташована на відстані 2,2 еВ нижче від рівня Фермі, і яка розщеплюється внаслідок обмінної взаємодії на дві енергетичні підзони.

1. Вступ

Інтенсивне вивчення оптичних властивостей і на їх основі електронної структури сплавів благородних металів з перехідними почалося після виявлення магнітних локальних моментів у розбавлених сплавах міді з нікелем [1], що було поштовхом до теоретичних досліджень магнітної та електронної структури таких сплавів [2].

У більшості випадків при інтерпретації даних оптичних вимірювань застосовується теоретична модель Андерсена [1], яка лише якісно узгоджується з цими даними. Значного прогресу у вивченні електронної структури було досягнуто після побудови теоретичних методів, заснованих на багаторазовому розсіянні, також і в наближенні когерентного потенціалу [2]. Але ця теорія не завжди адекватно описує електронні властивості конкретних металевих сполук, а саме сплавів Cu з перехідними металами [3]. Проведені теоретичні розрахунки енергетичної зонної структури міді [4, 5] дозволяють ототожнювати експерименталь-

но спостережувані смуги поглинання з відповідними міжзонними переходами електронів.

Результати досліджень оптичних властивостей бінарних сплавів міді з феромагнітними металами (Fe, Co) та антиферомагнітним металом (Cr) в області міжзонного поглинання засвідчують [3], що спектр оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ не можна отримати шляхом додавання спектрів чистих компонент, бо в цих сплавах крім структур, які притаманні чистим металам, з'являються нові смуги. Тому особливий інтерес викликає дослідження оптичних властивостей і на їх основі електронної структури сплавів міді ще з одним феромагнетиком – марганцем.

2. Методика експерименту

Оптичні властивості сплавів Cu–Mn досліджено при кімнатній температурі на зразках, що отримані шляхом вакуумно-дугового плавлення чистих Cu та Mn, з відповідними вагами в атмосфері аргону шляхом багаторазового переплавлення. Для досягнення більшої однорідності зразки відпалювали в цій же атмосфері при температурі 900 °C протягом 24 год. Дзеркальні поверхні зразків готували шляхом механічного полірування із застосуванням алмазних паст із подальшим рекристалізаційним відпалом та електрополіруванням. За допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.0 проводили також рентгеноструктурний та фазовий аналіз зразків сплавів Cu–Mn.

Оптичні характеристики дзеркальних поверхонь сплавів Cu–Mn з концентраціями 2; 5; 10; 17,5; 25; 37,5 та 50% Mn, а також чистих Cu і Mn досліджували в спектральному інтервалі 0,23–2,8 мкм (0,44–5,39 еВ) за допомогою спектральної еліпсометрії, використовуючи метод Бітті [6]. Експериментально вимірю-

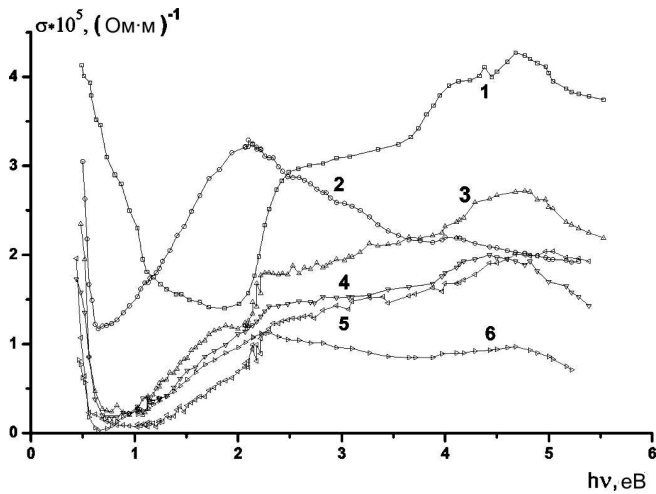


Рис. 1. Криві дисперсії міжзонної оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ чистих Cu (1) та Mn (2), а також сплавів Cu–Mn з вмістом 2 (3), 5 (4), 10 (5) та 17,5 % Mn (6). Криві 1 та 2 для чистих компонент піднято вгору на $1 \cdot 10^5$ (Ом·м) $^{-1}$

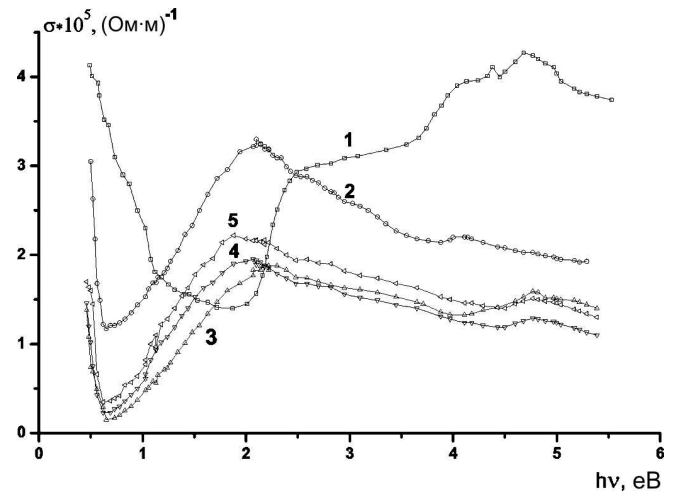


Рис. 2. Криві дисперсії міжзонної оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ чистих Cu (1) та Mn (2), а також сплавів Cu–Mn з вмістом 25 (3), 37,5 (4) та 50 (5) % Mn. Криві 1 та 2 для чистих компонент піднято вгору на $1 \cdot 10^5$ (Ом·м) $^{-1}$

вали еліпсометричні параметри Δ і ψ поблизу головного кута падіння при різних довжинах хвиль та на їх основі розраховували оптичні сталі n і χ . Похибки у визначенні показників заломлення n та поглинання χ суттєво залежали від області спектра, в якій проводилися вимірювання. Так, в ультрафіолетовій, видимій та ближній ІЧ-областях спектра вони не перевищували 1,5%, а в ІЧ-діапазоні спектра зростали до 3–4%. На основі оптичних сталей n і χ розраховували інші оптичні характеристики: діелектричну проникність ϵ , оптичну провідність σ та коефіцієнт відбиття R при нормальному падінні світла.

3. Результати та їх обговорення

Аналіз залежностей оптичних характеристик від енергії фотонів $h\nu$ у досліджуваному спектральному інтервалі $h\nu = 0,44 - 5,39$ eV дозволяє отримати інформацію про зміну електронної структури Cu при додаванні Mn. Особливий інтерес викликає дисперсія оптичної провідності $\sigma(h\nu)$, яка пропорційна міжзонній густині електронних станів $G(h\nu)$ [6, 7].

Експериментальні криві залежностей $\sigma(h\nu)$ досліджуваних сплавів, а також чистих Cu та Mn наведено на рис. 1, 2. Доцільно, перш за все, коротко зупинитися на характерних особливостях оптичних спектрів $\sigma(h\nu)$ чистих Cu та Mn, а потім проаналізувати оптичні спектри сплавів Cu–Mn. В області енергій $h\nu < 1,5$ eV оптична провідність Cu монотонно зростає зі зменшенням енергії $h\nu$ – це є свідченням того, що основний внесок у σ в цій області зумов-

лений внутрішньозонними переходами електронів у межах кожної зони в області розмиття рівня Фермі E_F . Найбільш характерними із аномалій міді є різкий край міжзонного поглинання при $h\nu = 2,1-2,3$ eV з центром при 2,2 eV та інтенсивна смуга поглинання з максимумом поблизу 4,72 eV, а також незначні деталі спектра в інтервалі 3,5–4,4 eV [1]. Крива міжзонного поглинання марганцю, у свою чергу, характеризується широким максимумом при 2,2 eV.

Основну увагу приділимо аналізу дисперсійних залежностей оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ досліджуваних сплавів Cu–Mn (див. рис. 1, 2).

Отож, дисперсійні залежності оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ чистих Cu та Mn описуються порівняно плавними кривими з певними аномаліями. Як видно з рис. 1, додавання малих концентрацій марганцю до міді не вносить суттєвих змін у загальну форму енергетичного спектра міді. Характерні особливості спектра Cu, зокрема короткохвильовий максимум при 4,72 eV та різкий край при 2,1–2,3 eV, суттєво проявляються в усіх досліджених сплавах Cu–Mn, як і в сплавах Cu–Co [5]. Виявлено, що максимум при 4,72 eV спостерігається в усіх сплавах, крім Cu–50%Mn, майже не зміщуючись вздовж шкали енергії $h\nu$. При цьому різкий край поглинання при 2,2 eV проявляється лише у зразках з концентрацією марганцю до 17,5 %.

Водночас в інфрачервоній області спектра $h\nu = 0,8-1,8$ eV виявлено, що при додаванні до Cu лише 2 % Mn внесок “вільних” електронів у загальне поглинання світла різко зменшується, і при великих концентраціях Mn повністю домінують

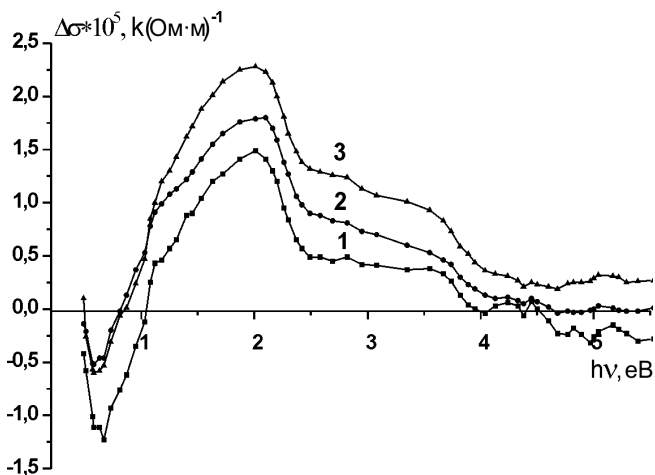


Рис. 3. Дисперсія залишкової оптичної провідності сплавів $\Delta\sigma(h\nu)$ CuMn з вмістом 5 (1), 17,5 (2), та 50% (3) Mn

міжзонні переходи електронів. Це пов'язано з різким збільшенням частот релаксації електронів у сплавах порівняно з чистими компонентами.

Виявлено, що додавання Mn до Cu при концентраціях Mn, більших за 10 %, викликає надзвичайно сильний ефект – появу на кривих $\sigma(h\nu)$ у найближчій ГЧ-області спектра інтенсивної смуги поглинання з максимумом, розташованим в інтервалі $h\nu = 1,9\text{--}2,1$ еВ. Із рис. 1, 2 видно, що саме в цьому діапазоні розміщується мінімум на кривій $\sigma(h\nu)$ Cu, тоді як максимум поглинання Mn, згідно з нашими експериментальними даними, розташований поблизу 2,2 еВ. Отже, вказана смуга не пов'язана з чистими Cu та Mn, а тому найбільш імовірно пов'язана з резонансними станами, які виникають в електронному спектрі Cu при додаванні Mn.

Слід відзначити, що інтенсивність цієї домішкової зони монотонно зростає при збільшенні концентрації Mn і досягає $205 \text{ k(Om}\cdot\text{m)}^{-1}$ для зразка Cu-50% Mn. При цьому положення максимуму зміщується приблизно від 2,1 еВ для зразка Cu-17,5% Mn в низькоенергетичну область спектра до 1,9 еВ для Cu-50% Mn (див. рис. 2).

Безумовно, утворення додаткової смуги у сплавах спричинене змінами в електронних спектрах Cu-Mn. Ці зміни пов'язані з перебудовою енергетичного спектра Cu і виникненням, як зазначалося, резонансних домішкових станів [7].

Наведені факти свідчать про те, що оптичні спектри досліджуваних сплавів не можна отримати шляхом простої суперпозиції спектрів $\sigma(h\nu)$ чистих Mn та Cu відповідно з кількісним співвідношенням цих фаз. Щоб упевнитися в цьому та з метою встанов-

лення природи спектрів поглинання сплавів Cu-Mn, проведено чисельне моделювання їх оптичних властивостей. Для цього обчислено і проаналізовано криві дисперсії залишкової оптичної провідності $\Delta\sigma(h\nu)$, яка являє собою різницю між експериментальними $\sigma(h\nu)$ та розрахованими $\sigma_{\text{Cu}}(h\nu)$ значеннями оптичної провідності досліджуваних сплавів $\Delta\sigma(h\nu) = \sigma(h\nu) - (1 - c)\sigma_{\text{Cu}}(h\nu) + c\sigma_{\text{Mn}}(h\nu)$ (c – концентрація Mn), які для сплавів Cu-Mn з вмістом 5, 17,5 та 50% наведено на рис. 3.

Видно, що для досліджуваних сплавів величина залишкової оптичної провідності $\Delta\sigma(h\nu)$ залежить від енергії $h\nu$ і при збільшенні концентрації Mn різко зростає, в ультрафіолетовій області спектра для сплавів із вмістом Mn до 17,5% від'ємна, що свідчить про те, що розчинність марганцю у сплавах з малим вмістом Mn менша, ніж для сплавів з вмістом 37,5 та 50%. На рис. 3 чітко проявляється нова смуга поглинання з максимумом при 2 еВ. Із проведених розрахунків спектрів $\Delta\sigma(h\nu)$ сплавів Cu-Mn випливає, по-перше, що при малих концентраціях Mn (до 5%) він майже повністю розчиняється у Cu, по-друге, розчинність зростає при збільшенні концентрації Mn, і по-третє, в електронному спектрі твердих розчинів Cu-Mn утворюється домішкова d -зона, яка пов'язана з Mn.

З метою створення моделі енергетичної структури сплавів Cu-Mn проведено детальне дослідження електронних характеристик сплавів Cu-Mn в ГЧ-області спектра ($\lambda > 2$ мкм). У цьому діапазоні оптичні властивості сплавів, як зазначалося, визначаються в основному внутрішньозонними переходами електронів провідності. Застосувавши метод послідовних наближень, визначено частоту зіткнень γ та концентрацію електронів N для сплавів Cu-Mn за методикою, описаною в [1].

При цьому не враховувався внесок міжзонних переходів \vec{P} в діелектричну проникність ε_1 , оскільки в досліджуваній області спектра він становить не більше 0,3% від значень ε_1 . Розраховані значення величини γ сплавів Cu-Mn для різних довжин хвиль λ наведено у вигляді графіків $\gamma(\omega^2)$ на рис. 4. Як видно з рисунка, частота зіткнень γ залежить від квадрата циклічної частоти ω^2 , причому залежність $\gamma(\omega^2)$ в діапазоні $\lambda=1,1\text{--}2,8$ мкм добре описується лінійною функцією. Наприклад, для чистої міді $\gamma = 0,18 \cdot 10^{14} c^{-1} + 0,013 \cdot 10^{-14} \omega^2$. Цей факт свідчить про сильний вплив міжелектронної взаємодії на частоту релаксації γ , що узгоджується із даними теоретичних досліджень [4].

Крім того, на основі отриманих даних для сплавів Cu-Mn розраховано концентрацію електронів N

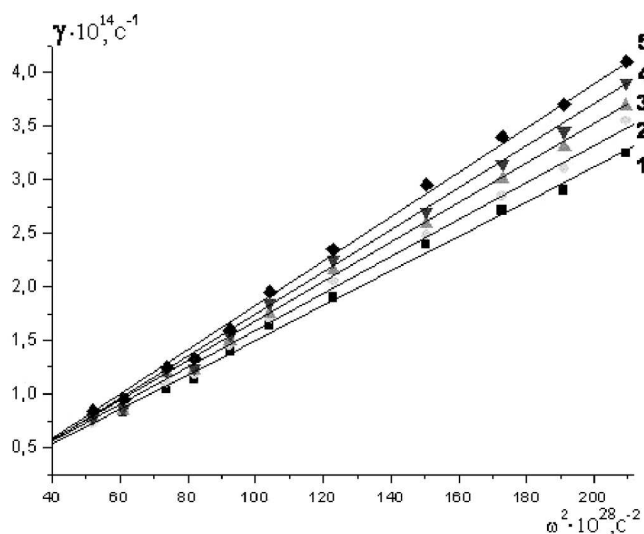


Рис. 4. Залежність розрахованих на основі експериментальних даних значень частоти зіткнень γ від квадрата циклічної частоти ω^2 для Cu (1) та зразків з вмістом Mn 5 (2), 10 (3), 17,5 (4) та 25% (5) відповідно

за методикою, описаною в [1]. Виявилось, що в інтервалі $\lambda = 1,1\text{--}2,8$ мкм величина N , на відміну від частоти зіткнень γ , практично не залежить від довжини хвилі λ (частоти ω) і середні значення N для чистої Cu та сплавів Cu–Mn наведено в таблиці. Зазначимо, що поправки до скін-ефекту β_1 і β_2 суттєво відрізняються одна від одної: $\beta_1 \sim 10^{-3}$, $\beta_2 = 0,07\text{--}0,71$. Тобто, скін-ефект у сплавах Cu–Mn є слабоаномальним і при обробці експериментальних результатів в ІЧ-області врахована поправка β_2 .

Слід зазначити, що при кімнатних температурах навіть в чистих зразках Cu і сплавах Cu–Mn з ідеальною структурою певну роль відіграють також електрон-фононі та електрон-домішкові зіткнення. Коректне розділення внесків електрон-електронних, електрон-фононних та електрон-домішкових зіткнень можливе після проведення температурних вимірювань оптичних сталих досліджених сплавів в широкому температурному інтервалі.

Середні значення концентрації електронів N для Cu та сплавів Cu–Mn

Зразок	$N, 10^{28}, \text{м}^{-3}$
Cu	4,24
Cu–5%Mn	4,32
Cu–10%Mn	4,41
Cu–17,5%Mn	4,53
Cu–25%Mn	4,59

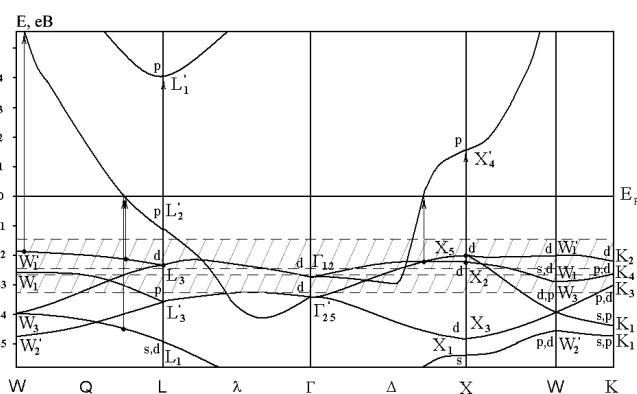


Рис. 5. Енергетичні зони Cu. Вертикальними лініями зі стрілками показано найбільш інтенсивні дозволені в дипольному наближенні переходи. Пунктирними лініями зі штриховкою позначено розщеплену внаслідок обмінної взаємодії домішкової зони сплаву Cu–25%Mn

Якщо взяти до уваги результати досліджень електронної структури чистої міді [8] та її оптичного спектра [3], то на основі отриманих даних можна запропонувати модель електронної структури твердих розчинів Cu–Mn. Згідно з [8] край поглинання в чистій міді при 2,1–2,2 eV пов'язаний з переходами електронів із вершин d -зон поблизу точки L_3 зони Бріллюена на вільні стани s – p -смуги L'_2 в околі рівня Фермі (РФ) E_F . На рис. 5 наведено, згідно з [4], енергетичну зонну структуру Cu, розраховану інтерполяційним методом. Вертикальними лініями зі стрілками показано дозволені в дипольному наближенні переходи між енергетичними зонами, які формують найбільш інтенсивні смуги поглинання у спектрі оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ чистої міді.

Виходячи із експериментальних даних дослідження оптичних властивостей сплавів Cu–Mn впливає, що енергетична щілина між вершиною d -зон Cu та рівнем Фермі при додаванні Mn залишається незмінною. Тобто положення d -зон відносно РФ E_F в електронному спектрі сплавів практично не змінюється. Вище краю поглинання спостерігається інтенсивне міжзонне поглинання, яке пов'язане із переходами у великому об'ємі зони Бріллюена із 2-ї, 3-ї та 4-ї зон у вільні стани 6-ї зони в напрямках L – W та Γ – X ЗБ [3] (відповідні переходи показано на рис. 5).

Якщо врахувати, що високоенергетичний максимум на кривій $\sigma(h\nu)$ Cu при 4,7 eV пов'язаний із переходами із 6-ї в 7-му смугу, в основному із d -станів L_1 на вільні рівні sp -смуги L'_2 [6] (відповідні переходи на рис. 6 показано вертикальною лінією зі стрілкою), тоді приходимо до висновку, що структура d -зон, розташованих на 4,0–4,95 eV нижче РФ, у сплавах не

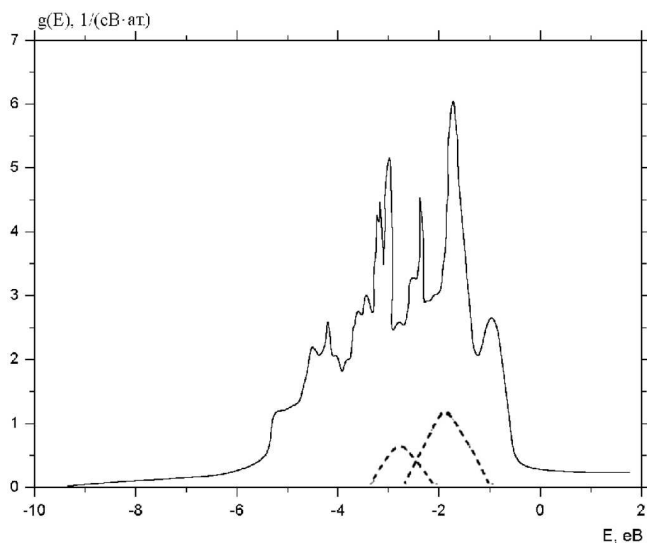


Рис. 6. Густина електронних станів $g(E)$ міді (суцільна лінія) та внесок від домішкової зони сплаву Cu–25% Mn (пунктирні лінії)

змінюється і подібна до d -зон Cu. Не викликає сумніву, що більш віддалені від РФ зони у сплавах Cu–Mn подібні до d -зон Cu. Отже, енергетичні зони у сплавах Cu–Mn зберігають характерні риси електронного спектра чистої міді.

Якщо допустити по аналогії зі сплавами Cu–Fe та Cu–Cr [7], що смуга поглинання з максимумом при 2 еВ в оптичних спектрах $\sigma(h\nu)$ сплавів пов'язана з переходами електронів із домішкової d -підзони у вільні електронні стани в околі РФ E_F , тоді, виходячи з отриманих даних, можна знайти відстань енергетичного центра домішкової зони від РФ $E_d - E_F$ та її півширину Δ . Згідно з експериментальними даними у твердих розчинах Cu–Mn величина $E_d - E_F$ становить 2,2 еВ і майже не залежить від концентрації Mn, а Δ трохи зростає при збільшенні вмісту Mn у розчині і становить 1,35 (Cu–2% Mn), 1,4 еВ (Cu–50% Mn). На основі визначених $E_d - E_F$ та Δ було розраховано густина електронних станів $g(E)$ сплавів Cu–Mn (рис. 6) в межах домішкової зони.

Для прикладу на рис. 6 наведено криву густини станів $g(E)$ Cu, а також внесок у густина станів від домішкової зони Cu–25%Mn. Виявлено, що нова домішкова зона має тонку структуру і розщеплюється на дві енергетичні підзони, що пов'язано з обмінною взаємодією. Максимум першої підзони розташований при 1,98–2,02 еВ, другої – при 2,8–2,9 еВ. Півширина вказаних енергетичних зон становить, відпо-

відно, 1,4 еВ та 0,75 еВ. Тому можна вважати, що повна густина станів $g(E)$, наприклад, сплаву Cu–25%Mn являє собою суму густин станів чистої міді з відповідною вагою (0,75) та домішкової d -зони Mn.

4. Висновки

Встановлено, що в електронному спектрі Cu при додаванні домішки антиферромагнітного металу Mn формується нова домішкова енергетична зона, яка розташована приблизно на 2,2 еВ нижче рівня Фермі E_F , яка розщеплюється на дві енергетичні підзони, що зумовлено обмінною взаємодією. Показано, що електронні спектри сплавів Cu–Mn є, в грубому наближенні, суперпозицією густин електронних станів $g(E)$ чистої міді з певною вагою, що дорівнює концентрації в сплаві та густини станів у межах домішкової зони.

Показано, що у формуванні оптичних властивостей сплавів Cu–Mn основну роль відіграють d -зони розчинника (Cu) та домішкової зони (Mn). Завдяки міжзонним переходам із d -зон розчинника в його sp -зони формуються основні смуги поглинання $\sigma(h\nu)$ у спектрах Cu–Mn. Додаткові смуги з'являються завдяки переходам електронів з домішкової зони на рівень Фермі E_F .

1. Л.В. Поперенко, В.С. Стащук, І.А. Шайкевич, В.А. Одарич, *Діагностика поверхні поляризованим світлом* (Київський університет, Київ, 2007).
2. С.П. Репецький, *Теорія твердого тіла. Невпорядковані середовища* (Наукова думка, Київ, 2008).
3. В.С. Стащук, Вісн. Київського ун-ту. Фізика **4**, 401 (1997).
4. D.P. Norton, D.K. Freenstra, G.W. Ownby, Appl. Phys. Lett. **79** (2001).
5. C. Cantoni, D.K. Christen, E.D. Specht, Supercond. Sci. Technol. **17** (2004).
6. Н. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications* (Atrium. Wiley, 2007).
7. В.С. Стащук, А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, Успехи физ. мет. **5** (2004).
8. А.К. Ahuja, S. Auluck, S.K. Joshi, Phys stat. sol. **2** (1983).

Одержано 20.08.10

СПЕКТРОСКОПІЯ ПРИМЕСНИХ СОСТОЯНИЙ
В СПЛАВАХ Cu–Mn*В.С. Стацук, В.Н. Бондарь, Е.П. Полянская, Я.В. Филипов*

Резюме

Эллипсометрическими методами при комнатной температуре измерены показатели преломления n и поглощения χ неупорядоченных сплавов Cu–Mn в спектральной области 0,23–2,8 мкм (0,44–5,39 эВ). На основе этих данных рассчитана оптическая проводимость, связанная с межзонными переходами. В области внутризонного поглощения определена частота столкновений γ и концентрация электронов проводимости N . Установлено, что в электронном спектре меди при добавлении марганца формируется новая примесная зона, которая размещена на расстоянии 2 эВ ниже уровня Ферми и расщепляется вследствие обменного взаимодействия на две энергетические подзоны.

SPECTROSCOPY OF IMPURITY STATES IN Cu–Mn ALLOYS

V.S. Stashchuk, V.M. Bondar, O.P. Polianska, Ya.V. Filipov

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics
(2, Academician Glushkov Ave., Kyiv 01601, Ukraine;
e-mail: bondar270587@gmail.com)

Summary

The indices of refraction n and absorption χ of disordered Cu–Mn alloys with manganese concentrations of 2, 5, 10, 17.5, 25, 37.5, and 50% are measured in the spectral range 0.23–2.8 μm (0.44–5.39 eV) at room temperature using the ellipsometric technique. Based on these data, the optical conductivity σ related to interband transitions is calculated. The collision frequency γ and the concentration of conduction electrons N are determined in the intraband absorption region. It is established that the addition of manganese results in the formation of a new impurity band in the copper electron spectrum which is located by 2.2 eV lower than the Fermi level and is split into two energy subbands due to the exchange interaction.