

Оптические свойства сплавов $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ с разной степенью локализации магнитных моментов

© Ю.В. Князев, Н.И. Коуров

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: knyazev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2011 г.)

Оптические свойства ферромагнитных сплавов $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0-1$) исследованы эллипсометрическим методом в спектральном интервале $0.22-15 \mu\text{m}$. Показано, что замещение алюминия марганцем приводит к существенным изменениям спектров оптической проводимости. Определены концентрационные зависимости плазменных и релаксационных частот электронов. Поведение оптических характеристик исследуемых сплавов при изменении x анализируется с учетом структуры энергетического спектра электронов и влияния перехода от зонного к спин-локализованному магнетизму.

Работа выполнена по плану РАН.

1. Введение

Известно (см., например, [1–3] и литературу в них), что сплавы $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ образуют непрерывный ряд твердых растворов, упорядоченных в гранцентрированной кубической решетке со структурой $L1_2$ (типа Cu_3Au). Все сплавы этой системы являются ферромагнетиками. В Ni_3Al наблюдается небольшой по величине спонтанный магнитный момент на атомах никеля и достаточно низкие значения температуры Кюри $T_C \geq 41.5 \text{ K}$, что обычно объясняется в зонной модели магнетизма [4–6]. Сплав Ni_3Mn в упорядоченном состоянии является сильным ферромагнетиком с точкой Кюри $T_C \sim 733 \text{ K}$ [7]. При описании его свойств, как правило, используется приближение магнитных моментов, хорошо локализованных на магнитоактивных атомах. Результаты исследований [1–3] показывают, что в сплавах $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ переход от зонного типа магнетика к спин-локализованному происходит в интервале $0 < x < 0.2$. Соответственно отношение эффективного момента к спонтанному (параметр Роудса–Вольфарта), характеризующий степень локализации магнитных моментов на атомах, изменяется от 15 до 1. В сплавах с $x \geq 0.2$ реализуется ситуация наибольшей локализации магнитных моментов на атомах Ni и Mn, несмотря на их отличие от целочисленных значений в единицах магнетонов Бора на атом.

Исследования [1–3] также показывают, что в области перехода от зонных к спин-локализованным ферромагнетикам происходят существенные изменения кинетических свойств сплавов. В окрестности критической концентрации $0.15 < x_c < 0.2$ — там, где заканчивается магнитный переход, сопровождающийся максимальной локализацией d -электронов на атомах никеля, — на концентрационных зависимостях термоэдс, магнитосопротивления, электросопротивления и эффекта Холла наблюдаются аномалии в виде излома, максимума или „скачка“. При этом происходит смена знаков отдельных

составляющих низкотемпературного электросопротивления и коэффициента нормального эффекта Холла. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о значительной перестройке электронной энергетической структуры $E(\mathbf{k})$ вблизи уровня Ферми E_F , сопровождающей переход от зонных к спин-локализованным ферромагнетикам в сплавах $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$. Естественно ожидать, что такие изменения структуры энергетических зон должны отражаться и на поведении спектральных характеристик данных сплавов. Соответственно исследование спектров оптического поглощения в широком интервале длин волн способно принести дополнительную информацию об особенностях электронных свойств и их модификации в зависимости от концентрации замещающего элемента. Цель настоящей работы — изучить влияние изменения состава сплавов $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ на оптические свойства как в частотном интервале межзонного поглощения, так и в низкотемпературной области спектра, где взаимодействие света с носителями заряда не носит квантового характера.

2. Эксперимент

Способ получения исследуемых образцов и их аттестация подробно описаны в работе [2]. Оптические свойства соединений изучались при комнатной температуре в области спектра $0.22-15 \mu\text{m}$ ($0.083-5.64 \text{ eV}$). Показатель преломления $n(\omega)$ и коэффициент поглощения $k(\omega)$ (ω — частота световой волны) измерены эллипсометрическим методом с вращающимся анализатором с одним и двумя (в инфракрасном диапазоне) отражениями от плоскости образца при углах падения света $70-80^\circ$ с погрешностью 2–3%. Во всем спектральном интервале выполняется соотношение $k > n$, что характерно для сред с металлической проводимостью. Зеркальные поверхности образцов были приготовлены механическим полированием на алмазных пастах различной дисперсности. Заключительная стадия полирования проводилась на

пасте с размером зерна менее $1 \mu m$. По значениям n и k рассчитана оптическая проводимость $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ — наиболее чувствительный спектральный параметр, характеризующий частотную зависимость и интенсивность оптического отклика среды.

3. Результаты и обсуждение

Спектры $\sigma(\omega)$ соединений $Ni_3Al_{1-x}Mn_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) представлены на рис. 1. В низкоэнергетическом интервале при $E \leq 0.5$ eV характер дисперсии всех кривых оптической проводимости $\sigma \sim \omega^{-2}$ типичен для внутризонного (друдевского) механизма возбуждения электронов полем электромагнитной волны. С ростом частоты света поведение $\sigma(\omega)$ качественно меняется — появляются два максимума A и B (соответственно в интервалах 1–2 и 4–5 eV), связанных с квантовым поглощением света. Вид частотной зависимости оптической проводимости в этом интервале определяется реальным строением энергетического спектра и вероятностями индуцируемых светом межзонных электронных переходов.

Обращает на себя внимание, что при определенном сходстве кривых оптической проводимости интенсивность и локализация наблюдаемых максимумов зависят

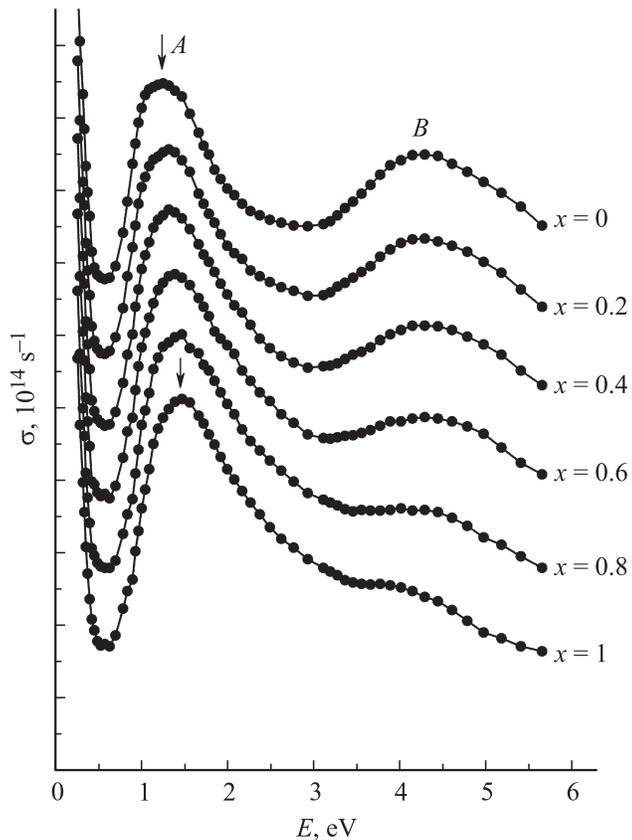


Рис. 1. Энергетические зависимости оптической проводимости сплавов $Ni_3Al_{1-x}Mn_x$ ($x = 0-1$). Кривые сдвинуты вверх по оси ординат относительно друг друга на 10 единиц.

от состава соединения. В спектре $\sigma(\omega)$ исходного бинарного сплава Ni_3Al (верхняя кривая) максимумы A и B расположены соответственно при 1.2 и 4.2 eV. По мере замещения алюминия атомами марганца первый пик A одновременно с небольшим ($\sim 10\%$) уменьшением интенсивности монотонно смещается в высокоэнергетическую сторону. В частотной зависимости оптической проводимости сплава Ni_3Mn данный максимум локализован уже при энергии 1.45 eV. Что касается максимума B , то при концентрационном переходе от Ni_3Al к Ni_3Mn с ростом x его интенсивность резко падает, а положение на энергетической шкале остается постоянным. В зависимости $\sigma(\omega)$ бинарного соединения Ni_3Mn данная особенность проявляется лишь в виде „наплыва“ на высокоэнергетическом склоне асимметричной полосы межзонного поглощения. В целом при замещении алюминия атомами марганца характер дисперсии оптической проводимости исследуемых сплавов в области квантовых переходов трансформируется таким образом, что ее спектральный вес смещается в низкоэнергетическую сторону.

Наблюдаемая модификация спектров оптического поглощения соединений $Ni_3Al_{1-x}Mn_x$ в процессе изменения x прямым образом связана с перестройкой электронной структуры. Отметим, что оптические свойства крайних составов исследуемых соединений Ni_3Al и Ni_3Mn в данном спектральном интервале изучались ранее [8–10] и получили удовлетворительное объяснение в рамках стандартных зонных вычислений, основанных на теории функционала плотности. Было показано [11–14], что в этих бинарных сплавах к образованию наблюдаемых всплесков оптического поглощения приводят соответственно интенсивные квантовые переходы из заполненных d -полос никеля в свободные полосы $s-p$ -типа атомов Al и $p-d$ -типа атомов Mn. Общей особенностью энергетических зависимостей полных плотностей электронных состояний $N(E)$ для этих бинарных соединений является то, что наиболее высокие значения $N(E)$, связанные преимущественно с $3d$ -состояниями атомов Ni, сосредоточены в заполненной части валентной зоны в диапазоне 0–5 eV ниже уровня Ферми, а свободные состояния атомов Al и Mn образуют неширокую (~ 1.5 eV) полосу с максимумами вблизи 1 eV выше E_F . При этом для соединения Ni_3Al форма зависимости $N(E)$ в заполненной части валентной зоны носит ярко выраженный двухпиковый характер [11,12], благодаря которому и сформировался соответствующий спектр оптической проводимости в области межзонного поглощения, состоящий также из двух максимумов. В свою очередь, структура спектра $\sigma(\omega)$ соединения Ni_3Mn с мощной полосой поглощения A и довольно слабой особенностью B обусловлена тем, что плотность $3d$ -электронных состояний Ni ниже E_F имеет колоколообразный вид с небольшим максимумом на низкоэнергетическом склоне [13,14].

Таким образом, наблюдаемые изменения спектрального профиля оптической проводимости тройных соединений $Ni_3Al_xMn_{1-x}$ в области квантового поглощения связаны, прежде всего, с трансформацией $N(E)$ в

заполненной части валентной зоны. В этом интервале энергий при замещении алюминия марганцем происходит постепенный переход от двухпиковой структуры дисперсионных спектров плотности электронных состояний к однопиковой. Отметим, что теоретические расчеты энергетических спектров этих соединений для промежуточных значений x к настоящему времени не проводились. Для бинарных соединений Ni_3Al и Ni_3Mn полученные нами зависимости $\sigma(\omega)$ в целом близки по дисперсии к расчетным значениям этой функции [9,14].

Рассмотрим оптические свойства исследуемых соединений в низкоэнергетической области, где спектральные параметры непосредственно связаны с кинетическими характеристиками электронов. В этом диапазоне длин волн были проведены как измерения на образцах с указанными выше значениями x , так и дополнительные измерения на сплавах с $x = 0.02, 0.07, 0.15$ и 0.5 . Для определения плазменных $\omega_p^2 = \omega^2(n^2 + k^2)^2/(k^2 - n^2)$ и релаксационных $\gamma = 2nk\omega/(k^2 - n^2)$ частот электронов проводимости был выбран длинноволновый интервал $9-15\mu m$, где влияние межзонных переходов на оптический отклик среды резко ослабевает и численные значения данных величин стабилизируются. Параметры ω_p^2 и γ для соединений $Ni_3Al_{1-x}Mn_x$ различных концентраций представлены соответственно на рис. 2 и 3. Здесь же приведены значения электросопротивления ρ_{opt} , определенного из статического предела оптической проводимости $\sigma(0) = \omega_p^2/4\pi\gamma$.

Как известно [15], величина ω_p^2 феноменологически в одноэлектронном приближении при произвольном законе дисперсии энергетических зон $E(\mathbf{k})$ пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми. Для системы $Ni_3Al_{1-x}Mn_x$ (рис. 2) изменение ω_p^2 с ростом значений x происходит немонотонно, хотя в целом наблюдается рост данного параметра. В области низких концентраций атомов Mn при $x < 0.2$ проявляется тенденция к слабому уменьшению ω_p^2 . При концентрациях марганца, соответствующих $x > 0.2$, зависимость $\omega_p^2(x)$ характеризуется существенным ростом ($\sim 25\%$). Моно-

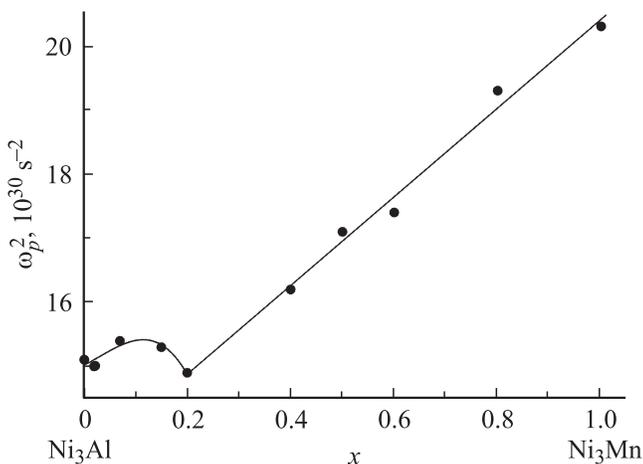


Рис. 2. Концентрационная зависимость квадрата плазменной частоты ω_p^2 электронов проводимости сплавов $Ni_3Al_{1-x}Mn_x$.

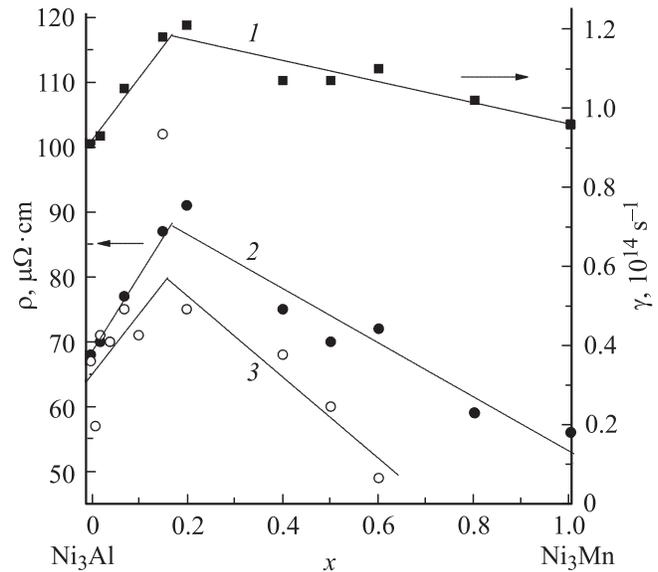


Рис. 3. Концентрационные зависимости частоты релаксации γ (1), статического электросопротивления ρ_{293} (3) и электросопротивления, рассчитанного из оптических данных ρ_{opt} (2).

тонное возрастание квадрата плазменной частоты в этом интервале изменения x является следствием одной из важных особенностей строения электронного спектра данных соединений — локализации уровня Ферми на резком высокоэнергетическом подъеме плотности электронных состояний [11–14]. В данном случае в процессе замещения атомов Al на Mn происходит такой вид трансформации $N(E)$, при котором край полосы, где расположен E_F , постепенно смещается в область более высоких энергий, приводя к росту $N(E_F)$. Характерно, что излом на графике $\omega_p^2(x)$ происходит вблизи критической концентрации x_c , соответствующей точке завершения магнитного перехода в данной системе сплавов. В целом, наблюдаемая тенденция увеличения численных значений плазменной частоты при переходе от Ni_3Al к Ni_3Mn коррелирует с результатами расчета и экспериментами по измерению коэффициента электронной теплоемкости данных соединений [4,13].

Частота релаксации $\gamma = 1/\tau$ (τ — время релаксации) аддитивно учитывает все виды рассеяния электронов при их возбуждении электромагнитным полем световой волны. На рис. 3 видно, что на кривой $\gamma(x)$ наблюдается излом вблизи значений $x \sim 0.2$. Такая же аномалия присутствует на графиках концентрационных зависимостей удельного статического электросопротивления, измеренного при комнатной температуре $\rho_{293}(x)$, и электросопротивления, рассчитанного из оптических данных $\rho_{opt}(x)$. Согласно [3], природа такого поведения $\rho_{293}(x)$ в интервале $x \leq 0.2$ при замене немагнитных атомов Al на магнитные атомы Mn в зонном ферромагнетике Ni_3Al связывается с ростом степени локализации спиновых флуктуаций на атомах Ni, что приводит к увеличению рассеяния электронов на магнитных неод-

нородностях. При дальнейшем увеличении концентрации марганца наблюдается постепенное уменьшение удельного сопротивления вследствие „замораживания“ локализованных спиновых флуктуаций и перестройки электронной структуры вблизи уровня Ферми.

4. Заключение

Особенности поведения оптических параметров системы сплавов $Ni_3Al_{1-x}Mn_x$ как в области квантовых переходов, так и в друдевском диапазоне частот свидетельствуют о значительной трансформации энергетического спектра вблизи уровня Ферми. Во-первых, наблюдаемая на опыте картина межзонного оптического поглощения, характеризующаяся изменениями в локализации и интенсивности максимумов, отражает особенности модификации заполненной части валентной $3d$ -зоны никеля, высокоэнергетический край которой выходит на E_F . Полученный результат свидетельствует о том, что структура плотностей $3d$ электронных состояний Ni в данных сплавах по мере замещения атомов Al на Mn эволюционирует от двух- к однопиковой. Этот вывод находится в согласии с результатами расчета электронного спектра для соединений крайних концентраций Ni_3Al и Ni_3Mn [11–14]. Во-вторых, характер зависимости $\omega_p^2(x)$, определяемой из эксперимента в низкоэнергетическом диапазоне частот, указывает на существенные изменения величины плотности состояний на E_F с ростом числа атомов марганца. Существование аномалий при $x \leq 0.2$ в концентрационных зависимостях частоты релаксации, статического и „оптического“ сопротивления связывается с рассеянием электронов на магнитных неоднородностях.

Список литературы

- [1] A.V. Korolev, N.I. Kourov, S.Z. Nazarova, Yu.A. Dorofeev, N.V. Volkova, E.V. Belozarov. *Solid State Phenom.* **168–169**, 149 (2011).
- [2] И.И. Коуров, С.З. Назарова, А.В. Королев, Ю.А. Дорофеев, Н.В. Волкова, Е.Б. Белозеров. *ФММ* **110**, 3 (2010).
- [3] И.И. Коуров, А.В. Королев. *ЖЭТФ* **140**, 2, в печати (2011).
- [4] S.K. Dhar, K.A. Gschneidner, L.L. Miller, D.C. Johnston. *Phys. Rev. B* **40**, 11488 (1989).
- [5] S.N. Kaul, S. Anita. *J. Phys.: Cond. Matter.* **16**, 8695 (2004).
- [6] R.P. Smith. *J. Phys.: Cond. Matter.* **21**, 1 (2009).
- [7] N. Thompson. *Proc. Phys. Soc.* **52**, 217 (1940).
- [8] M.A. Khan, A. Kashyap, A.K. Solanki, T. Nautiyal, S. Auluck. *Phys. Rev. B.* **48**, 16 974 (1993).
- [9] J.Y. Rhee, B.N. Harmon, D.W. Lynch. *Phys. Rev. B* **55**, 4124 (1997).
- [10] И.И. Сасовская, Ю.В. Князев. *ФММ* **53**, 285 (1982).
- [11] B.I. Min, A.J. Freeman, H.J.F. Jansen. *Phys. Rev. B* **37**, 6757 (1988).
- [12] D. Iotova, N. Kioussis, S.P. Lim. *Phys. Rev. B* **54**, 14 413 (1996).
- [13] T. Nautiyal, S. Auluck. *Phys. Rev. B* **47**, 12 921 (1993).
- [14] S.E. Kulkova, D.V. Valujsky, J.S. Kim, G. Lee, Y.M. Koo. *Physica B* **322**, 236 (2002).
- [15] М.И. Каганов, В.В. Слезов. *ЖЭТФ* **32**, 1496 (1957).