

09,01

Оптические свойства и электронная структура сплавов $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 1.0$)

© Е.И. Шредер¹, А.В. Лукьянов^{1,2}, В.В. Марченков^{1,2}

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: shreder@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 июня 2015 г.)

Представлены результаты исследования оптических свойств и расчетов плотности состояний $N(E)$ сплавов Гейслера $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 1.0$). Обнаружены существенные изменения зонного спектра, особенно в окрестности уровня Ферми, при концентрационном переходе от Co_2FeAl к Co_2CrAl . Эти изменения сопровождаются существенными изменениями оптических свойств. Оптические свойства Co_2FeAl типичны для металлов. Аномальное поведение оптических свойств сплавов с $x = 0, 0.4, 0.6$ определяется электронными состояниями на уровне Ферми.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (грант № 15-02-06686), программы фундаментальных научных исследований УрО РАН (проект № 15-17-2-12) и научной школы НШ-1540.2014.2.

1. Введение

В связи с развитием спиновой электроники широко ведется поиск материалов с высокой степенью спиновой поляризации носителей заряда. Согласно зонным расчетам, к таким материалам можно отнести полуметаллические ферромагнетики (ПМФ) [1]: уровень Ферми для одной из проекций спина находится в энергетической щели. Теоретическими методами существование ПМФ обнаружено в ряде сплавов Гейслера — интерметаллических соединений с химической формулой X_2MeZ . Здесь X и Me — благородные или переходные металлы, Z — элементы III–V групп. В настоящее время сплавы Гейслера — полуметаллические ферромагнетики — рассматриваются в качестве материалов для создания устройств спиновой электроники [2].

Согласно зонным расчетам, сплав Co_2CrAl является ПМФ с магнитным моментом на формульную единицу $\sim 3 \mu_B$ [3]. Однако экспериментальные данные разных авторов дают значение магнитного момента 1.5–1.6 μ_B вне зависимости от атомного порядка [4–9]. Сплав Co_2FeAl имеет магнитный момент 5 μ_B [10]. Целочисленное значение экспериментально полученного магнитного момента, по мнению авторов, подтверждает формирование в нем зонной структуры ПМФ.

Широко исследуются как теоретически, так и экспериментально четырехкомпонентные сплавы $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) [10–15]. Теоретически исследовано влияние порядка на электронную структуру и степень спиновой поляризации [11]. Показано, что общий вид кривых плотности состояний сохраняется, но пики становятся более сглаженными. В сплаве с $x = 0.4$ экспериментально была выявлена степень спиновой поляризации 81% [10]. В нем сочетаются формирование упорядоченной струк-

туры $L2_1$ и все еще высокая степень спиновой поляризации.

В настоящей работе исследуются оптические свойства сплавов $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 1.0$) с тем, чтобы проследить за их изменением и связать его с перестройкой электронной структуры. Основное внимание уделено изучению частотной зависимости диэлектрической проницаемости сплавов в спектральной области длин волн $\lambda = 0.3\text{--}13 \mu\text{m}$ эллипсометрическим методом.

2. Методика эксперимента

Образцы для оптических измерений выплавлены в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Рентгенографические данные, полученные в CrK_α -излучении на дифрактометре ДРОН-6, подтвердили формирование $L2_1$ -структуры в сплавах. Значения параметров кристаллической решетки сплавов Co_2FeAl и Co_2CrAl близки к опубликованным ранее [5]. Для сплавов $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$ и $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ параметры решетки составляют $a = 5.740$ и 5.737 \AA соответственно. Зеркальные поверхности для оптических исследований были получены шлифованием образцов на микропорошках карбида бора разной дисперсности и полированием на окиси хрома. Измерения показателей преломления n и поглощения k выполнены эллипсометрическим методом Битти при комнатной температуре на воздухе. Точность измерений составляла 2–5% в видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра. Значения оптических постоянных n и k использованы для вычисления действительной $\varepsilon_1(\omega)$ части диэлектрической проницаемости и оптической проводимости $\sigma(\omega)$ (ω — циклическая частота световой волны). Для обсуждения результатов

эксперимента была вычислена электронная структура сплавов. Расчеты выполнены в рамках приближения локальной электронной спиновой плотности, реализованного в пакете программ TB-LMTO-ASA [16]. Базис линейризованных muffin-tin орбиталей, используемый в данном пакете совместно с приближением атомных сфер, включал $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -состояния переходных металлов и $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -состояния алюминия. Интегрирование в обратном пространстве осуществлялось по 196 неприводимым k -точкам сетки с их полным числом $12 \times 12 \times 12 = 1728$. Для сплавов $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$ и $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ первоначально были проведены расчеты для сверхъячейки, содержащей четыре формульные единицы соединения, с одинаковой концентрацией хрома и железа. Далее для самосогласованных полных и парциальных плотностей состояний их емкости были пропорционально изменены для моделирования точного соотношения содержания хрома и железа.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Внутризонное поглощение. Оптические свойства сплавов Co_2CrAl и Co_2FeAl были исследованы в работе [17], где было показано, что имеется принципиальное различие частотной дисперсии оптических свойств этих сплавов. На рис. 1 приведен график дисперсии действительной части диэлектрической проницаемости ϵ_1 исследованных сплавов. В ИК-области спектра для всех сплавов наблюдается монотонный рост $|\epsilon_1|$ с увеличением длины волны падающего света. Это указывает на то, что в данной области основную роль в формировании оптических свойств играет механизм внутризонного ускорения электронов полем световой волны [18]. Его вклад определяется параметрами электронов проводимости (плазменной частотой Ω и частотой релаксации γ) и уменьшается пропорционально квадрату частоты падающего света ω^2 . Отметим, что для

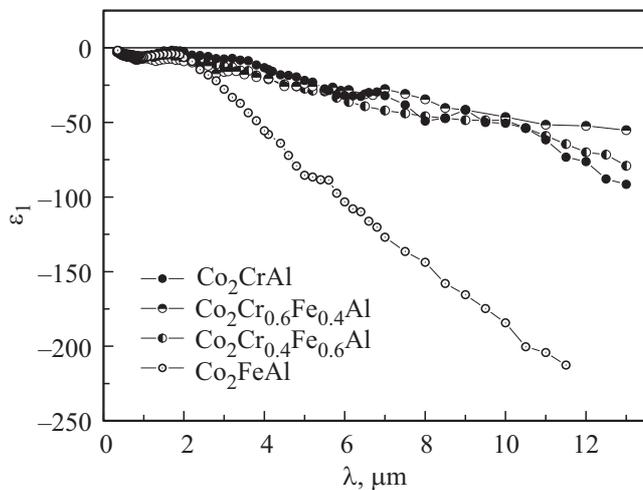


Рис. 1. Дисперсия действительной части $\epsilon_1(\omega)$ диэлектрической проницаемости сплавов.

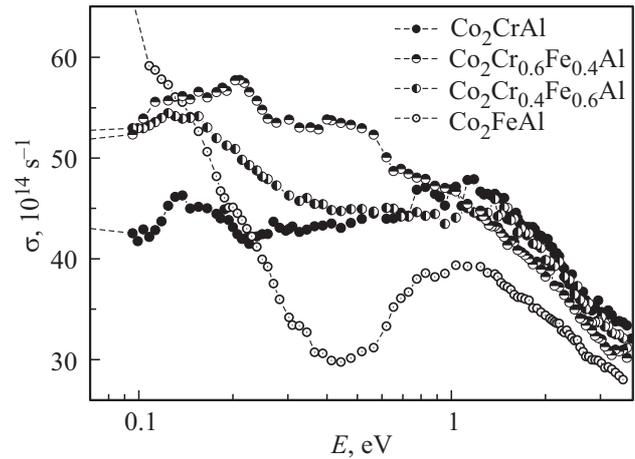


Рис. 2. Дисперсия оптической проводимости $\sigma(\omega)$ сплавов.

сплавов Co_2CrAl и $\text{Co}_2\text{Cr-FeAl}$ кривые ϵ_1 практически совпадают.

Рост $|\epsilon_1|$ в сплаве Co_2FeAl происходит значительно быстрее, чем в остальных. Отрицательные значения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ_1 , характеризующей „металличность“ вещества, указывают на наличие свободных носителей в каждом сплаве, но в существенно различной концентрации. Оценка квадрата плазменной частоты Ω^2 электронов проводимости на основе анализа зависимости $1/\epsilon_1 = f(\omega^2)$ дала значения $15 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ для Co_2FeAl , $1.8 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-2}$ для Co_2CrAl и $\text{Co}_2\text{Cr-FeAl}$. Квадрат плазменной частоты связан с плотностью состояний на уровне Ферми и пропорционален потоку скорости электронов через поверхность Ферми

$$\Omega_s^2 = \frac{e^2}{3\pi^2\hbar} \int v_s dS_F,$$

где dS_F — элемент поверхности Ферми, e — заряд свободного электрона [18]. Из соотношения $N_{\text{eff}} = \Omega^2 m / 4\pi e^2$ (m — масса свободного электрона) получаем оценку эффективной концентрации носителей заряда $N_{\text{eff}} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ для Co_2FeAl — значение, характерное для интерметаллических соединений. Для Co_2CrAl и $\text{Co}_2\text{Cr-FeAl}$ $N_{\text{eff}} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, что на один–два порядка меньше, чем для нормальных металлов.

3.2. Межзонное поглощение. В видимой и ультрафиолетовой областях доминирует квантовое поглощение света с перебросом электронов из нижних энергетических состояний в свободные верхние — межзонное поглощение, дающее информацию об электронном энергетическом спектре. Комплексная диэлектрическая проницаемость представляет собой сумму вкладов от внутризонного и межзонного (квантового) механизмов поглощения, которые могут сосуществовать в некоторой области энергий.

На рис. 2 приведены кривые оптической проводимости $\sigma(\omega)$ исследованных сплавов в области энергий фотона $E = 0.1-4.0 \text{ eV}$. Как известно, в пределе $\omega \rightarrow 0$

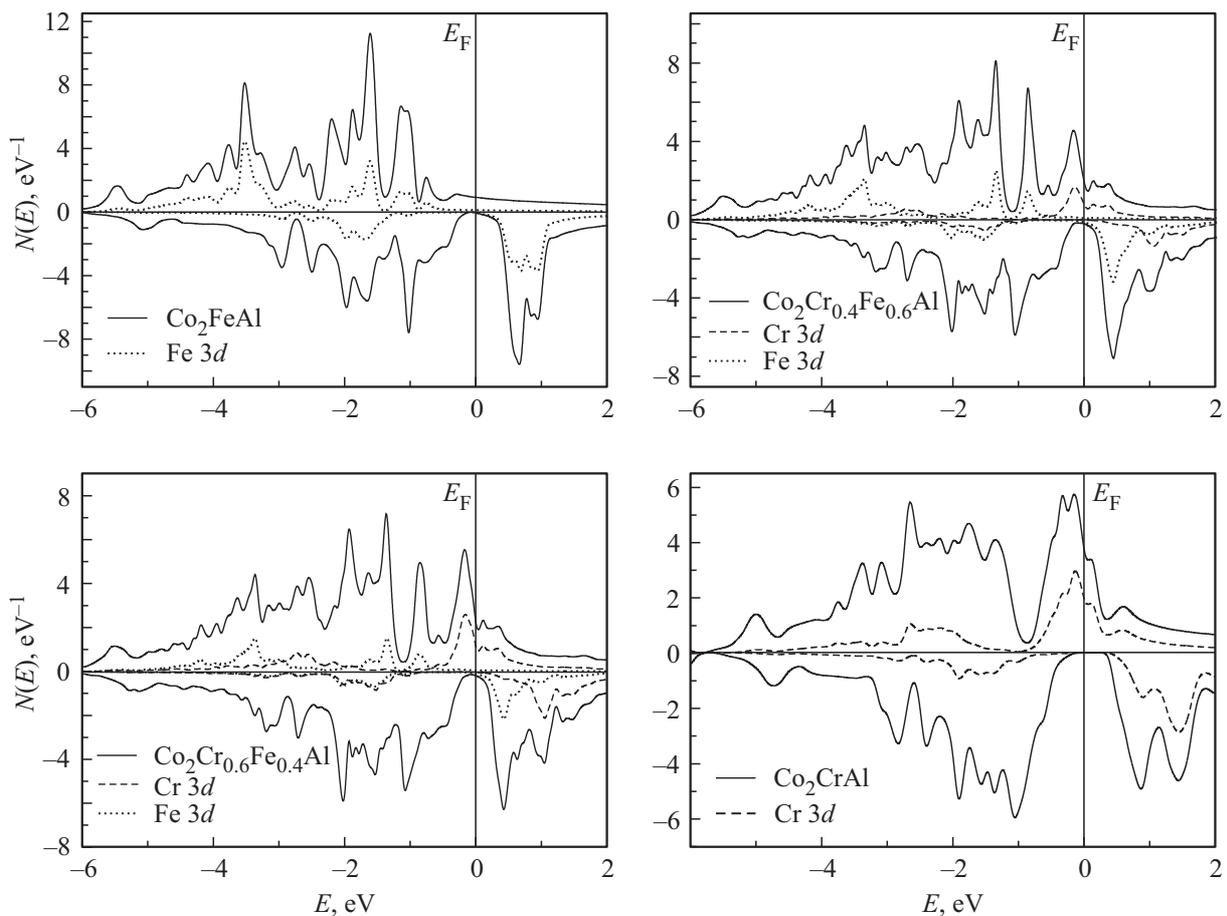


Рис. 3. Кривые плотности состояний $N(E)$ сплавов.

оптическая проводимость приближается к значениям статической [18]. Если на оси ординат отметить значения статической проводимости при комнатной температуре, то можно видеть, что экспериментальные кривые $\sigma(\omega)$ действительно стремятся к этим значениям (штриховые линии на рис. 2).

Из рисунка видно, что кривые оптической проводимости исследованных сплавов по характеру частотной зависимости делятся на две группы. Для Co_2FeAl наблюдается рост поглощения (древеский подъем) при энергиях $E < 0.5$ eV. В пределе $\omega \rightarrow 0$ оптическая проводимость приближается к статической $\sigma_{\text{st}} = 176 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. На фоне древеского подъема можно заметить вклад от межзонных переходов в области 0.1–0.4 eV. На кривой имеется минимум при энергии 0.44 eV; основная полоса поглощения невысокая, имеет широкий максимум вблизи 1 eV. Незначительная разница в уровне поглощения в точках минимума и максимума на кривой указывает на отсутствие резкой границы между областями внутрizonного и межзонного поглощения.

Принципиально другой характер частотной зависимости оптической проводимости имеет сплав Co_2CrAl . Основной особенностью оптического спектра является высокий уровень межзонного поглощения вплоть до длинноволновой границы исследованного интервала. На-

личие пиков в ИК-области свидетельствует о формировании низкоэнергетических щелей в зонном спектре сплавов. Пики межзонного поглощения наблюдаются во всем исследованном спектральном диапазоне. Статическая проводимость сплава при комнатной температуре $47 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

При концентрационном переходе от Co_2FeAl к Co_2CrAl через промежуточные составы $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$ и $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ наблюдается трансформация оптического спектра, особенно в ИК-области. Наблюдается увеличение поглощения и появление новых пиков на кривой оптической проводимости на участке спектра 0.1–0.3 eV. Поскольку вклад в оптическую проводимость от внутрizonного поглощения для трех сплавов близок, эти изменения следует связать с перестройкой зонного спектра и изменением условий для межзонных переходов. Для $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ также отсутствует участок древеского подъема. Статическая проводимость при комнатной температуре для этих сплавов остается такой же низкой, как и для Co_2CrAl (в пределах $(48\text{--}51) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$). Очевидно, что в исследованной области нет возможности выйти на древеский подъем.

3.3. Электронная структура и обсуждение результатов. Заселенность подзон со спинами по

направлению намагниченности (\uparrow) и против (\downarrow) сильно различается, что хорошо демонстрируют кривые $N(E)$ (рис. 3). Общая картина плотности состояний $N(E)$ в системе зон со спинами \downarrow практически одинакова для всех четырех сплавов. Области высокой плотности d -состояний Co, Cr и Fe разделены глубоким минимумом шириной 0.3–0.7 eV, в который попадает уровень Ферми. Значительные изменения происходят в системе зон со спинами \uparrow наблюдается смещение кривой $N(E)$ относительно уровня Ферми.

Co_2FeAl . Результаты наших расчетов согласуются с литературными данными [9–13]. В системе зон со спинами \uparrow d -состояния Co и Fe формируют общую d -зону, практически заполненную. В системе зон со спинами \downarrow области высокой плотности d -состояний Co и Fe разделены глубоким минимумом, в который попадает уровень Ферми. Большая часть занятых d -состояний Co в обеих спиновых подзонах лежит на 1–1.4 eV глубже d -состояний Fe. Плотность состояний p -электронов низкая и распределена равномерно по всей области энергий. Исходя из данных о распределении $N(E)$, можно заключить следующее. Переходы $(p, d)_{\text{Co, Fe, Al}} \rightarrow (d, p)_{\text{Co, Fe, Al}}$ в зоне со спинами \uparrow вносят незначительный вклад в оптическую проводимость из-за ограниченного фазового объема для электронных возбуждений. Основной вклад в результирующую кривую $\sigma(\omega)$ вносят переходы электронов в другой спиновой подсистеме. Межзонные переходы в зоне со спинами \downarrow ожидаются при энергиях, больших ширины области низкой плотности состояний. Невысокий уровень поглощения в максимуме кривой $\sigma(\omega)$ подтверждает положение о том, что межзонные переходы идут преимущественно в одной спиновой подзоне.

$\text{Co}_2\text{Cr}-\text{FeAl}$, Co_2CrAl . При замещении части атомов железа атомами хрома на уровень Ферми в системе зон со спинами \uparrow выходят d -состояния Cr, формируя пик плотности состояний. Исходя из такой картины плотности состояний, можно заключить, что оптический спектр межзонного поглощения формируется следующим образом. В системе зон со спинами против направления намагниченности вклад от межзонных переходов ожидается при энергиях $E > 0.5$ eV, больших ширины энергетической щели, для всех исследованных сплавов. Однако на кривых оптической проводимости нельзя выделить особенности, которые можно связать с началом таких переходов. В системе зон со спинами по направлению намагниченности межзонные переходы могут начинаться практически с нулевой энергии. Результатом является высокий уровень межзонного поглощения в ИК-области. Количественное изменение интенсивности межзонного поглощения в сплавах $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$, Co_2CrAl может быть связано с изменением степени гибридизации p - и d -состояний атомов Co, Cr(Fe), Al. В видимой и ультрафиолетовой областях энергий вклад в поглощение вносят переходы между гибридизованными состояниями $(p, d)_{\text{Co, Cr(Fe), Al}} \rightarrow (d, p)_{\text{Co, Cr(Fe), Al}}$ в обеих спиновых подсистемах.

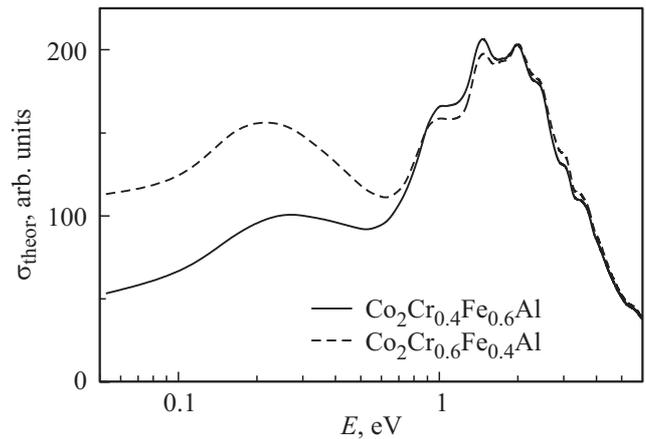


Рис. 4. Расчетные кривые оптической проводимости $\sigma_{\text{theor}}(\omega)$ сплавов.

На рис. 4 для двух составов приведены расчетные кривые межзонной части оптической проводимости, полученные методом Берглунда–Спайсера [19] на основе сверток полных плотностей электронных состояний ниже и выше энергии Ферми. При увеличении содержания хрома вклад от межзонного поглощения в ИК-области спектра действительно растет. Отметим качественное согласие теоретических и экспериментальных результатов.

Обсудим причины принципиально разного поведения оптических характеристик сплавов, опираясь на результаты зонных расчетов. В системе зон со спинами против направления намагниченности зонные расчеты показали наличие области низкой или нулевой плотности состояний на уровне Ферми для всех исследованных сплавов. Это означает, что вклад в оптическую проводимость в ИК-области от этой группы электронов будет слабым. На это указывают и низкие $((40-50) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1})$ значения оптической проводимости в области основной полосы поглощения. Принципиальное различие зонных спектров сплавов отмечено в системе зон со спинами по направлению намагниченности. Как известно, для кубических кристаллов зонная скорость электрона v_s по полосе s связана с электронными состояниями E_s соотношением

$$v_s = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{\partial E_s}{\partial \mathbf{k}} \right|,$$

где (\mathbf{k}) — волновой вектор [18]. Для сплавов Co_2CrAl , $\text{Co}_2\text{Cr}-\text{FeAl}$ уровень Ферми расположен на пике, образованном d -состояниями Co и Cr(Fe). Это обуславливает низкие зонные скорости электронов и, как следствие, низкие значения квадрата плазменной частоты

$$\Omega_s^2 = \frac{e^2}{3\pi^2 \hbar} \int v_s dS_F$$

и эффективной концентрации носителей заряда N_{eff} . Это проявляется в отсутствии вклада от внутризонных переходов в оптическую проводимость и в низких значениях статической проводимости. Для сплава Co_2FeAl

на уровень Ферми выходят $s-p$ -состояния, зонные скорости электронов значительно выше. Это проявляется в наличии внутризонного поглощения и высоком значении статической проводимости.

4. Заключение

Сплав Co_2FeAl демонстрирует поведение оптических свойств, типичное для металлов: наличие участка друдевского поглощения на кривой $\sigma(\omega)$ в ИК-области спектра и основная полоса поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. В сплавах $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$, Co_2CrAl поведение оптических свойств является аномальным: отсутствует участок друдевского подъема на кривой $\sigma(\omega)$ в ИК-области спектра. Разное поведение оптических свойств подтверждает существенно различный характер электронных состояний, особенно вблизи уровня Ферми, в системе зон со спинами по направлению намагниченности. Положение уровня Ферми в области высокой плотности d -состояний для $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$, Co_2CrAl обуславливает высокий уровень межзонного поглощения в ИК-области, низкие значения эффективной концентрации носителей тока и слабое внутризонное поглощение. Напротив, в сплаве Co_2FeAl на уровень Ферми выходят $s-p$ -состояния, что обуславливает высокий уровень внутризонного поглощения, высокие значения статической проводимости и слабый вклад от межзонного поглощения в ИК-области.

При проведении расчетов электронной структуры использован суперкомпьютер „Уран“ Института математики и механики УрО РАН. Структурная аттестация исследованных сплавов проводилась в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН и НОЦ „Нанотех“ УрФУ.

Список литературы

- [1] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024 (1983).
- [2] Optical properties of advanced materials / Eds Y. Aoyagi, K. Kajikawa. Springer Ser. Mater. Sci. V. 168. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2013). 191 p.
- [3] I. Galanakis, P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B* **66**, 174 429 (2002).
- [4] Y.V. Kudryavtsev, V.N. Uvarov, V.A. Oksenenko, Y.P. Lee, J.B. Kim, Y.H. Hyun, K.W. Kim, J.Y. Rhee, J. Dubowik. *Phys. Rev. B* **77**, 195 104 (2008).
- [5] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur. *J. Magn. Magn. Mater.* **38**, 1 (1983).
- [6] K. Yoshimura, A. Miyazaki, R. Vijayaraghavan, Y. Nakamura. *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 189 (1983).
- [7] A. Husmann, L.J. Singh. *Phys. Rev. B* **73**, 172 417 (2006).
- [8] А.Д. Свяжин, Е.И. Шредер, В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, С.Е. Данилов. *ЖЭТФ* **43**, 518 (2013).
- [9] Н.И. Коуров, А.В. Королёв, В.В. Марченков, А.В. Лукоянов, К.А. Белозерова. *ФТТ* **55**, 899 (2013).
- [10] S. Wurmehl, G.H. Fecher, K. Kroth, F. Kronast, H.A. Dü rr, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H.-J. Lin, G. Schönhense, C. Felser. *J. Phys. D.* **39**, 803 (2006).
- [11] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai. *Phys. Rev. B* **69**, 144 413 (2004).
- [12] E. Clifford, R. Gunning, M. Venkatesan, J.M.D. Coey. *Solid State Commun.* **131**, 61 (2004).
- [13] V.N. Antonov, Yu. Kucherenko, L.V. Bekenov, H.A. Duerr, A.N. Yaresko. *Phys. Rev. B* **72**, 054 411 (2005).
- [14] G.H. Fecher, S. Wurmehl, J. Morais, H.J. Lin, H.J. Elmers, G. Schuenhence, H.C. Kandpal, C. Felser. *J. Phys.: Condens Matter* **17**, 7237 (2005).
- [15] A.D. Rata, H. Braak, D.E. Burglera, S. Cramm, C.M. Schneider. *Eur. Phys. J. B* **52**, 445 (2006).
- [16] O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. *Phys. Rev. B* **34**, 5253 (1986).
- [17] Е.И. Шредер, А.Д. Свяжин, К.А. Белозерова. *ФММ* **114**, 982 (2013).
- [18] А.В. Соколов. Оптические свойства металлов. ГИФМЛ, М. (1961). 464 с.
- [19] C.N. Berglund, W.E. Spicer. *Phys. Rev.* **136**, A1044 (1964).