

УДК 519.9 669.25:535.32

Стащук В.С.¹, д.ф.н., проф.,
Бондар В.М.¹, асп.,
Полянська О.П.¹, інж.,
Кудін В.Г.¹, к.ф.-м.н., доц.,
Філіпов Я.В.¹, інж.,
Чернуха Є.О.¹, студ.

Оптичні та електронні властивості багатих на нікель сплавів системи Ni-Al-B-C

Методами спектральної еліпсометрії виміряно показники заломлення n та поглинання χ сплавів $Ni_{79}Al_{15}B_6$ та $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$ в широкому спектральному діапазоні 0,24–2,8 мкм (0,44–5,09 eV) при кімнатній температурі. На основі цих даних розраховані оптична провідність σ та коефіцієнт дзеркального відбивання при нормальному падінні світла R . Детально проаналізовано дисперсійні залежності оптичної провідності $\sigma(h\nu)$, яка пропорційна міжзонній густині електронних станів. Встановлено, що при додаванні домішок Al, C, B в електронному спектрі розчинника Ni утворюються нові домішкові зони, які відповідають за додаткове поглинання в цих сплавах. Висловлено припущення щодо локалізації домішкових енергетичних рівнів в цих сплавах при різних енергіях вище рівня Фермі.

Ключові слова: електронна структура, домішкова зона, міжзонні переходи, густина електронних станів, спектр оптичної провідності.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: bond270587@i.ua

V.S. Stashchuk¹, Dr. Sci, Prof.,
V.M. Bondar¹, PhD stud.,
O.P. Polianska¹, Eng,
V.G. Kudin¹ PhD,
Ya.V. Filipov¹, Eng,
Ie.O. Chernukha¹, stud.

Optical and electronic properties of the Ni-Al-B-C alloys rich by nickel.

The refractive n and absorption χ indices of $Ni_{79}Al_{15}B_6$ and $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$ alloys were measured in wide spectral range of 0.23–2.8 μm (0.44–5.09 eV) at room temperature. Based on these data the optical conductivity σ and reflection coefficient R at normal incidence were calculated. The dispersion dependence of optical conductivity σ which is proportional to the interband density of electronic states has been analyzed. New impurity bands in the electronic spectrum of Ni solvent where founded when Al, C, B impurities are added. These bands are responsible for the additional absorption in the studied alloys. The localization of impurity energy levels above the Fermi level in these alloys is suggested.

Key Words: electronic structure, impurity band, interband transition, electron density of states, optical conductivity spectrum

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: bond270587@i.ua

Статтю представив: член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф.. Макара В.А.

Интерес до вивчення оптичних властивостей сплавів на основі Ni та Al надзвичайно великий. Це пов'язано з кількома обставинами: по-перше, сплави системи Ni-Al-B-C являються важливими технологічними матеріалами; по-друге, добре вивчена електронна зонна структура чистих Ni та Al; по-третє, Ni є типовим ферромагнетиком, а Al є типовим парамагнетиком в досить широкому температурному інтервалі. Досліджені в роботі сплави системи Ni-Al-B-C, багаті на нікель, можуть використовуватися, як керамічні матеріали для захисту від гамма-, нейтронного та

інших типів випромінювання при експлуатації ядерних установок [1]. Також, потрібні сплави системи Ni-Al-B-C складу 63 ат.% Ni, 9 ат.% Al, 21 ат.% B, 7 ат.% C можуть виступати каталізаторами синтезу алмазів [2].

Наскільки нам відомо, оптичні та електронні властивості сплавів системи Ni-Al-B-C, збагачених нікелем, іншими авторами не вивчалися. Саме тому в даній роботі ставилася задача дослідження оптичних властивостей та електронної структури сплавів Ni-Al-B-C за

допомогою високоточного методу спектральної еліпсометрії.

Оптичні властивості кристалічних сплавів $Ni_{79}Al_{15}B_6$ та $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$ досліджено при кімнатній температурі на зразках, що отримувалися шляхом вакуумно-дугового плавлення чистих Ni, Al, B, C з відповідними вагами в атмосфері аргону шляхом багаторазового переплавлення. Для досягнення більшої однорідності зразки відпалювалися в цій же атмосфері при температурі $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 24 год. Дзеркальні поверхні зразків готувалися шляхом механічного полірування із застосуванням алмазних паст із подальшим рекристалізаційним відпалом та електрополіруванням (зразки полірувалися до класу чистоти 0-40). За допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.0 проводився також рентгеноструктурний та фазовий аналіз зразків сплавів.

Оптичні характеристики дзеркальних поверхонь сплавів системи Ni-Al-B а також чистих Ni та Al, досліджувалися в спектральному інтервалі $0,23\text{--}2,8\text{ }\mu\text{m}$ ($0,44\text{--}5,09\text{ eV}$) за допомогою спектральної еліпсометрії, використовуючи метод Бітті [3]. На експерименті вимірювалися еліпсометричні параметри Δ і ψ поблизу головного кута падіння при різних довжинах хвиль та на їх основі розраховувалися оптичні сталі n і χ . Похибки у визначенні показників заломлення n та поглинання χ суттєво залежали від області спектру, в якій проводилися вимірювання. Так, в ультрафіолетовій, видимій та ближній ІЧ областях спектру вони не перевищували 1,5 %, а в ІЧ діапазоні спектра зростали до 3–4 %. На основі оптичних сталей n і χ розраховувалися інші оптичні характеристики: діелектрична проникність $\varepsilon = n^2 - \chi^2$,

коефіцієнт відбивання $R = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2}$ при

нормальному падінні світла та оптична провідність $\sigma = 4\pi e_0 n \chi \nu$ (ν -частота світла, e_0 – діелектрична проникність вакууму), яка пропорційна міжзонній густині електронних станів $G(h\nu)$ [4].

Аналіз залежностей оптичних характеристик від енергії фотонів $h\nu$ у досліджуваному спектральному інтервалі $h\nu=0,44\text{--}5,09\text{ eV}$ дозволяє отримати інформацію про зміну електронної структури Ni при додаванні Al, B, C. Спочатку проведено детальне дослідження дисперсії коефіцієнта відбивання

$R(h\nu)$ в області спектра $0,44\text{--}5,09\text{ eV}$ (рис. 1). Із рисунка видно, що криві $R(h\nu)$ досліджуваних сплавів $Ni_{79}Al_{15}B_6$ та $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$, а також чистих Ni та Al описуються монотонно спадаючими функціями. Крім того видно, що найбільші значення коефіцієнта відбивання в ІЧ області спектра мають зразки чистого Al в $(\sim 0,95)$, а найменші – чистого Ni $(\sim 0,72)$, значення R в ІЧ-діапазоні для досліджуваних сплавів $Ni_{79}Al_{15}B_6$ та $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$ знаходяться в інтервалі $0,75\text{--}0,87$.

Слід зазначити, що різкий мінімум кривої $R(h\nu)$ в діапазоні $1,2\text{--}1,8\text{ eV}$, що відповідає кривій чистого алюмінія, зберігається і для сплаву $Ni_{79}Al_{15}B_6$, а на кривій $R(h\nu)$ для сплаву $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$ аномалій в цій області спектру не спостерігається. Характерний для Ni широкий мінімум відбивання в області $3,6\text{--}4,3\text{ eV}$, пов'язаний із міжзонними переходами електронів, спостерігається і в досліджуваних

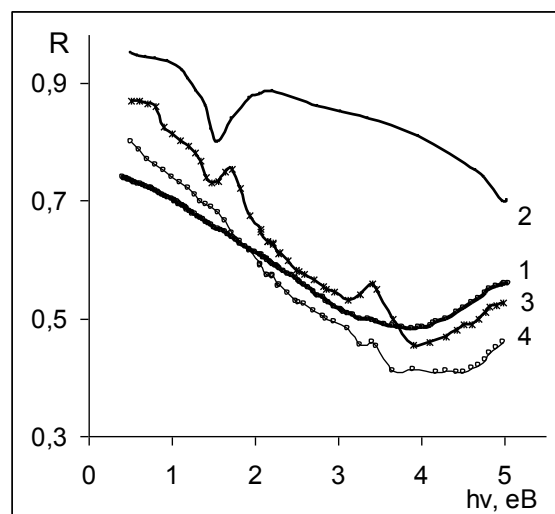


Рис. 1. Дисперсійні залежності коефіцієнта відбивання $R(h\nu)$ Ni (1), Al (2) та сплавів $Ni_{79}Al_{15}B_6$ (3), $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$ (4).

сплавах. Хоч в сплавах він зміщується на $0,5\text{--}0,7\text{ eV}$ в короткохвильову область. Досить дивною є поведінка кривих в області $3,3\text{--}3,7\text{ eV}$, адже в цьому діапазоні на обох кривих $R(h\nu)$ $Ni_{79}Al_{15}B_6$ та $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$ спостерігаються незначні максимуми відбивання, які відсутні в чистих металах. Можна припустити, що поява цих незначних максимумів пов'язана з формуванням нових електронних станів в структурі нікеля.

Це припущення підтверджується результатами вивчення дисперсійних залежностей оптичної провідності $\sigma(h\nu)$

досліджених сплавів $Ni_{79}Al_{15}B_6$ та $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$. Експериментальні криві залежностей $\sigma(h\nu)$ сплавів, а також чистих Ni та Al наведено на рис. 2. Перш за все, зупинимося на характерних особливостях оптичних спектрів $\sigma(h\nu)$ чистих Ni та Al. В спектрі поглинання чистого нікелю спостерігаються дві найбільш інтенсивні смуги поглинання із максимумами при 4,75 та 1,3 eV та дві менш інтенсивні смуги з максимумами при 2,1 та 2,72 eV. Характерні особливості кривої

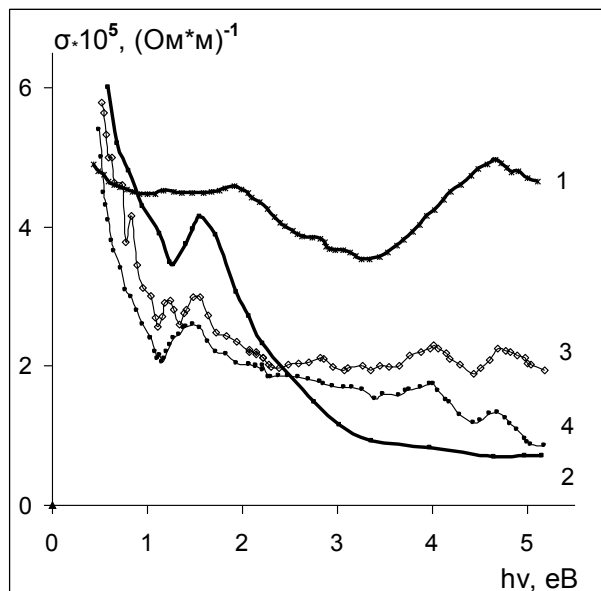


Рис. 2. Криві дисперсії оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ Ni (1), Al (2), а також сплавів $Ni_{79}Al_{15}B_6$ (3), $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$ (4).

дисперсії оптичної провідності алюмінія – мінімум при 1,3 eV та гострий пік при 1,9 eV.

Із рис. 2 видно, що в області спектру $h\nu=1,1-5,09$ eV поглинання світла зумовлене міжзонними переходами електронів як для чистих нікелю та алюмінію, так і для досліджуваних сплавів. А в ПЧ-діапазоні при $h\nu < 1,1$ eV домінують внутрішньозонні переходи; тут поглинання пов'язане із суперпозицією внесків від внутрішньозонних та міжзонних переходів. Тому, в області $h\nu=0,44-1,1$ eV особливості оптичних спектрів $\sigma(h\nu)$, пов'язаних із міжзонними переходами, “змазуються” внаслідок сильного внутрішньозонного поглинання.

Видно, що в спектрах поглинання $\sigma(h\nu)$ сплавів Ni-Al-B-C проявляються основні особливості оптичного спектра $\sigma(h\nu)$ чистих Ni та Al. Це в першу чергу стосується інтенсивної смуги, яка в чистому Al знаходиться при 1.9 eV, а також високоенергетичного максимуму, який в спектрі $\sigma(h\nu)$ чистого Ni, розташований при 4.7 eV. Слід зазначити, що в досліджуваних сплавах

положення максимуму Al дещо зміщується в довгохвильову область, і він розташований при 1,81 eV для сплаву $Ni_{79}Al_{15}B_6$, та при 1,72 eV для сплаву $Ni_{63}Al_9B_{21}C_7$ відповідно. Причому для сплаву $Ni_{79}Al_{15}B_6$ ця смуга має тонку структуру, і розщеплюється на дві смуги, які розташовані $h\nu=1,25$ eV та 1,72 eV. Можна припустити, що розщеплення пов'язане із обмінною взаємодією. Також в спектрах $\sigma(h\nu)$ досліджених сплавів проявляється додаткова смуга поглинання при 4,0 eV, яка не проявляється в спектрах чистих Ni та Al. Ці зміни пов'язані з суттєвою перебудовою енергетичного спектра Ni при додаванні домішок і виникненням в електронному спектрі сплавів резонансних домішкових станів [4]. Аналіз кривих $\sigma(h\nu)$ свідчить про те, що оптичні спектри досліджуваних сплавів не можна отримати шляхом простої суперпозиції спектрів $\sigma(h\nu)$ чистих Ni та Al у відповідності з кількісним співвідношенням цих фаз.

Детальне дослідження оптичних властивостей Ni та Al та співставлення основних особливостей оптичного спектра поглинання із прямими міжзонними переходами [4], дає можливість запропонувати єдину модель електронної структури сплавів системи Ni-Al-B-C, яка б найкращим чином описувала оптичні властивості цих сплавів. Зазначимо, що на основі результатів розрахунку енергетичного спектра чистих Ni з врахуванням матричних елементів переходів в оптичну провідність $\sigma(h\nu)$ було виявлено, що спектр $\sigma(h\nu)$ Ni формується в результаті накладання великої кількості смуг, які не описуються простими функціями типу лорентціанів чи гаусіанів [4].

На рис. 3. наведено криві дисперсії оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ сплаву $Ni_{79}Al_{15}B_6$ (1), а також розрахованих спектрів хімічних $NiAl_3$ (2) та Ni_3Al (3) [5, 6]. Видно, що міжзонне поглинання в сплаві $Ni_{79}Al_{15}B_6$ починається при малих енергіях фотонів ($h\nu \approx 0,7$ eV) і дуже швидко наростає при збільшенні енергії $h\nu$. Видно, що в спектрі $\sigma(h\nu)$ поряд із розглянутими вище аномаліями проявляється цілий ряд смуг, які накладаючись одна на одну формують спектр поглинання в ПЧ області, визначити положення максимумів яких із отриманих спектрів практично неможливо. Для розділення поглинання $\sigma(h\nu)$ на елементарні смуги можна використати аналітичні залежності, котрі описують форму окремих смуг поглинання у випадку простих металів [7], в яких на РФ не виходять d-зони, що характеризуються високими, порівняно із sp-зонами, густинами

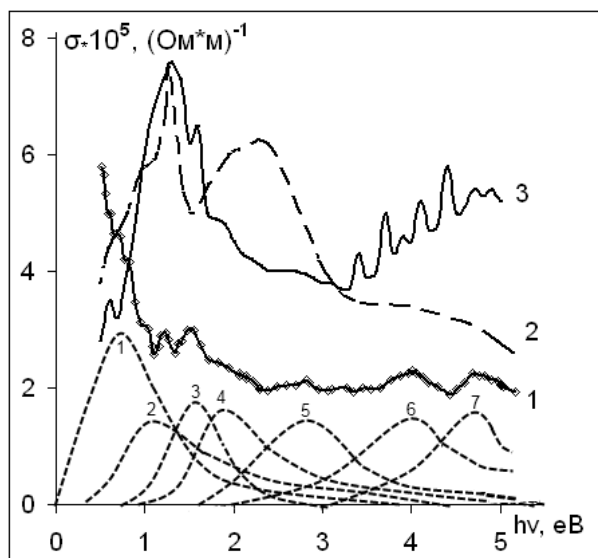


Рис. 3. Крива дисперсії оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ сплаву $Ni_{79}Al_{15}B_6$ (1), теоретично обрахованих спектрів $NiAl_3$ (2) та Ni_3Al (3) [5, 6]. Штриховими лініями показано елементарні смуги (1 - 7)

станів [8]. Звичайно, застосування результатів теорії, розвинутої для полівалентних металів, для 3d-перехідних металів не зовсім правомірне. Оскільки не існує інших кількісних теорій, які описують форму окремо взятих смуг поглинання, тому для отримання якісної картини внеску окремих смуг поглинання в експериментальний спектр $\sigma(h\nu)$, спробуємо розділити спектр міжзонної провідності $\sigma(h\nu)$ сплаву $Ni_{79}Al_{15}B_6$ на елементарні смуги за методикою, описаною в [7]. При розділенні смуг необхідно, перш за все, визначити положення максимумів цих смуг. Для

Список використаних джерел

1. Ansara I., Dupin N., Lukas H. L., Sundman B. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system // J. Alloys and Comp. – 1997. – V. 247. – № 1. – P.66-70
2. Kudin V.G., Makara V.A., Sudavtsova V.S. Interaction in liquid alloys of aluminum-nickel-bor // Powder metallurgy. – 2001.– №1.– P. 79–83. (in Ukrainian).
3. Н. Fujiwara. Spectroscopic Ellipsometry. Principles and Applications. – NY. – Atrium, Wiley, –2007. – 452p.
4. L.V. Poperenko, V.S. Stashcuk, I.A. Shaikovich, V.A. Odarych, *Diagnostics of surface with polarised light*. – Kyiv: Kyiv University. – 2007. – 336p (in Ukrainian).
5. J. Y. Rhee. Optical and electronic structures of Ni_3Al alloy // *Phys. Rev. B* 55 (7), – 1997. – P. 354-358

цього використаємо аналітичні властивості комплексної функції $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ [9]. В результаті сукупного аналізу залежностей $\epsilon_2(h\nu)$, $\sigma(h\nu)$ та $\epsilon_1 - \gamma_0 d\epsilon_2/d\omega = f(h\nu)$ (γ_0 - деякий параметр) визначено положення максимумів найбільш інтенсивних смуг в шкалі енергії $h\nu$. Потім, за методом, описаним в [9], було проведено розділення смуг і результати такого розділення наведені на рис. 3. Видно, що в спектрі поглинання спостерігаються чотири найбільш інтенсивні смуги поглинання із максимумами при 0,81, 1,55, 4,05 та 4,81 eV і три менш інтенсивні смуги з максимумами при 1,1, 1,75 та 2,92 eV. Звичайно, до цих даних потрібно відноситися обережно. Однак, слід відзначити, що більшість із вказаних максимумів спостерігаються в спектрах чистих Ni та Al.

Таким чином встановлено, що при додаванні Al, C, B в електронному спектрі розчинника Ni відбувається формування нових домішкових зон, які відповідають за додаткове поглинання в цих сплавах. Показано, що електронні спектри сплавів Ni-Al-B-C являють собою суперпозицію густин електронних станів $N(E)$ чистого нікеля з певною вагою, що дорівнює його концентрації в сплаві, та густини станів хрому в межах домішкової зони. Енергетичні зони, сформовані домішками Al, C, B, в сплаві відповідають незайнятим електронним станам внаслідок суттєвої ролі 3d-електронів в досліджених сплавах.

6. Krasovskaya O.V., Yavorskiy B.Y., Kudriavtsev Y.V. Research of optical and electronic properties of Al_3Ni // *Met. Phys.* . – 1997. – № 19. – P. 354-358 (in Russian).
7. Mash I.D., Motulevich G.P., Shubin A.A. Definition of energy cracks in metals by an optical method // *JTEF letters*. – 1978. – № 27. – P. 84-87 (in Russian).
8. Kuzmichev N.D., Motulevich G.P. Determination of electronic properties of niobium nitride by optical method // *JTEF*. – 1983. – № 84. – P.2316-2322 (in Russian).
9. Langlinais J., Callaway J. Energy bands in ferromagnetic nickel // *Phys.Rev.B*. – 1972. – V.5, №5. - P.124-134.

Надійшла до редколегії 30.04.13