

ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІЧНОГО КОБАЛЬТУ В РІЗНИХ СТРУКТУРНИХ СТАНАХ

В.С. СТАЩУК, О.П. ПОЛЯНСЬКА, С.І. СТАШЕНКО

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра оптики
(Вул. Володимирська, 64, Київ 01601)

УДК 535-32 + 535-46
© 2010

При кімнатній температурі виміряно показники заломлення і поглинання тонких плівок аморфного і кристалічного кобальту у спектральній області 0,25–17,0 мкм (0,07–4,96 еВ). На основі цих даних розраховано оптичну провідність, яка пов'язана з міжзонними переходами. Показано, що при структурних перетвореннях “аморфний–кристалічний стан” оптичні властивості металічного кобальту визначаються насамперед найближчим оточенням і електронна структура не зазнає суттєвих змін.

1. Вступ

Оптичні властивості полікристалічного кобальту повно і різнобічно вивчено [1–4]. Проведено теоретичні розрахунки енергетичної зонної структури кобальту [5,6], які дозволяють ототожнювати експериментально спостережувані смуги поглинання з відповідними міжзонними переходами електронів.

Проте невивченим залишається питання про вплив структурних перетворень на оптичні та електронні властивості феромагнітного кобальту, який завдяки своїм винятковим магнітним властивостям набув поширення в техніці. Зокрема, магнітний запис інформації прямо пов'язаний з використанням поверхні таких матеріалів. Виходячи з цього, метою даної роботи було вивчення у широкому спектральному діапазоні оптичних властивостей плівок кобальту в аморфному і кристалічному станах.

2. Методика експериментів

Оптичні властивості кобальту досліджено при кімнатній температурі на плівкових зразках товщиною 40 мкм, отриманих методом магнетронного розпилення на охолоджених рідким гелієм лейкосапфірових підкладках. Внаслідок великої швидкості охолодження ($\sim 10^5$ К/с) було сформовано аморфну структуру плівок, і цей метастабільний аморфний стан може існувати при кімнатній температурі тривалий час.

Перехід плівок у кристалічний стабільний стан відбувався при температурі 450 °С. Вимірювання оптичних характеристик здійснювали для зразків в аморфному стані, а потім – після їх переведення в кристалічний стан. Це дозволяє зменшити вплив технології отримання зразків на розв'язання питання щодо зв'язку структурного порядку з оптичними властивостями кобальту. Перехід кобальту у кристалічний стан здійснювали шляхом термічного відпалу аморфних стрічок у вакуумі 0,1 мПа при 500 °С протягом 3 год. Структурний стан плівок контролювали за допомогою рентгенівського дифрактометра та шляхом дослідження температурної залежності питомого електроопору. Оптичні характеристики дзеркальних поверхонь кобальту в аморфному і кристалічному станах досліджували у спектральному інтервалі 0,25–17,0 мкм (0,07–4,96 еВ) за допомогою спектральної еліпсометрії, використовуючи метод Бітті [1]. Експериментально вимірювали еліпсометричні параметри Δ та ψ поблизу головного кута падіння і на їх основі розраховували оптичні сталі n і k . Похибки у визначенні показників заломлення n та поглинання k суттєво залежали від області спектра, в якій проводили вимірювання: так, в ультрафіолетовій, видимій та ближній ІЧ областях спектра вони не перевищували 1,5%, а в ІЧ зростали до 3–4% і при довжинах хвиль $\lambda = 16$ –17 мкм збільшувались до 6%. На основі оптичних сталей n і k розраховано інші оптичні характеристики: діелектрична проникність ϵ , оптична провідність σ та коефіцієнт відбиття R при нормальному падінні світла на зразок. Аналіз залежностей оптичних характеристик від енергії фотонів $h\nu$ у досліджуваному спектральному інтервалі $h\nu = 0,07$ –4,96 еВ дозволяє отримати інформацію про електронну структуру досліджуваних систем. Особливий інтерес становить дисперсія оптичної провідності $\sigma = (h\nu)$, яка пропорційна міжзонній густині електронних станів $G(h\nu)$ [7].

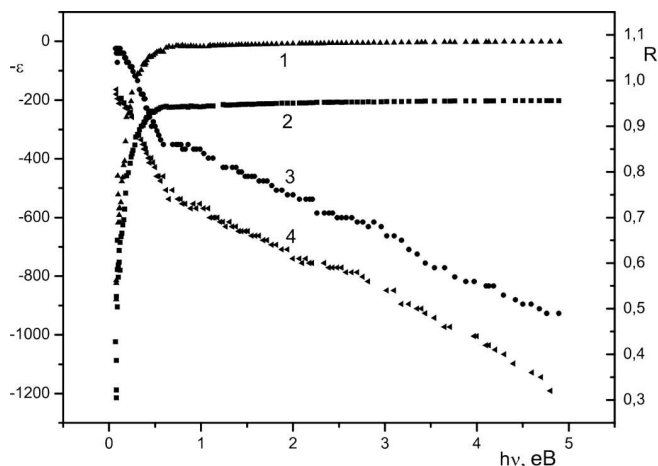


Рис. 1. Дисперсійні залежності діелектричної проникності $\varepsilon(h\nu)$ (1, 2) та коефіцієнта відбиття $R(h\nu)$ (3, 4) аморфного (1, 3) та кристалічного (2, 4) кобальту. Криві (2, 4) зміщено вниз на 200 та 0,1 відповідно

3. Результати та їх обговорення

Дисперсійні залежності коефіцієнта відбиття $R(h\nu)$ досліджуваних зразків в аморфному і кристалічному станах описуються плавними кривими без явних аномалій; це ж саме стосується кривих $\varepsilon(h\nu)$ (див. рис. 1).

Надалі основну увагу приділено аналізу дисперсійної залежності оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ як досліджуваних плівкових зразків у різних структурних станах, так і масивних зразків.

На рис. 2 наведено спектри оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ плівок кобальту в аморфному і кристалічному станах. Видно, що у всій досліджуваній області спектра поглинання світла зумовлене лише міжзонними переходами електронів. Тобто, на відміну від масивного кобальту, для досліджуваних зразків у довгохвильовій області спектра відсутній внесок внутрішньозонних переходів електронів, який проявляється для масивних зразків у вигляді монотонного зростання оптичної провідності σ при збільшенні довжини хвилі λ (при зменшенні енергії квантів світла $h\nu$).

На кривій $\sigma(h\nu)$ аморфного Co спостерігаються принаймні три характерні особливості: широкий максимум при 0,77 eV та два менш інтенсивні вузькі максимуми при 0,38 та 0,16 eV, тоді як для кристалічного Co у цій області спектра виявлено лише два максимуми: основний – при 0,88 eV та додатковий – при 0,18 eV. Третій максимум при 0,38 eV в аморфному стані при переході у кристалічний стан зникає і з'являються менш інтенсивні смуги в короткохвильовій області спектра при 2,1–2,2, 2,6–2,7 та, можливо,

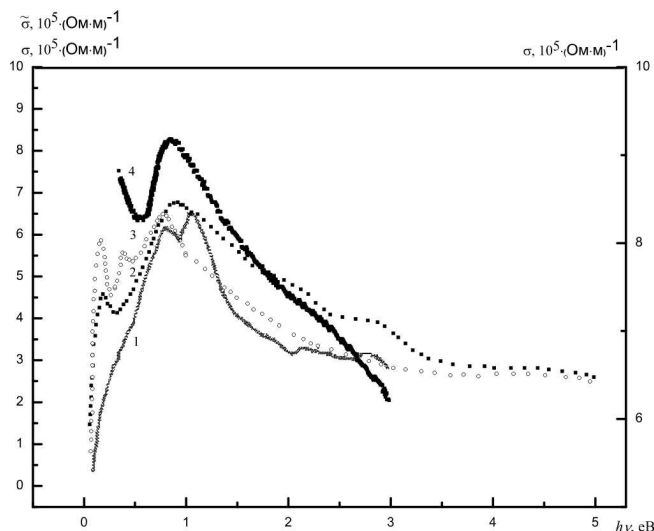


Рис. 2. Дисперсійні залежності міжзонної оптичної провідності плівок кобальту в аморфному (3) і кристалічному (2) станах, масивного (1) та рідкого (4) кобальту згідно з даними робіт [3, 8]. Масштаб справа відноситься до рідкого кобальту, а зліва — до решти зразків

при 4,4–4,5 eV. Крім того, при переході до кристалічного стану пік основної смуги зміщується на 0,11 eV в короткохвильову область і майже збігається з максимумом Co в рідкому стані (крива 4), а довгохвильова смуга (при 0,16 eV) стає менш інтенсивною. Зазначимо, що в рідкому стані при енергіях $h\nu < 0,6$ eV поглинання починає монотонно зростати, що дало підстави авторам [8] приписати його внутрішньозонним переходам. На нашу думку, потрібно було провести додаткові вимірювання в довгохвильовій області спектра ($\lambda < 3$ мкм), бо найбільш ймовірно, що це поглинання зумовлене міжзонними переходами, як і в наших досліджених зразках.

Із порівняння отриманих результатів для плівкових систем зі спектром $\sigma(h\nu)$ масивного кобальту (рис. 2) видно, що сама інтенсивна смуга поглинання, яка відповідає міжзонним переходам, практично не змінює свого положення на шкалі енергій, це також стосується інтенсивності вказаної смуги поглинання. Це свідчить про домінуючу роль ближнього оточення на формування енергетичних станів, що відповідають за міжзонне поглинання.

Вплив на оптичну провідність топологічного порядку проявляється лише в довгохвильовій області спектра (див. рис. 2). Так, у короткохвильовій області σ спадає до нуля майже за однаковим законом як для кристалічного, так і для аморфного зразків. Під час зростання енергії фотонів i , відповідно, зменшен-

ня довжини хвилі, яка тепер стає значно меншою неоднорідності структури, локальна різниця між угрупованнями атомів для різних станів не відчутна. У цьому випадку на характер взаємодії з випромінюванням впливає лише ближнє оточення, про що свідчить поведінка обох кривих $\sigma(h\nu)$ у короткохвильовій області.

Смуга при 0,35 eV пов'язана з міжзонними переходами і в масивних зразках, можливо, маскується інтенсивними внутрішньозонними переходами у цій області спектра, хоча на кривій міжзонної провідності $\tilde{\sigma}(h\nu)$ в інтервалі 0,35–0,45 eV спостерігається перегин, який свідчить про додаткове поглинання.

Порівнюємо криві для плівок кобальту у кристалічному стані з результатами [3] для масивного зразка, наведених на рис.2 (крива 1 та 2), де представлена міжзонна складова оптичної провідності $\tilde{\sigma}(h\nu) = \sigma_{\text{exp}}(h\nu) - \sigma_e(h\nu)$, σ_{exp} – експериментальні значення, σ_e – внесок внутрішньозонних переходів. Як видно, що в масивному Co спостерігається подвійна структура основної смуги поглинання, яка розташована поблизу 1 eV, та зникає довгохвильовий максимум при 0,18 eV. Замість нього в масивному Co спостерігається перегин кривої $\tilde{\sigma}(h\nu)$, що, на нашу думку, зумовлено накладанням довгохвильової смуги поглинання з основною, інтенсивність якої вища. Крім того, у цій області спектра внутрішньозонні переходи стають більш інтенсивними, ніж міжзонні.

Зумовлене обмінною взаємодією розщеплення основної смуги поглинання масивного кобальту поблизу 1 eV [3] у пліткових системах не проявляється. Це пояснюється незначною його величиною ($\sim 0,4$ eV) і додатковим уширенням, зумовленим зменшенням часу життя носіїв заряду. У короткохвильовій області для масивного Co $\sigma(h\nu)$ спадає не так різко, бо в цій області розташована менш інтенсивна, ніж основна, смуга поглинання.

Отримані дані свідчать про суттєві зміни в електронному спектрі Co поблизу рівня Фермі при втраті трансляційної симетрії, які пов'язані з дефектною структурою досліджуваних зразків не лише в аморфному, а й в кристалічному станах.

Зміщення основного максимуму для кристалічного стану відносно аморфного (приблизно на 0,11 eV) у високоенергетичну область спектра (див. рис. 2) та збільшення його півширини пов'язано з уширенням зон у результаті структурних перетворень. Зростання $\sigma(h\nu)$ у високоенергетичній області спектра, зрозуміло, свідчить про збільшення ймовірності міжзонних переходів. Справді, відомо [6], що при зближенні атомів їх енергетичні рівні стають ширшими внаслідок

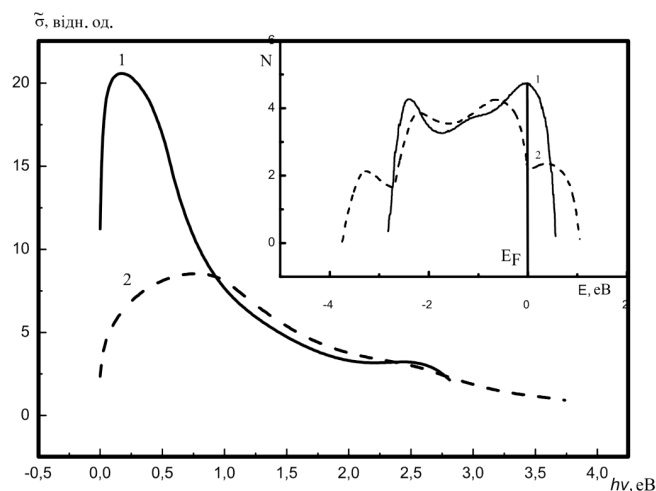


Рис. 3. Розраховані криві дисперсії міжзонної оптичної провідності рідкого (1) та аморфного кобальту (2). На вставці наведено густини електронних станів $N(E)$ рідкого (1) та аморфного кобальту (2) [9]. Початок відліку по осі абсцис відповідає положенню рівня Фермі

перекриття хвильових функцій, а енергетичні щілини навпаки – вузькими. Проте уширенням енергетичних зон не можна пояснити значного зменшення σ у низькоенергетичній області спектра $h\nu < 0,5$ eV.

Зрозуміло, що максимуми на кривій оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ та її міжзонної складової визначають енергетичні щілини в електронному спектрі Co (див. [5, 6]). Вище зазначалось, що міжзонна оптична провідність пропорційна міжзонній густині електронних станів. Останню розраховують на основі даних про густини електронних станів [9] вільних та заповнених зон за добре відомою формулою Спайсера [7]:

$$\sigma(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \int_{E_F}^{E_F - h\nu} N_j(E) N_i(E - h\nu) dE, \quad (1)$$

де A – середнє значення матричних елементів, індекси j та i біля густин станів N означають вільну та заповнену зони відповідно.

Результати розрахунку наведено на рис. 3, 4. На цих рисунках показано розраховані криві поглинання для рідкого й аморфного (рис. 3) та кристалічного Co із гранецентрованою кубічною (ГЦК) та гексагональною щільноупакованою ґраткою (ГШУ) (рис. 4) на основі теоретичних даних про густини електронних станів [9] (вони показані на вставках до цих рисунків). Видно, що в цілому експериментальні дані (див. рис. 2) узгоджуються з результатами розрахунку в моделі непрямих переходів лише якісно. Тобто де-

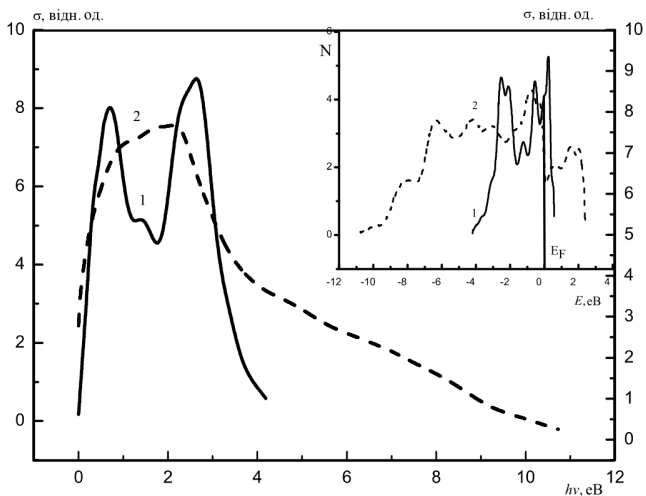


Рис. 4. Розраховані криві дисперсії міжзонної оптичної провідності кристалічного кобальту з ГЦК (1) та ГЦУ (2) ґратками. Масштаб зліва по осі ординат відноситься до ГЦК кристалічного кобальту, а справа – до кобальту з ГЦУ ґраткою. На вставці наведено густини електронних станів кристалічного кобальту з ГЦК (1) та ГЦУ (2) ґратками [9]. Початок відліку по осі абсцис відповідає положенню рівня Фермі

талі експериментальних спектрів не проявляються, і основні максимуми знаходяться при різних значеннях енергій. Значно краще результати теоретичних розрахунків [6] узгоджуються з нашими експериментальними даними в моделі прямих переходів. У цьому випадку спостерігається тонка структура основної смуги поглинання з величиною розщеплення $\sim 0,55$ eV, що задовільно узгоджується з експериментом ($\sim 0,42$ eV). Однак обидва максимуми на розрахованій кривій зміщено приблизно на 0,45 eV у короткохвильову область спектра, що значно перевищує похибки експерименту. Таким чином, навіть у випадку масивного кобальту не досягнуто повної відповідності експериментальних даних із теоретичними.

У випадку досліджених плівок ситуація ускладнюється, що пов'язано з умовами їх отримання. Крім усього іншого такі плівки характеризуються сильною дефектністю структури, особливо в аморфному стані. Цей фактор можна розглядати як засіб модифікації структури, а отже, й оптичних та електронних властивостей досліджуваних систем.

Тепер більш детально розглянемо зміни у електронних спектрах Co при втраті трансляційної симетрії. Зазначимо, що навіть малі зміни в структурі найближчого оточення приводять до суттєвих змін в електронній підсистемі [7, 10].

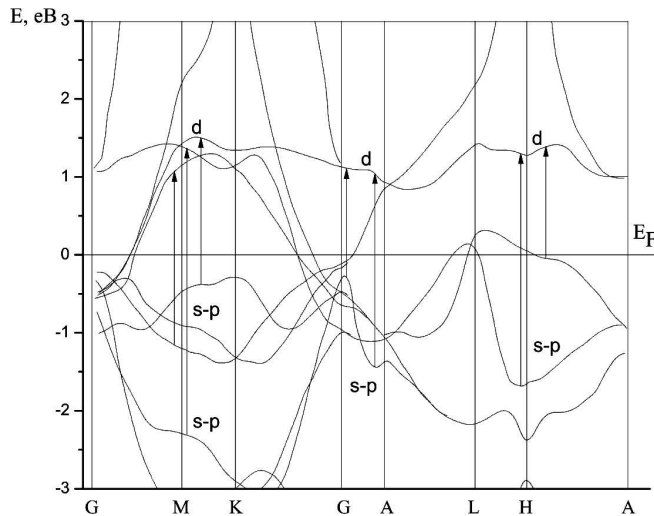


Рис. 5. Енергетична зонна структура кобальту з гексагональною щільноупакованою ґраткою для електронів зі спіном, направленим проти спонтанної намагніченості [6]. Вертикальними лініями зі стрілками показано можливі міжзонні переходи електронів

Так, зміщення основного максимуму поглинання у спостережуваній області спектра (приблизно на 0,11 eV) та збільшення півширини цієї смуги поглинання у кристалах Co, порівняно з аморфним, свідчить про уширення енергетичних зон у зв'язку зі зменшенням міжатомних відстаней та збільшенням ймовірностей (матричних елементів) відповідних переходів (див. рис. 5). Однак уширенням енергетичних зон Co не вдається пояснити зменшення поглинання в низькоенергетичній області спектра ($h\nu < 0,5$ eV).

Поява у спектрі $\sigma(h\nu)$ аморфного кобальту нової смуги поглинання при 0,38 eV свідчить про формування нової зони, найбільш ймовірно пов'язаної з вакансіями, які при переході до кристалічного стану частково релаксують, і тому відповідна смуга зникає. Інша можлива причина появи додаткової смуги – модифікація електронного енергетичного спектра в околі рівня Фермі [6, 9]. Якщо у приповерхневій області (скін-шарі) з'являються електронні пастки, наприклад, поверхневі стани, то вони збіднюють заповнені зони і тим самим знижують рівень Фермі. Крім того, внаслідок сильної неоднорідності аморфного зразка, на поверхні може існувати парамагнітна фаза кобальту, внаслідок чого зони, які відповідають різній спіновій орієнтації, зближуються, і в інфрачервоній області можуть відбуватися нові міжзонні переходи електронів. Однак інтенсивність

нової смуги в цьому випадку повинна бути невисокою. Тому вважаємо, що остання зумовлена переходами електронів із нової зони, пов'язаної з вакансіями, на рівень Фермі E_F . Тоді на основі експериментальних даних можна оцінити її положення в електронному спектрі та півширину. Згідно з експериментальними даними ця зона розташована приблизно на 0,38 еВ нижче рівня Фермі E_F , і її півширина становить приблизно 0,15 еВ. Точну оцінку можна було б зробити, якщо вдалося б розділити внески в поглинання аморфного Со від основної та додаткової смуг. Нарешті, суттєве зменшення інтенсивності внутрішньозонних переходів як в аморфних, так і в кристалічних зразках, порівняно з масивним кобальтом, пов'язано, на нашу думку, з двома факторами: по-перше, зі значним збільшенням частоти зіткнень електронів із дефектами структури; по-друге, із суттєвим зменшенням розміру зерен у плівкових зразках.

4. Висновки

Таким чином, в електронному спектрі аморфного кобальту формується нова енергетична зона, яка розташована на 0,38 еВ нижче рівня Фермі E_F , що пов'язана з дефектами структури. Встановлено, що при структурних перетвореннях з аморфного у кристалічний стан, характер найближчого оточення суттєво не змінюється, хоча поява структурного порядку приводить до уширення і зміщення енергетичних зон металу в область високих енергій. Структурні перетворення приводять до перебудови електронного спектра кобальту, причому поява додаткової смуги поглинання в довгохвильовій ділянці спектра вказує на те, що суттєві зміни в електронному спектрі відбуваються поблизу рівня Фермі.

1. В.С. Стащук, А.П. Шпак., Ю.А. Куницький, *Успехи физ. мет.* **5**, 1 (2004).
2. М.М. Кириллова, Г.А. Болотин, Л.В. Номерованная, *Опт. и спектр.* **49**, 4 (1986).
3. В.С. Стащук, Л.Р.Мовсесян, *УФЖ* **31**, 11 (1986).
4. Ю.В. Кудрявцев, И.В. Лежненко, *ФТТ* **23**, 2 (1981).
5. S. Wakoh and J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Japan* **28**, 5 (1970).
6. N.I. Kulikov and E.T. Kulatov, *J. Phys. F2* **10**, 2267 (1982).

7. Л.В. Поперенко, В.С. Стащук, І.А. Шайкевич, В.А. Одарич, *Діагностика поверхні поляризованим світлом* (Київський університет, К., 2006).
8. В.С. Гуцин, К.М. Шмарев, Б.А. Баум, *Известия АН СССР Металлы* **6**, 58 (1982).
9. S. N. Khanna, F. Cyrot-Lackmann, and M.C. Desjonqueres, *J. Phys. F: Met. Phys.* **9**, 1 (1979).
10. L.V. Poperenko, V.S. Staschuk, and V.V. Vovchenko, *Funct. Matter* **7**, 3(2000).
11. В.П. Широковский, М.М. Кириллова, Н.А. Шилкова, *ЖЭТФ* **82**, 3 (1982).

Одержано 25.09.09

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА В РАЗНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

В.С. Стащук, Е.П. Полянская, С.И. Стащенко

Резюме

При комнатной температуре измерены показатели преломления и поглощения тонких пленок аморфного и кристаллического кобальта в спектральной области 0,25–17,0 мкм (0,07–4,96 эВ). На основе этих данных рассчитана оптическая проводимость, связанная с межзонными переходами. Показано, что при структурных преобразованиях “аморфное–кристаллическое состояние” оптические свойства металлического кобальта определяются, в первую очередь, ближним окружением, и электронная структура не претерпевает существенных изменений.

OPTICAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF METALLIC COBALT IN THE DIFFERENT STRUCTURAL STATES

V.S. Stashchuk, O.P. Poljanska, S.I. Stashenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics (64, Volodymyrs'ka Str., Kyiv 01601, Ukraine)

Summary

We have measured the refractive and absorption indices of thin films of amorphous and crystalline cobalt in the spectral region 0.25–17.0 μm (0.07–4.96 eV) at room temperature. On the basis of these data, we have calculated the optical conductivity which is related to interband transitions. It is shown that, at structural transformations “amorphous state–crystalline state”, the optical properties of metallic cobalt are determined, in the first turn, by the nearest neighborhood, and the electronic structure is not subjected to significant modifications.