

PACS numbers: 61.43.Dq, 71.20.Be, 71.23.-k, 73.20.At, 75.50.Cc, 78.20.-e, 78.66.-w

## Оптичні та електронні властивості кобальту в різних структурних станах

В. С. Стацук, О. П. Полянська, Р. І. Хакімов

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01601, МСП, Київ, Україна*

За кімнатної температури виміряно показники заломлення і вбирання тонких плівок аморфного і кристалічного кобальту в 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 за структурних перетворень «аморфний–кристалічний стан» оптичні властивості металевого кобальту визначаються, в першу чергу, найближчим оточенням, і електронна структура не зазнає суттєвих змін.

The refraction and absorption indexes of amorphous and crystalline Co thin films are measured in a wide spectral range of 0.25–17.0  $\mu\text{m}$  (0.07–4.96 eV) at room temperature. On this basis, optical conductivity caused by interband transitions is calculated. As shown, at the structure transformations 'amorphous–crystalline state', the optical properties of metallic Co are determined mainly by the nearest neighbourhood, and the electronic structure is not subjected to essential changes.

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, которая связана с межзонными переходами. Показано, что при структурных преобразованиях «аморфное–кристаллическое состояние» оптические свойства металлического кобальта определяются в первую очередь ближайшим окружением, а электронная структура не испытывает существенных изменений.

**Ключові слова:** оптичні властивості масивних зразків та тонких плівок, густини електронних станів аморфних металів та стопів, структура аморфних металів та стопів, феромагнетні матеріали (окрім заліза), оптичне вбирання, зонна структура металів, кристалічна структура металів.

(Одержано 25 квітня 2009 р.)

## 1. ВСТУП

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

Проте невивченим залишається питання про вплив структурних перетворень на оптичні та електронні властивості феромагнетного кобальту, який завдяки своїм винятковим магнетним властивостям набув поширення в техніці. Зокрема, магнетний 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. ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ

Оптичні властивості кобальту досліджено за кімнатної температури на плівкових зразках товщиною 40 мкм, одержаних методом магнетронного розпорошення на охолоджені рідким гелієм лейкосапфірові підкладки. Внаслідок великої швидкості охолодження ( $\sim 10^5$  К/с) була сформована аморфна структура плівок і цей метастабільний аморфний стан може існувати за кімнатної температури тривалий час. Перехід плівок у кристалічний стабільний стан відбувається при нагріванні плівок вище температури перетворення (кілька сотень °С).

Вимірювання оптичних характеристик здійснювались для зразків в аморфному стані, а потім — після їх переведення до кристалічного стану. Це дозволяє зменшити вплив технології одержання зразків на вирішення питання щодо зв'язку структурного порядку з оптичними властивостями кобальту. Перехід кобальту до кристалічного стану здійснювався шляхом термічного відпалу аморфних стрічок у вакуумі 0,1 мПа при 500°С протягом 3 год. Структурний стан плівок контролювався за допомогою Рентгенового дифрактометра та шляхом дослідження температурної залежності питомого електроопору.

Оптичні характеристики дзеркальних поверхонь кобальту в аморфному і кристалічному станах досліджувалися в спектральному інтервалі 0,25–17,0 мкм (0,07–4,96 еВ) за допомогою спектральної еліпсометрії, використовуючи методу Бітті [1]. На експерименті вимірювалися еліпсометричні параметри  $\Delta$  та  $\psi$  поблизу головного кута падання і на їх основі розраховувалися оптичні сталі  $n$  і  $\chi$ . Похибки у визначенні показників заломлення  $n$  та вбирання  $\chi$  суттєво залежали

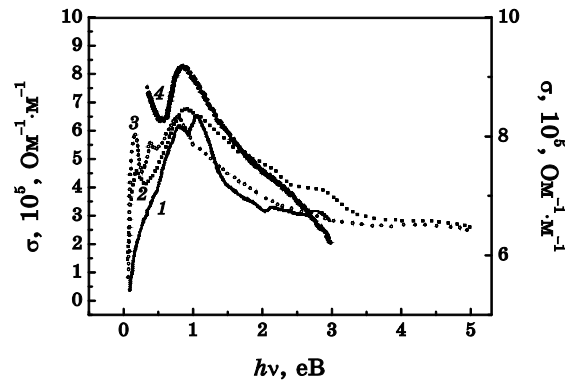
від області спектру, в якій виконувалися вимірювання: так, в ультрафіолетовій, видимій та ближній ІЧ-областях спектру вони не перевищували 1,5%, а в ІЧ зростали до 3–4% і при довжині хвилі  $\lambda = 16\text{--}17$  мкм збільшувались до 6%.

На основі оптичних сталих  $n$  і  $\chi$  розраховані інші оптичні характеристики: діелектрична проникність  $\epsilon$ , оптична провідність  $\sigma$  та коефіцієнт відбиття  $R$  при нормальному паданні світла на зразок. Аналіза залежностей оптичних характеристик від енергії фотонів  $h\nu$  у досліджуваному спектральному інтервалі  $h\nu = 0,07\text{--}4,96$  еВ дозволяє одержати інформацію про електронну структуру досліджуваних систем. Особливий інтерес являє дисперсія оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$ , яка пропорційна міжзонній густині електронних станів  $N(h\nu)$  [7].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дисперсійні залежності коефіцієнта відбиття  $R(h\nu)$  досліджуваних зразків в аморфному і кристалічному станах описуються плавними лініями без явних аномалій; це ж саме стосується кривих  $\epsilon(h\nu)$ . В подальшому основну увагу приділимо аналізу дисперсійної залежності оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  як досліджуваних плівкових зразків в різних структурних станах, так і масивних зразків.

На рисунку 1 наведено спектри оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  плівок кобальту в аморфному і кристалічному станах. Видно, що у всій досліджуваній області спектра вбирання світла зумовлене лише міжзонними переходами електронів. Тобто, на відміну від масивного кобальту, для досліджуваних зразків у довгохвильовій області спектру



**Рис. 1.** Дисперсійні залежності міжзонної оптичної провідності  $\bar{\sigma}(h\nu)$  масивного кобальту (1) [3], оптичної провідності  $\sigma(h\nu)$  плівок кобальту у кристалічному (2) та аморфному (3) станах та рідкого кобальту (4) [8]. Масштаб праворуч відноситься до рідкого кобальту, а ліворуч — до решти зразків.

відсутній внесок внутрішньозонних переходів електронів, який виявляється для масивних зразків у вигляді монотонного зростання оптичної провідності  $\sigma$  при збільшенні довжини хвилі  $\lambda$  (при зменшенні енергії квантів світла  $h\nu$ ).

На кривій  $\sigma(h\nu)$  аморфного Со спостерігаються принаймні три характерні особливості: широкий максимум при 0,77 еВ та дві менш інтенсивні вузькі максимуми при 0,38 та 0,16 еВ, в той час як для кристалічного Со в цій області спектру виявлено лише два максимуми: основний — при 0,88 еВ та додатковий — при 0,18 еВ. Третій максимум при 0,38 еВ в аморфному стані при переході у кристалічний стан зникає і з'являються менш інтенсивні смуги в короткохвильовій області спектру при 2,1–2,2, 2,6–2,7 еВ та, можливо, при 4,4–4,5 еВ. Крім того, при переході до кристалічного стану пік основної смуги зміщується на 0,11 еВ в короткохвильову область і майже співпадає з максимумом Со в рідкому стані (крива 4), а довгохвильова смуга (при 0,16 еВ) стає менш інтенсивною. Зазначимо, що в рідкому стані при енергіях  $h\nu < 0,6$  еВ вбирання починає монотонно зростати, що дало підстави авторам [8] приписати його внутрішньозонним переходам. На нашу думку, потрібно було провести додаткові вимірювання у довгохвильовій області спектра ( $\lambda < 3$  мкм), бо найбільш ймовірно, що це вбирання зумовлене міжзонними переходами, як і в наших досліджених зразках.

З порівняння одержаних результатів для плівкових систем зі спектром  $\sigma(h\nu)$  масивного кобальту (рис. 1) видно, що сама інтенсивна смуга вбирання, яка відповідає міжзонним переходам, практично не змінює свого положення на шкалі енергій, це також стосується інтенсивності вказаної смуги вбирання. Це свідчить про домінуючу роль ближнього оточення на формування енергетичних станів, що відповідають за міжзонне вбирання.

Вплив на оптичну провідність топологічного порядку на границях спектру помітно зникає. Так, у короткохвильовій області  $\sigma$  спадає до нуля майже за однаковим законом як для кристалічного, так і для аморфного зразка. При зростанні енергії фотонів  $h\nu$ , відповідно, зменшенні довжини хвилі, яка тепер стає значно меншою неоднорідності структури, локальна різниця між угрупованнями атомів для різних станів невідчутна. В цьому випадку на характер взаємодії з випроміненням впливає лише ближнє оточення, про що свідчить поведінка обох кривих  $\sigma(h\nu)$  у короткохвильовій області.

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

Порівняємо криві для плівок кобальту в кристалічному стані (рис. 1) з результатами [3] для масивного зразка, наведених на рис.

1 (крива 1), де представлена міжзонна складова оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu) = \sigma_{\text{exp}}(h\nu) - \sigma_e(h\nu)$  ( $\sigma_{\text{exp}}$  — експериментальні значення,  $\sigma_e(h\nu)$  — внесок внутрішньозонних переходів). Видно, що в масивному Co спостерігається подвійна структура основної смуги вбирання, яка розташована в околі 1 еВ, та зникає довгохвильовий максимум при 0,18 еВ. Замість нього в масивному Co спостерігається перегин кривої  $\tilde{\sigma}(h\nu)$ , що, на нашу думку, зумовлено накладанням довгохвильової смуги вбирання з основною, інтенсивність якої вища. Крім того, в цій області спектра внутрішньозонні переходи стають більш інтенсивними, ніж міжзонні.

Зумовлене обмінною взаємодією розщеплення основної смуги вбирання масивного кобальту в області 1 еВ [3] в плівкових системах не виявляється. Це пояснюється незначною його величиною (~ 0,4 еВ) і додатковим розширенням, зумовленим зменшенням часу життя носіїв заряду. В короткохвильовій області для масивного Co  $\sigma(h\nu)$  спадає не так різко, бо в цій області розташована менш інтенсивна, ніж основна смуга вбирання.

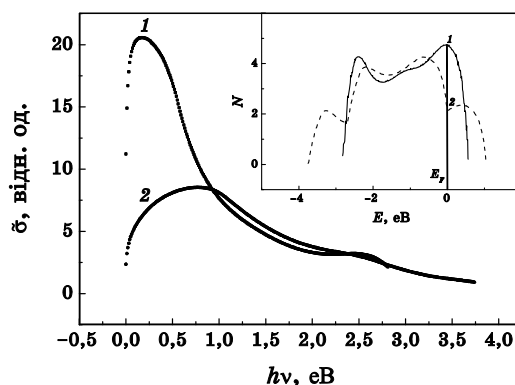
Одержані дані свідчать про суттєві зміни в електронному спектрі Co поблизу Фермієвого рівня при втраті трансляційної симетрії, які пов'язані з дефектною структурою досліджуваних зразків не лише в аморфному, а й в кристалічному станах.

Зміщення основних максимумів для кристалічного стану відносно аморфного (приблизно на 0,11 еВ) у високоенергетичну область спектру (див. рис. 1) та збільшення півширини основних максимумів на кривих  $\sigma(h\nu)$  пов'язано з розширенням зон в результаті структурних перетворень. Зростання  $\sigma(h\nu)$  у високоенергетичній області спектру, зрозуміло, свідчить про збільшення ймовірності міжзонних переходів. Справді, відомо, що при зближенні атомів їх енергетичні рівні стають ширшими внаслідок перекриття хвильових функцій, а енергетичні щілини навпаки — вузькими. Проте розширенням енергетичних зон не можна пояснити значного зменшення  $\sigma$  в низькоенергетичній області спектру ( $h\nu < 0,5$  еВ).

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

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

де  $A$  — середнє значення матричних елементів, індекси  $j$  та  $i$  біля густини стану  $N$  визначають заповнену та вільну зони відповідно.

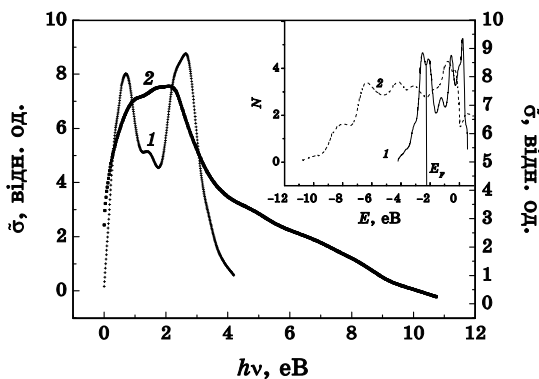


**Рис. 2.** Розраховані криві дисперсії міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(\hbar\nu)$  рідкого (1) та аморфного кобальту (2). На вставці наведено густину електронних станів  $N(E)$  рідкого (1) та аморфного кобальту (2) [9]. Початок відліку по вісі абсцис відповідає положенню Фермієвого рівня  $E_F$ .

Результати розрахунку наведено на рис. 2 та рис. 3. На цих рисунках показані розраховані нами криві вбирання  $\tilde{\sigma}(\hbar\nu)$  для рідкого, аморфного (рис. 2) та кристалічного Co з гранецентрованою кубічною (ГЦК) та гексагональною щільноупакованою гратницею (ГЦУ) (рис. 3) на основі теоретичних даних про густину електронних станів [9] (вони показані на вставках до цих рисунків). Видно, що в цілому експериментальні дані (див. рис. 1) узгоджуються з результатами розрахунку в моделью непрямих переходів лише якісно. Тобто деталі експериментальних спектрів не виявляються і основні максимуми знаходяться при різних значеннях енергій. Значно краще результати теоретичних розрахунків [6] узгоджуються з нашими експериментальними даними в моделью прямих переходів. В цьому випадку спостерігається тонка структура основної смуги вбирання з величиною розщеплення  $\sim 0,55$  eV, що задовільно узгоджується з експериментом ( $\sim 0,42$  eV). Однак обидва максимуми на розрахованій кривій зміщені приблизно на 0,45 eV в короткохвильову область спектру, що значно перевищує похибки експерименту. Таким чином, навіть у випадку масивного кобальту не досягнуто повної відповідності експериментальних даних з теоретичними.

У випадку досліджених плівок ситуація ускладнюється через умови їх одержання. Крім всього 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 в електронних спектрах Co при втраті трансляційної симетрії. Зазначимо, що навіть малі зміни в структурі найближчого оточення призводять до суттєвих



**Рис. 3.** Розраховані криві дисперсії міжзонної оптичної провідності  $\tilde{\sigma}(h\nu)$  кристалічного кобальту з ГЦК- (1) та ГЦУ- (2) ґратницями. Масштаб ліворуч по вісі ординат відноситься до ГЦК-кристалічного кобальту, а праворуч до кобальту з ГЦУ-ґратницею. На вставці наведено густину електронних станів  $N(E)$  кристалічного кобальту з ГЦК- (1) та ГЦУ- (2) ґратницями [9]. Початок відліку по вісі абсцис відповідає положенню Фермієвого рівня  $E_F$ .

змін в електронній підсистемі [7, 10]. Так, зміщення основного максимуму вбирання у спостережуваній області спектру (приблизно на 0,11 eV) та збільшення півширини цієї смуги вбирання в кристалах Co, порівняно з аморфним, свідчить про розширення енергетичних зон у зв'язку зі зменшенням міжатомових віддалей та збільшенням ймовірностей (матричних елементів) відповідних переходів (див. рис. 3). Однак розширенням енергетичних зон Co не вдається пояснити зменшення вбирання в низькоенергетичній області спектру ( $h\nu < 0,5$  eV).

Поява в спектрі  $\sigma(h\nu)$  аморфного кобальту нової смуги вбирання 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 спектру в околі Фермієвого рівня [6, 9]. Якщо в приповерхневій області (скін-шарі) з'являються електронні пастки, наприклад поверхневі стани, то вони збіднюють заповнені зони і тим самим знижують Ферміїв рівень. Крім того, внаслідок сильної неоднорідності аморфного зразку, на поверхні може існувати парамагнетна 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 ми вважаємо, що остання зумовлена переходами електронів з нової зони, пов'язаної з вакансіями, на Ферміїв рівень  $E_F$ . Тоді на основі експериментальних даних можна оцінити її положення в

електронному спектрі та півширини. Згідно з експериментальними даними ця зона розташована приблизно на 0,38 еВ нижче Фермієвого рівня  $E_F$  і її півширина складає приблизно 0,15 еВ. Точну оцінку можна було б зробити, якщо вдалося б розділити внески у вбирання 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 з дефектами структури; по-друге, із суттєвим зменшенням розміру зерен в плівкових зразках.

#### 4. ВИСНОВКИ

В електронному спектрі Со формується нова енергетична зона, яка розташована на 0,38 еВ нижче Фермієвого рівня  $E_F$ , що пов'язана з дефектами структури. Встановлено, що при структурних перетвореннях з аморфного в кристалічний стан, характер найближчого оточення суттєво не змінюється, хоча поява структурного порядку призводить до розширення енергетичних зон металу та їх зміщення в область високих енергій фотонів. Структурні перетворення призводять до перебудови електронного спектру кобальту, причому, поява додаткової смуги вбирання в довгохвильовій ділянці спектру вказує на те, що суттєві зміни в електронному спектрі відбуваються поблизу Фермієвого рівня.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. С. Стацук, 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: 742 (1986).
3. В. С. Стацук, Л. Р. Мовсесян, *УФЖ*, **31**, № 11: 1656 (1986).
4. Ю. В. Кудрявцев, И. В. Лежненко, *ФТТ*, **23**, вып. 2: 440 (1981).
5. S. Wakoh and J. Yamashita, *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, No. 5: 1151 (1970).
6. N. I. Kulikov and E. T. Kulatov, *J. Phys. F*, **2**, No. 10: 2267 (1982).
7. Л. В. Поперенко, В. С. Стацук, І. А. Шайкевич, В. А. Одарич, *Діагностика поверхні поляризованим світлом* (Київ: Київський університет: 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. Desjonquieres, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **9**, No. 1: 79 (1979).
10. L. V. Popereenko, V. S. Staschuk, and V. V. Vovchenko, *Funct. Matter*, **7**, No. 3: 482 (2000).
11. В. П. Широковский, М. М. Кириллова, Н. А. Шилкова, *ЖЭТФ*, **82**, № 3: 784 (1982).