

УДК 535.331 : 669.25

ВЛИЯНИЕ СЛОЯ ОКИСЛА НА ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОБАЛЬТА

Стащук В. С., Мовсеян Л. Р., Ясинская М. Н.

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния слоя окисла на оптические свойства кобальта. Показано, что слой окисла толщиной 4.5 нм приводит к ощутимым изменениям оптических характеристик. Определены параметры электронов проводимости и разделены вклады в оптическую проводимость от межзонных и внутризонных переходов. Экспериментальные данные сопоставляются с результатами теоретических расчетов межзонного поглощения, выполненных с учетом зависимости матричных элементов переходов от энергии.

На поверхности любого металла при нормальных условиях всегда присутствует слой окисла, который в той или иной степени влияет на оптические свойства отражающей поверхности. Для получения оптических характеристик поверхности, свободной от слоя окисла, необходимо сначала определить толщину этого слоя l , например, из тех же оптических измерений [1, 2]. Для этого измеряют эллипсометрические параметры ψ и Δ при различных углах падения φ (иногда достаточно трех углов) для нескольких длин волн. Далее, выбрав модель отражающей поверхности, с помощью ЭВМ рассчитывают для этих длин волн показатели преломления n и поглощения κ слоя и неокисленной поверхности, а также толщину слоя l [1, 2].

Затем, измерив в широкой области спектра n и κ окисленного образца, по данным о дисперсии показателя преломления массивного окисла и известной толщине l не представляет труда рассчитать n и κ неокисленной поверхности [3, 4].

В настоящей работе таким путем получены в широкой области спектра, включающей области внутризонного и межзонного поглощения, оптические постоянные неокисленного кобальта.

Оптические свойства кобальта ранее изучались неоднократно [5-7]. Результаты измерений в некоторых областях спектра существенно различаются. Одной из причин такого различия является неодинаковое влияние поверхностного слоя на результаты оптических измерений. Учет слоя окисла в этих и, насколько нам известно, других работах не проводился.

Исходными данными явились измеренные в широкой области спектра (0.25—17 мкм) при комнатной температуре оптические постоянные n и κ поликристаллического Co, которые представлены в виде графиков на рис. 1 (для нескольких длин волн измерены угловые зависимости этих величин). Видно, что зависимости $n(\lambda)$ и особенно $\kappa(\lambda)$ описываются довольно плавными кривыми. Эти результаты в области 2—17 мкм неплохо согласуются с данными [6, 7] и особенно [5]. Однако в области 0.7—1.8 мкм наши и литературные данные несколько различаются. Одной из причин этого, как отмечалось, является влияние поверхностного слоя, в том числе и слоя окисла, на результаты оптических измерений. В нашем случае подготовка образцов к измерениям включала механическую полировку, рекристаллизационный отжиг и электрополировку. Применение чувствительной приемно-регистрирующей системы в области 0.25—1.2 мкм позволило проводить измерения при малых (не более 0.3 мм) ширинах щелей монохроматора ДМР-4.

В результате измерений угловых зависимостей ψ и Δ и расчетов по программе EL5UV [2] получено, что на поверхности Co присутствует слой окисла толщиной $l=4.5$ нм. Воспользовавшись литературными данными о дисперсии показателя преломления массивного окисла CoO [8] и данными о толщине этого слоя рассчитали на основании измеренных n и κ эти же величины для неокисленного образца. Расчет выполнили с помощью формул Друде [4], так как толщина слоя $l \ll \lambda$ (расчет по более общим формулам Арчера или Хэла [3] приводит практически к тем же результатам).

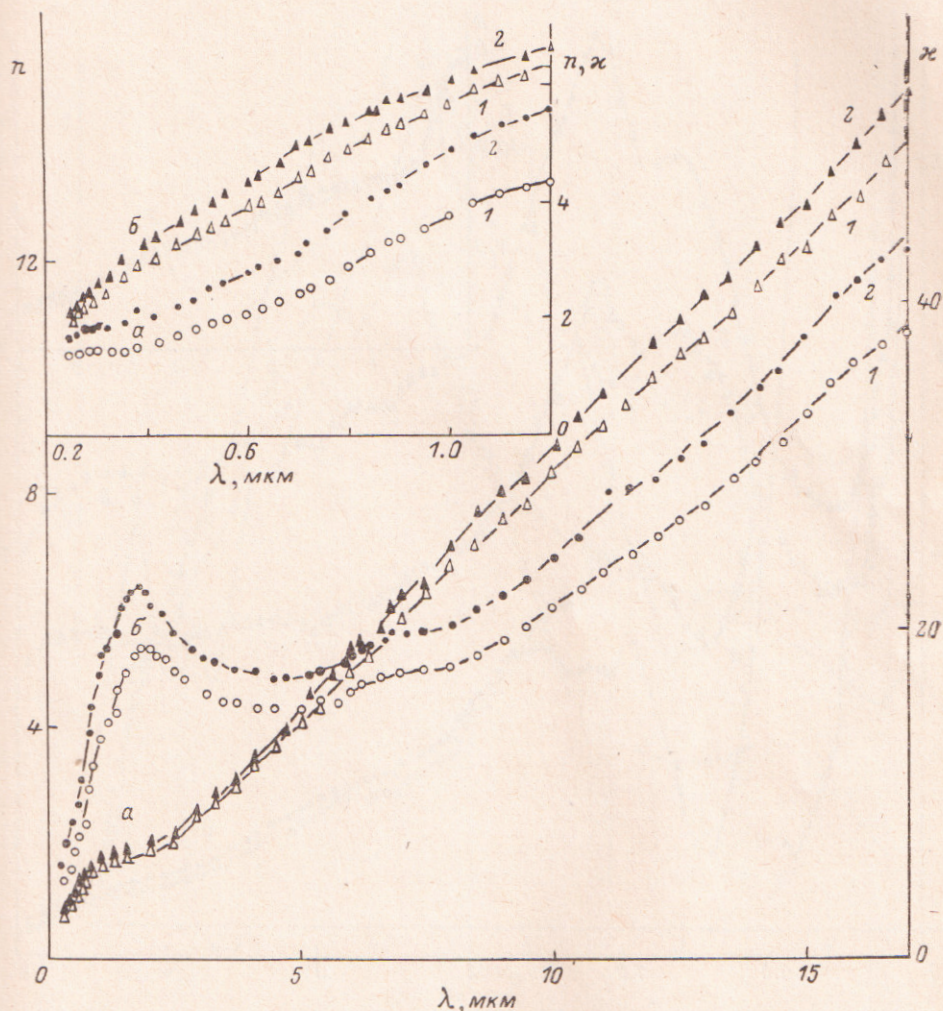


Рис. 1. Дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ (а) и показателя поглощения $\kappa(\lambda)$ (б) для окисленного (1) и неокисленного (2) кобальта.

Полученные значения n и κ неокисленного Co приведены на рис. 1. Видно, что характер зависимостей $n(\lambda)$ и $\kappa(\lambda)$ существенно не изменился, однако n и κ увеличились в среднем на 10 и 20% соответственно. Примерно такая же зависимость наблюдалась для железа [4].

Анализ зависимостей $n(\lambda)$ и $\kappa(\lambda)$ показал, что в области 9–17 мкм ($0.07 \div 0.14$ эВ) преобладают внутризонные переходы электронов. Хотя зависимости $\sigma(\epsilon)$ и описываются прямыми линиями, однако не проходят через начало координат. Следовательно, межзонные переходы в Co при малых энергиях ($0.07 \div 0.22$ эВ) не прекращаются и некоторые из них, по-видимому, являются практически бесцелевыми. Однако в области $0.07-0.14$ эВ их вклад в общее поглощение сравнительно невелик (по нашим оценкам, не более 20%). Рас-

считанные величины концентрации N (или плазменной частоты $\Omega = (4\pi Ne^2/m)^{1/2}$) и частоты соударений γ [9] как для окисленного, так и неокисленного Co практически не зависят от длины волны в той же области 9—17 мкм, где линейны диаграммы Арганда $\sigma(\epsilon)$. В области 9—17 мкм средние значения $N = 1.12 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и $\gamma = 3.4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ (окисленный Co), $N = 1.30 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и $\gamma = 6.0 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ (неокисленный Co). Видно, что слой окисла искажает данные о характеристиках электронов проводимости. Для окисленного образца величины N и γ , а также вычисленные по значениям этих величин плазменная частота Ω и пре-

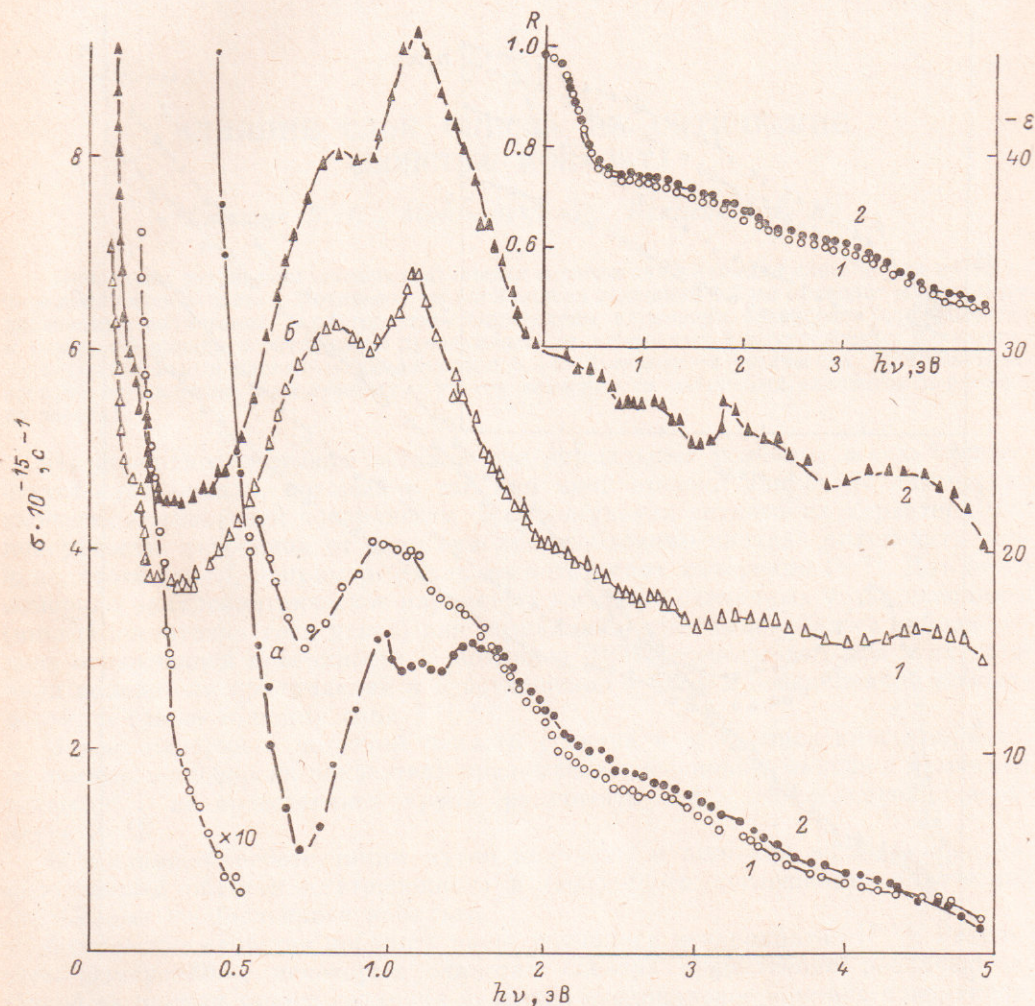


Рис. 2. Дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(h\nu)$ (а), световой проводимости $\sigma(h\nu)$ (б) и отражательной способности $R(h\nu)$ (на вставке) окисленного (1) и неокисленного кобальта (2).

дельное (при $\omega \rightarrow 0$) значение оптической проводимости σ_0 довольно неплохо совпадают с данными [5]. Согласно приведенным данным, в оптической проводимости в области релаксации электронов проводимости принимает участие малое число электронов: 0.11—0.14 в расчете на 1 атом (число валентных электронов атома Co — 9). Статическая проводимость $\sigma_{ст}$ в 3.3—3.5 раза выше предельного значения оптической проводимости σ_0 . Хотя этот факт известен сравнительно давно [10], однако он до сих пор не получил достаточно ясного объяснения. В [10] предполагается, что в оптической области более существенную роль играет квантовый механизм релаксации электронов, связанный с генерацией фононов возбужденными электронами проводимости.

В коротковолновой области ($h\nu > 0.3$ эВ) оптические свойства Co определяются в основном межзонными переходами электронов. Это хорошо видно из рис. 2, на котором приведены дисперсионные зависимости световой проводимости $\sigma(h\nu)$, диэлектрической проницаемости $\epsilon(h\nu)$, а на вставке и отражательной способности $R(h\nu)$ неокисленного Co. Величина R в области $0.25\text{--}17$ мкм изменяется с частотой довольно монотонно, хотя и в широких пределах ($0.45\text{--}0.98$). В спектре оптической проводимости $\sigma(h\nu)$ наблюдается мощная полоса

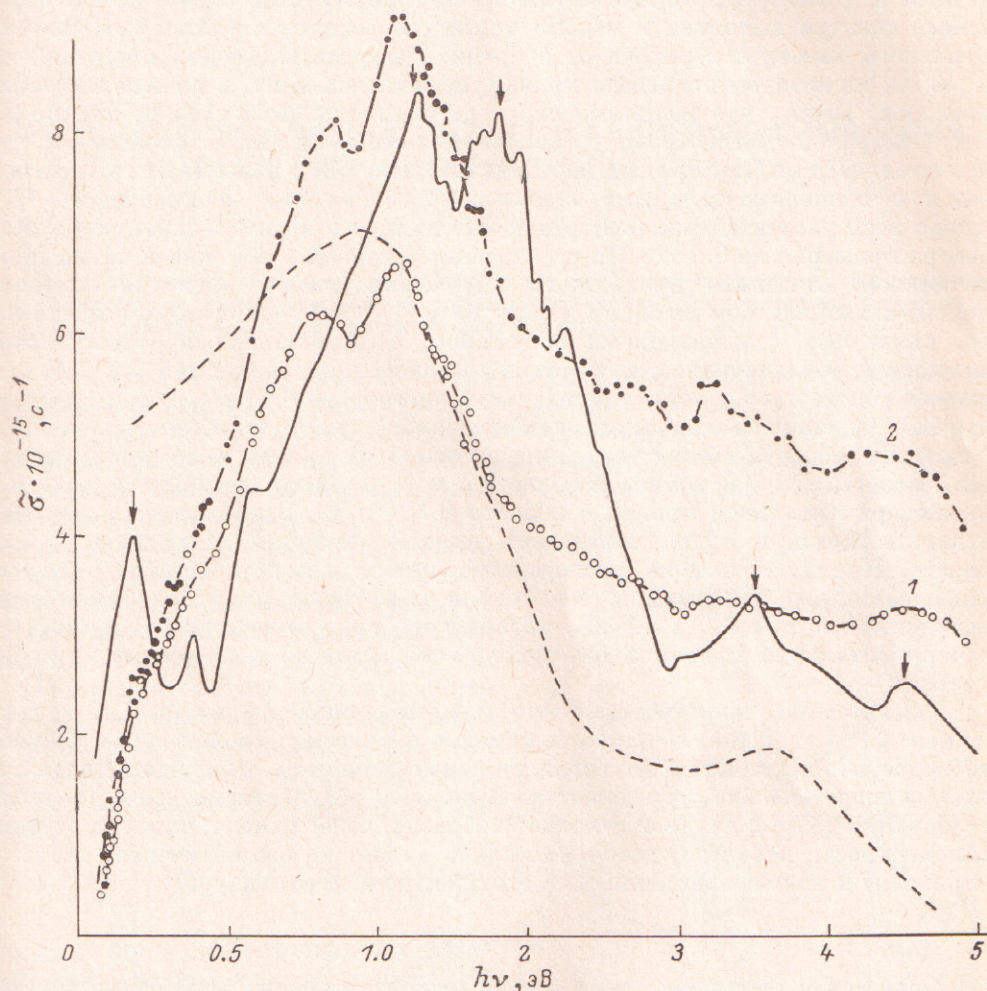


Рис. 3. Межзонная световая проводимость $\sigma(h\nu)$ окисленного (1) и неокисленного (2) кобальта.

Штриховой линией показана рассчитанная кривая в модели непрямых переходов, а сплошной — в модели прямых переходов с учетом матричного элемента перехода [11].

поглощения, которая проявила тонкую структуру с максимумами при 0.76 и 1.18 эВ. Ранее для поликристаллических образцов эта структура не наблюдалась. При исследовании монокристаллов обнаружена более сложная структура спектра $\sigma(h\nu)$ [7]. В коротковолновой области наблюдаются также слабые полосы с максимумами при 3.15—3.25 и 4.3—4.4 эВ.

Структуры спектра более отчетливо проявляются на кривой межзонной проводимости $\hat{\sigma}(h\nu) = \sigma(h\nu) - \sigma_0(h\nu)$ ($\sigma_0(h\nu)$ — вклад внутризонных переходов, рассчитанный на основании приведенных ранее характеристик N и γ электронов проводимости), которая для окисленного и неокисленного Co представлена на рис. 3. Видно, что слой окисла довольно сильно искажает форму основной полосы поглощения. Кроме того, в спектре $\hat{\sigma}(h\nu)$ неокисленного Co значительно резче проявилась структура полос с максимумами при 3.2 и 4.4 эВ. В целом

значения $\tilde{\epsilon}$ для неокисленного образца в 1.2—1.5 раза выше, чем для окисленного образца. Порог поглощения, который можно оценить по величине $h\nu$, при которой $\tilde{\epsilon} \rightarrow 0$, составляет 0.07—0.08 эВ. В спектрах $\tilde{\epsilon}(h\nu)$ появились также более слабые полосы при 0.2—0.3 и 2.1—2.3 эВ.

Таким образом, спектр поглощения $\tilde{\epsilon}(h\nu)$ в целом непростой и трудно надеяться на полную ясность при его интерпретации. Интерпретировать полученные результаты можно путем их сравнения с результатами теоретических расчетов [11] электронного и оптического спектров. В этой работе расчет оптического спектра выполнен в модели прямых переходов с учетом зависимости матричного элемента перехода от энергии. Результаты расчета представлены на рис. 3, на котором приведена кривая, полученная нами, в модели не прямых переходов. Видно, что не прямые переходы не могут объяснить не только детали спектра $\tilde{\epsilon}(h\nu)$, а и структуру основной полосы. Из рис. 3 также видно, что рассчитанная в модели прямых переходов кривая $\tilde{\epsilon}(h\nu)$ в целом неплохо согласуется с экспериментальными кривыми (особенно для неокисленного Co). Однако весь рассчитанный спектр как бы сдвинут в коротковолновую область спектра примерно на 0.4 эВ. На рассчитанной кривой $\tilde{\epsilon}(h\nu)$, как и на экспериментальной, отчетливо проявляется двухкомпонентная структура основной полосы, связанная с переходами между 10 и 11, 9 и 11 полосами в системе полос, связанных с электронами со спином, направленным противоположно спонтанной намагниченности. Величина расщепления составляет 0.55 эВ, что неплохо согласуется с экспериментальным значением 0.40 эВ (для неокисленного Co). Однако оба максимума, как отмечалось, сдвинуты в коротковолновую область на 0.45 эВ. Кроме того, на рассчитанной кривой $\tilde{\epsilon}(h\nu)$ наблюдаются еще 3 полосы в длинноволновой области с максимумами при 0.2, 0.4 и 0.6 эВ. На экспериментальной кривой в области 0.15—0.50 эВ наблюдается перегиб, свидетельствующий о дополнительном вкладе межзонных переходов в этой области. Наряду с этим на рассчитанной кривой в коротковолновой области наблюдается ряд максимумов, основными из которых являются максимумы, расположенные при 3.5 и 4.5 эВ, которые особенно отчетливо проявились на экспериментальной кривой неокисленного кобальта и расположены при 3.2 и 4.4 эВ.

Следовательно, теоретическая модель электронной структуры Co, предложенная в [11], в целом неплохо описывает оптические свойства Co. Однако, чтобы достичь количественного согласия с экспериментом, необходимы дополнительные теоретические исследования. В целом с результатами расчетов лучше согласуются данные для неокисленного образца. Слой окисла, присутствующий на поверхности кобальта, довольно сильно влияет на его оптические свойства и приводит к искажению данных об его электронной структуре.

Литература

- [1] Алгоритмы и программы для численного решения некоторых задач эллипсоидности / Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск, 1980. 190 с.
- [2] Касаткин Э. В. — Деп. в ВИНТИ 4.05.81, № 3620-81 деп.
- [3] Основы эллипсоидности / Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск, 1979. 419 с.
- [4] Стащук В. С., Горбань Н. Я., Петренко Т. Л. — Опт. и спектр., 1980, т. 49, в. 3, с. 573—577.
- [5] Болотин Г. А., Носков М. М., Сасовская И. И. — ФММ, 1973, т. 35, в. 4, с. 699—705.
- [6] Кудрявцев Ю. В., Лежненко И. В. — ФТТ, 1981, т. 23, в. 2, с. 440—448.
- [7] Кириллова М. М., Болотин Г. А., Номерованная Л. В. — Опт. и спектр., 1980, т. 49, в. 4, с. 742—748.
- [8] Rowell R. J., Spicer W. E. — Phys. Rev., 1970, v. 2, N 6, p. 2182—2193.
- [9] Мотулевич Г. П. Оптические свойства непреходных металлов: Труды ФИАН. М., 1971, т. 55, с. 3—150.
- [10] Носков М. М. Оптические и магнетооптические свойства металлов. Свердловск, 1983. 220 с.
- [11] Kulikov N. I., Kulatov E. T. — J. Phys. F., 1982, v. 12, N 10, p. 2267—2289.

Поступило в Редакцию 20 марта 1986 г.