

Взаимосвязь оптических свойств приповерхностных слоев и объемных характеристик аморфных сплавов

© В.Д. Карпуша, У.С. Швец

Сумский государственный университет,
40007 Сумы, Украина

E-mail: karpusha@sumdu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 5 мая 2006 г.)

Методом спектральной эллипсомерии исследованы приповерхностные слои аморфных металлических сплавов $Fe_{80}A_5B_{15}$ ($A = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) и $Fe_{78-x}Ni_xSi_9B_{13}$ ($x = 0, 1, 4, 8, 16, 21$ at.%), полученные методом спиннингования расплава. С помощью решения обратной задачи эллипсомерии определены характеристики оптических систем. Обнаружена взаимосвязь между особенностями оптических свойств приповерхностных слоев аморфных сплавов и их термической стабильностью.

PACS: 61.43.Dq, 78.20.-e

1. Введение

В настоящее время интенсивно исследуются и находят широкое практическое применение различные классы гетерогенных покрытий [1,2]. Одним из них являются аморфные металлические сплавы (АМС), большой интерес к которым обусловлен очевидными преимуществами физических свойств этих материалов по сравнению с традиционными.

На данный момент известно достаточно много способов, которые позволяют получить разупорядоченные металлические материалы. Однако в каждом случае получаемые образцы характеризуются неоднородностью атомной структуры по глубине сплава, изменением концентрации отдельных атомов и избыточному свободному объему в приповерхностном слое [3–5]. Одна из основных проблем, которая ограничивает область применения АМС, связана с их термической нестабильностью, с теми структурными процессами релаксации, которые имеют место в уже свежеприготовленных расплавах. Для такого рода материалов характерным является переход в ходе кристаллизации расплава из нестабильного состояния в метастабильное и в конечном итоге — в стабильное состояние. При таких условиях полученная кристаллическая структура АМС наследует структуру жидкости [6,7]. В этой связи для корректной интерпретации экспериментальных результатов необходимо комплексное применение как методов, изучающих объемные свойства АМС, так и их приповерхностные слои [8]. Существующие оптические методы, неразрушающие исследуемую поверхность и обладающие высокой чувствительностью, позволяют изучать приповерхностные свойства структурно и химически неоднородных объектов. К такого рода методам относится эллипсометрический метод, дающий информацию о толщине и оптических параметрах приповерхностного слоя исследуемого образца.

Круг задач в этом направлении непрерывно расширяется, что приводит к необходимости изучения все более сложных объектов, исследования которых и корректная

интерпретация результатов невозможны без моделирования структуры отражающей поверхности. Несмотря на различные способы получения таких систем и различия как в составе, так и в физико-химических свойствах в их описании возможно использование общих модельных представлений.

Цель настоящей работы — анализ взаимосвязи между полученными эллипсометрическим методом структурно-оптическими характеристиками приповерхностных слоев АМС $Fe_{80}AB_{15}$ и $Fe_{78-x}Ni_xSi_9B_{13}$ и их термической стабильностью.

2. Материалы и методика эксперимента

Исследовались группы АМС $Fe_{80}A_5B_{15}$ и $Fe_{78-x}Ni_xSi_9B_{13}$, полученные методом спиннингования расплава. Для первой группы сплавов в качестве примесного материала использовались следующие материалы — Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; для второй — изменялось содержание никеля в сплаве ($x = 0, 1, 4, 8, 16, 21$ at.%). Для изучения оптических свойств разупорядоченных систем в зависимости от энергии зондирующих фотонов применялся бесконтактный и неразрушающий поверхность спектроэллипсометрический метод Битти–Конна [9].

Учитывая структурную и химическую неоднородность АМС, в настоящей работе мы ввели эффективный параметр — „оптическую толщину“ приповерхностного слоя, который позволил заменить в модельных эллипсометрических представлениях приповерхностных слоев АМС его эффективным эквивалентом — однородной тонкой пленкой.

Оптические характеристики систем для модели „тонкая однородная пленка — однородная подложка“ определялись при угле падения света $\varphi = 74^\circ$ и длине волны падающего света $\lambda = 816$ nm, а также при угле падения света $\varphi = 72^\circ$ в диапазоне длин волн падающего света $\lambda = 248–1220$ nm для сплавов $Fe_{80}A_5B_{15}$ и $Fe_{78-x}Ni_xSi_9B_{13}$ соответственно.

В основе исходных модельных представлений для описания структурных параметров аморфных образцов использовалось основное уравнение эллипсометрии [9,10]. Оптические характеристики (n_1 — показатель преломления приповерхностного слоя, n_2 — показатель преломления подложки, k_1 — показатель поглощения приповерхностного слоя, k_2 — показатель поглощения подложки, d — толщина оптического слоя) определялись путем решения обратной задачи эллипсометрии — как минимизации функционала, содержащего неизвестные параметры систем, методом наименьших квадратов

$$F = \sum_{i=1}^N [(\Delta_i^c - \Delta_i^m)^2 - (\psi_i^c - \psi_i^m)^2],$$

где Δ_i^c, ψ_i^c — рассчитанные на основе данной модели эллипсометрические параметры; Δ_i^m, ψ_i^m — эллипсометрические параметры, полученные экспериментальным методом.

Использовался принцип отбора среди существующих решений, который позволил сузить класс возможных решений до компактного множества [11]. С учетом недостаточной точности спектральных методов эллипсометрии также проводилось исследование решения предложенной математической модели обратной задачи эллипсометрии на устойчивость путем отклонения начальных входных параметров на $\pm 5\%$ для оптических систем с неизвестными значениями коэффициента преломления n_1 пленки и ее оптической толщины d .

3. Результаты и их обсуждение

Используемая математическая модель на основе метода эллипсометрии позволила рассчитать оптические характеристики приповерхностных слоев систем. Достоверность полученной модели проверялась путем сравнения с результатами, представленными в работах [9,12] для систем с неизвестными оптическими толщинами d приповерхностного слоя и показателей преломления n_1 приповерхностного слоя. Такое сравнение показывает, что экспериментальные данные в работе [12] и полученные результаты отличаются незначительно (d на 1.2%; n_1 на 0.2%). Обработка экспериментальных результатов [9] показала, что d и n_1 отличаются на 2.4–17 и 0.9–13.9% соответственно.

Полученные результаты изменения оптической толщины d приповерхностного слоя и коэффициента преломления n_1 при отклонении последних на $\pm 5\%$ свидетельствуют об устойчивости предложенной математической модели и как следствие этого о возможности использования этой модели для решения обратной задачи в наших условиях эксперимента (погрешность 2–3%).

Итогом решения обратной задачи эллипсометрии для сплавов $\text{Fe}_{80}\text{A}_5\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{78-x}\text{Ni}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ является нахождение эффективных показателя преломления и поглощения пленки (n_1, k_1) и подложки (n_2, k_2), а также оптической толщины d неоднородного приповерхностного слоя. Зависимость целевого функционала F от (n_1, d)

для сплава $\text{Fe}_{80}\text{V}_5\text{B}_{15}$ представлена на рис. 1, которая имеет, как видно, сложную структуру.

Следует отметить, что уменьшение шага исследуемых параметров системы в процедуре их вычисления приведет к образованию гладкой поверхности (рис. 1). В то же время затраты времени на программные вычисления обратной задачи возрастут значительно. Полученное решение попадает в область, где оно принимает глобальное минимальное значение, поэтому математическая модель не нуждается в применении специальных методов для решения обратной задачи.

Зависимости оптической толщины d неоднородного приповерхностного слоя и температуры кристаллизации T_{cr} от типа легирующего элемента для сплава $\text{Fe}_{80}\text{A}_5\text{B}_{15}$ (рис. 2) имеют подобный характер: сплав с максимальной или минимальной оптической толщиной d приповерхностного слоя характеризуется соответственно максимальной или минимальной температурой кри-

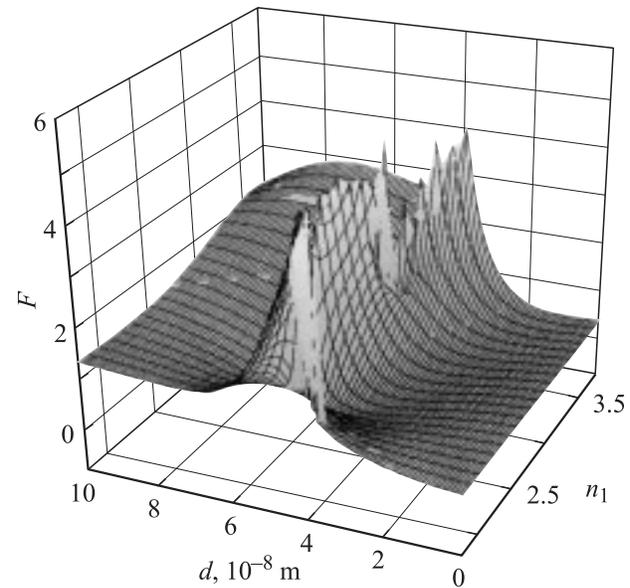


Рис. 1. Зависимость целевого функционала F от показателя преломления n_1 и оптической толщины d приповерхностного слоя.

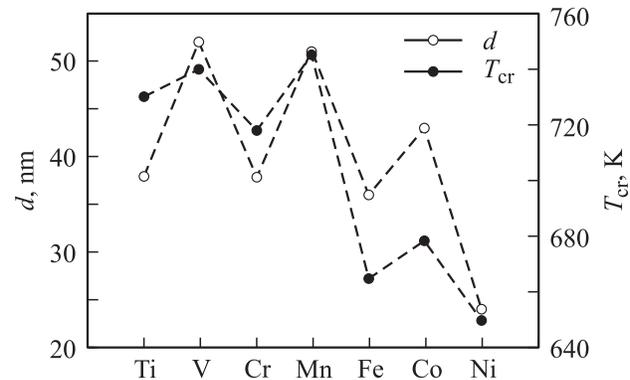


Рис. 2. Зависимости оптической толщины d неоднородного приповерхностного слоя и температуры кристаллизации T_{cr} от типа легирующего элемента для сплава $\text{Fe}_{80}\text{A}_5\text{B}_{15}$.

Зависимости оптической толщины d неоднородного приповерхностного слоя и температуры кристаллизации T_{cr} от содержания Ni в сплаве $Fe_{78-x}Ni_xSi_9B_{13}$ для длины волны $\lambda = 820$ nm

x , at%	d , nm	T_{cr} , K
9	40	820
1	38	820
4	35	800
8	32	790
16	33	780
21	31	790

сталлизации T_{cr} . Также экспериментально установлено качественно сходное влияние изменения содержания никеля в сплаве $Fe_{78-x}Ni_xSi_9B_{13}$ на оптическую толщину d приповерхностного слоя и температуру кристаллизации T_{cr} (см. таблицу).

Выявлено, что такая взаимосвязь оптической толщины d приповерхностного слоя и температуры кристаллизации T_{cr} прослеживается при больших длинах волн. Это объясняется увеличением толщины зондируемого слоя при увеличении длины волны падающего света: увеличивается информативность приповерхностного слоя, а следовательно, и результатов исследования.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что сложная атомно-электронная структура переходного слоя непосредственно связана с объемными свойствами аморфных сплавов в целом, что в конечном итоге является следствием наследования АМС структуры жидкости. Необходимо отметить, что в рассматриваемой модели отражающей поверхности не учитывается топологическая структура приповерхностного слоя. Тем не менее именно полученные эффективные модельные значения приповерхностного слоя АМС являются параметрами, связывающими особенности структуры приповерхностного слоя и термическую стабильность всего образца.

На рис. 3 приведены зависимости температуры кристаллизации T_{cr} и оптической проводимости σ для

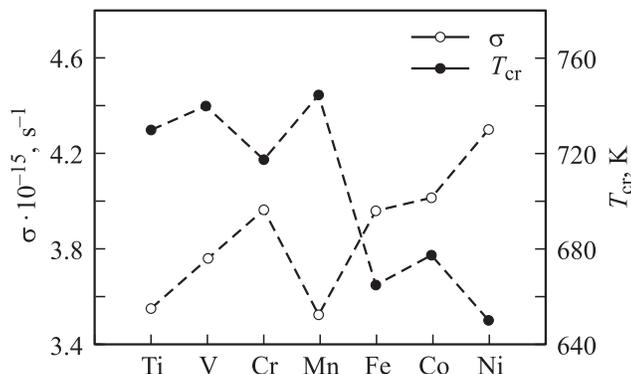


Рис. 3. Зависимости оптической проводимости $\sigma(h\nu)$ и температуры кристаллизации T_{cr} от типа легирующего элемента для сплава $Fe_{80}A_5B_{15}$.

длины волны падающего света $\lambda = 827.5$ nm от типа легирующего элемента для сплава $Fe_{80}A_5B_{15}$. Видно, что они носят антибатный характер: с увеличением порядкового номера атомов примеси температура кристаллизации T_{cr} уменьшается, а значение оптической проводимости $\sigma(h\nu)$ увеличивается. Поскольку абсолютные значения $\sigma(h\nu)$ зависят от плотности электронных состояний на уровне Ферми, можно предположить, что выполняется критерий Нагеля–Таука. В соответствии с ним для элемента, имеющего наименьшую термическую стабильность, т.е. наименьшую температуру кристаллизации T_{cr} , плотность электронных состояний будет наибольшая. Полученные результаты являются подтверждением критерия о стабильности аморфных сплавов, поскольку с увеличением порядкового номера атомов примесного материала значения оптической проводимости $\sigma(h\nu)$ и температуры кристаллизации T_{cr} изменяются антибатно по отношению друг к другу.

4. Заключение

Подобный характер зависимостей оптической толщины d приповерхностного слоя и температуры кристаллизации T_{cr} от типа легирующего элемента АМС указывает на прямую взаимосвязь между объемными и приповерхностными свойствами аморфных сплавов.

Экспериментальные зависимости значений оптической проводимости $\sigma(h\nu)$ для длины волны падающего света $\lambda = 827.5$ nm и температуры кристаллизации T_{cr} от типа легирующего элемента имеют антибатную зависимость, что подтверждает критерий Нагеля–Таука о стабильности аморфных сплавов.

Список литературы

- [1] L.G. Grechko, V.G. Levandovskii, V.V. Motrich, V.Yu. Reshetnyak. *Functional mater.* **2**, 194 (1990).
- [2] С.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. *Оптика малых частинок і дисперсних середовищ*. Наук. думка, Киев (1999). 348 с.
- [3] М.Л. Дмитрук, Т.А. Михайлик, В.Р. Романюк. *Фізика і хімія твердого тіла* **2**, 179 (2001).
- [4] В.И. Бетехтин, Е.Л. Гюлиханов, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова, О.В. Толочко. *ФТТ* **42**, 1420 (2000).
- [5] В.И. Бетехтин, А.М. Глезер, А.Г. Кадомцев, А.Ю. Кипяткова. *ФТТ* **40**, 85 (1998).
- [6] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Толочко. *ФТТ* **43**, 1815 (2001).
- [7] В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, О.В. Амосова. *Изв. АН* **67**, 818 (2003).
- [8] Д.И. Биленко, В.П. Полянская, М.А. Гецьман, Д.А. Горин, А.А. Невешкин, А.М. Яценко. *ЖТФ* **75**, 69 (2005).
- [9] *Основы эллипсометрии* / Под ред. А.В. Ржанова. Наука, Новосибирск (1978). 424 с.
- [10] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет*. Мир, М. (1981). 584 с.
- [11] А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. *Методы решения некорректных задач*. Наука, М. (1974). 224 с.
- [12] *Эллипсометрия в науке и технике*. Выпуск 2 // Сб. тр. АН СССР. Новосибирск (1990). 189 с.