

УДК 535.51:539.374
PACS 61.43.Dg, 78.20.-e

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ І ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ

У. Швець

*Сумський державний університет
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна
e-mail: ushvets@yandex.ru*

Встановлено, що положення більшості точок на графіках спектральних залежностей оптичних параметрів для аморфних сплавів апроксимується гармоніками з незмінним кроком і величиною відносного зсуву. Довжина хвилі кожної з гармонік відповідає довжині хвилі електронів відповідних енергетичних підрівнів і визначається електронною структурою зразка. Це дає змогу оцінити досягнуту точність еліпсометричного визначення оптичних параметрів.

Ключові слова: аморфні металеві сплави, еліпсометрія, електронна структура, оптичні параметри, спектральна залежність.

Початок інтенсивного вивчення аморфних металів і сплавів датується приблизно серединою 20-го століття, але і до цього часу ці тверді тіла привертають значну увагу науковців, як в галузі фундаментальних досліджень, так і прикладних розробок.

Сфера використання аморфних сплавів постійно розширюється, що обумовлюється системою їх унікальних фізико-механічних властивостей. Безумовно, всі властивості аморфних тіл пов'язані зі структурними, хімічними, фізичними та термодинамічними особливостями [1–3]. Проте ці матеріали, своєю чергою, виявилися більш складними для описання в порівнянні з кристалічним станом та рідиною. І, як наслідок цього, багато задач, що досліджують властивості некристалічних твердих тіл, ще не отримали однозначного вирішення.

Відомо, що значна частина макровластивостей твердого тіла обумовлена енергетичним спектром електронів. Наявність деякої впорядкованості атомів біля поверхні і хаотичність їх розміщення у решті об'єму вимагають особливих підходів до опису їх атомної структури. Результати дослідження топологічної структури аморфних сплавів (без урахування електронної) не в змозі пояснити всю сукупність їх властивостей.

Ефективним методом експериментального дослідження електронної структури аморфних металевих сплавів є оптичний метод, зокрема еліпсометричні вимірювання [4–6]. Принциповою перевагою цих методів над енергетичними є висока

чутливість вимірювань амплітудно-фазових співвідношень поля світлових хвиль, які взаємодіють із середовищем оптичної системи, а також безконтактність. За наявності зв'язку атомно-електронної структури аморфних сплавів з їх оптичними властивостями, з'являється можливість дослідження приповерхневих шарів, об'ємних характеристик всього сплаву в цілому [7]. Методи прикладної еліпсометрії не до кінця опановані і тому постійно оновлюються прогресивними науково-експериментальними технологіями у поляризаційно-оптичному наноматеріалознавстві [8].

Мета роботи полягає в отриманні спектральних залежностей оптичних характеристик аморфних сплавів, у встановленні взаємозв'язку оптичних параметрів та електронної структури зразків та визначенні досяжної точності еліпсометричних вимірювань.

Досліджували зразки аморфних сплавів: $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$, виготовлені методами спінінгування розчину із швидкістю охолодження $V = 10^6$ К/с. Для отримання дзеркальної поверхні зразків застосовувалося механічне полірування з використанням паст типу АСМ. Багатокомпонентні сплави були представлені у вигляді стрічок, товщиною 40 мкм та шириною 2 см. Для визначення оптичних параметрів аморфних сплавів був використаний спектроеліпсометричний метод Бітті–Кона для кута падіння світла $\varphi = 72^\circ$ у діапазоні довжин хвиль $\lambda = 500\text{--}1250$ нм. Оптичні характеристики досліджуваних зразків (коефіцієнт заломлення n_1 і поглинання k_1 плівки, коефіцієнт заломлення n_2 і поглинання k_2 підкладки, оптична товщина приповерхневого шару d) отримані для моделі “тонка однорідна плівка – однорідна підкладка” на підставі основного рівняння еліпсометрії:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \text{tg } \psi e^{i\Delta}, \quad (1)$$

де R_p , R_s — комплексні коефіцієнти відбиття p - і s -компонент поляризованого світла відповідно; Δ — зсув фаз між ортогональними компонентами еліптично поляризованого світла; ψ — азимут відновленої лінійної поляризації.

Обчислення параметрів сплавів виконувалося при вирішенні оберненої задачі еліпсометрії. В якості приблизного рішення приймали такий елемент (n_1 , k_1 , n_2 , k_2 , d) з множини заздалегідь обмеженого підкласу можливих рішень, на якому нев'язка F сягала свого мінімуму [9]:

$$F = \sum [(\Delta_i^c - \Delta_i^m)^2 + (\psi_i^c - \psi_i^m)^2] \rightarrow \min, \quad (2)$$

де (Δ_i^c, ψ_i^c) — розраховані на основі цієї моделі еліпсометричні параметри; (Δ_i^m, ψ_i^m) — еліпсометричні параметри, експериментально отримані методом Бітті–Кона.

Відомо, що обернена задача еліпсометрії належить до класу некоректно поставлених задач [10], що, своєю чергою, зумовлює її чутливість до вибору початкового наближення. Для його знаходження використовувалася модель “напівнескінченного середовища” [11]:

$$n^2 - k^2 = \sin^2 \varphi_0 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right),$$

$$2nk = \sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2},$$
(3)

де n — ефективне значення показника заломлення всієї системи; k — ефективне значення показника поглинання системи; φ_0 — кут падіння світла на поверхню досліджуваного зразка.

Аналіз залежностей оптичних параметрів сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ від довжини хвилі падаючого світла показав, що положення переважної більшості точок спектральних залежностей апроксимується трьома гармоніками.

Частини гармонік проведені через найочевидніше розміщені точки. Окреслені таким чином ділянки кривих 1, 2, 3 (рис. 1) інтерпольовані на решту точок. З'ясовано, що всі розраховані точки задовільно наближені до створених кривих. Ці ж гармоніки перенесені на спектральні залежності оптичних параметрів інших експериментів і скрізь спостерігалось переважаче попадання розрахункових точок спектральних залежностей на лінії гармонік.

Встановлено, що кроки гармонік і їх взаємне розташування при апроксимації спектральних залежностей всіх оптичних параметрів не змінюються. Це свідчить про їх хвильову природу, на залежність від енергії електронів різних енергетичних підрівнів.

Дослідження отриманих закономірностей дозволило зробити висновок, що в цьому інтервалі довжин хвиль середнє значення спектральної залежності кожного оптичного параметра аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ знаходиться на середній лінії гармонік. При цьому тренд точок спектральних залежностей є пряма лінія, а відхилення від неї (чи від середньої лінії гармонік) можна пояснити взаємодією фотонів з електромагнітним полем електронів різних енергетичних рівнів.

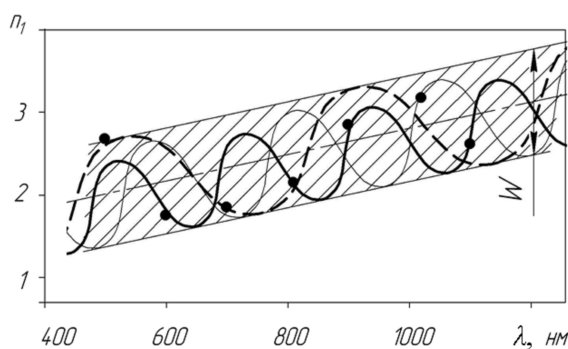


Рис. 1. Розміщення гармонік на розрахункових точках спектральної залежності показника заломлення приповерхневого шару n_1 матової поверхні аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$

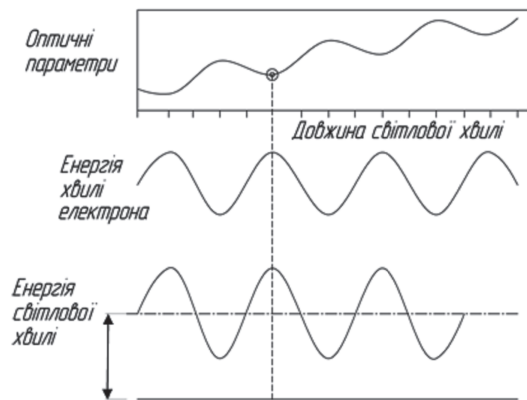


Рис. 2. Вплив на оптичні параметри аморфного сплаву взаємодії енергетичних хвиль електронів та світла

Утворення гармонійних складових спектральних залежностей оптичних показників аморфного сплаву можна пояснити проявом хвильових властивостей електрона і падаючого світла. Так, коли збігаються енергетичні максимуми світлової хвилі і хвилі електрона, відбувається зменшення амплітуди досліджуваного оптичного параметра. При подальшому поступовому збільшенні довжини світлової хвилі максимуми розходяться і чергове мінімальне значення оптичного параметра можливе коли збігаються максимум енергії світлової хвилі і наступний енергетичний максимум хвилі електрона (рис. 2). Отже, різниця між довжинами світлових хвиль, які утворюють сусідні максимуми або мінімуми утвореної гармоніки на спектральній залежності того чи іншого оптичного параметра, відповідає довжині хвилі електрона λ_e . Відповідно до цього змінюються оптичні параметри, що відображають взаємодію світла з поверхнею аморфного сплаву.

Розподілення електронів у атомах, що входять до складу аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ наведено у табл. 1.

Табл. 1. Кількість електронів на енергетичних рівнях і підрівнях в атомах Ni, Fe, B

	<i>K</i>		<i>L</i>		<i>M</i>			<i>N</i>
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	
B	2	2	1					
Fe	2	2	6	2	6	6	2	
Ni	2	2	6	2	6	8	2	

Рівні *K*, *L*, *M*, *N* визначають деяку енергетичну зону, в межах якої точне значення енергії електрона визначається підрівнем. У цьому разі, відповідно до правила Клечковського заповнення орбіталей, збільшення енергії на енергетичних підрівнях відбувається у наступному порядку [12, 13]:

$$3s < 3p < 4s < 3d. \quad (4)$$

Тому довжина хвилі $3d$ -електронів для перелічених атомів найменша. А далі, довжини хвиль електронів відповідних енергетичних підрівнів збільшуються згідно виразу (4). Отже, перша гармоніка є результатом взаємодії світлової хвилі з $3d$ -електронами, друга гармоніка — з $4s$ -електронами і третя гармоніка — з $3p$ -електронами (див. рис. 1).

Таким чином, збіг розрахункових точок, отриманих у ході моделювання аморфних сплавів $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ і $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$, з експериментально встановленими гармоніками вказує на можливість аналізу їх електронної структури методом еліпсометрії. Отримані закономірності дозволяють припустити, що довжина хвилі кожної з гармонік відповідає довжині хвилі електронів, відповідних енергетичних підрівнів. Безпосереднє вимірювання на графіках дає наступні приблизні значення довжин хвиль:

- $3d$ -електрони — $\lambda = 216$ нм;
- $4s$ -електрони — $\lambda = 240$ нм;
- $3p$ -електрони — $\lambda = 396$ нм.

Розбіжність деяких точок зі встановленими гармоніками може бути пояснена похибкою експериментів, імовірнісним значенням розрахункових точок, а також імовірнісним розмежуванням енергетичних рівнів. Можливо також, що ці точки є наслідком взаємодії світлової хвилі з $2p$ -електронами бору, яких значно менше у порівнянні з електронами згаданих енергетичних рівнів нікелю і заліза (процентний вміст В в аморфному сплаві $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ поступається Ni і Fe) або з $3s$ -електронами нікелю і заліза.

Спектроеліпсометричне дослідження зразка нікелю (рис. 3) засвідчило, що параметри гармонік на цьому рисунку збігаються з параметрами раніше встановлених гармонік (див. рис. 1). Отже, виділені гармоніки спектральних залежностей досліджуваних сплавів пояснюються не процентним вмістом нікелю і заліза в сплавах, а саме їх електронною структурою.

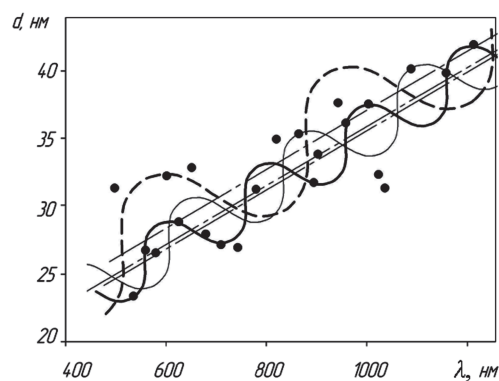


Рис. 3. Гармонійні складові залежності оптичної товщини приповерхневого шару d зразка нікелю від довжини хвилі падаючого світла λ

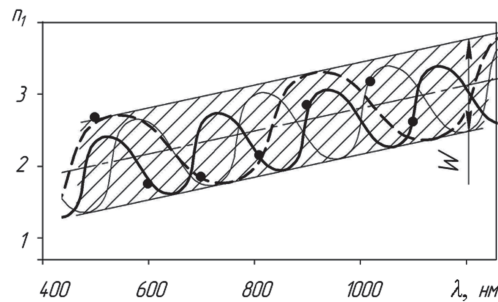


Рис. 4. Гармоніки на розрахункових точках спектральної залежності показника заломлення приповерхневого шару n_1 полірованої блискучої поверхні аморфного сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$

Апроксимація гармоніками результатів дає змогу оцінити точність еліпсометричних досліджень. Середнє квадратичне відхилення, що характеризує розсіювання значень визначається виразом

$$s = \sqrt{\frac{\sum (p_i - p_{av})^2}{n - 1}}. \quad (5)$$

Найчастіше зустрічається і застосовується теоретичний закон розсіювання випадкової величини Гауса (нормальний закон). При цьому щільність вірогідності нормального закону визначається рівнянням

$$p(y) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(p_i - p_{av})^2}{2s^2} \right]. \quad (6)$$

За величину поля розсіювання приймають зону, яка дорівнює $6s$. У межах цієї зони знаходяться 99,73 всіх значень параметрів. Якщо вважати, що розподілення випадкових значень оптичних параметрів відбувається за нормальним законом, то

$$s = \frac{W}{6}, \quad (7)$$

де W — відстань вздовж осі ординат між лініями, паралельними середній лінії і проведеними через максимум і мінімум гармонік (рис. 4).

Вираз (7) дає змогу оцінити точність еліпсометричного методу, залежну від середньоквадратичного відхилення досліджуваного оптичного параметра, яке визначається ймовірнісним характером взаємодії фотонів та електронів.

Отже, аналіз спектральних залежностей оптичних параметрів аморфних сплавів показав, що положення на графіках переважної більшості розрахункових точок апроксимується гармоніками з незмінними кроком та величиною відносного зсуву.

Отримані закономірності дозволяють припустити, що довжина хвилі кожної з гармонік відповідає довжині хвилі електронів відповідних енергетичних підрівнів і визначається електронною структурою зразка.

Апроксимація гармоніками результатів розрахунку дозволяє оцінити досяжну точність еліпсометричного визначення оптичних параметрів, якщо вважати, що розподіл їх випадкових значень відбувається за нормальним законом.

Автор висловлює подяку доц. В. Д. Карпуші за обговорення результатів.

1. Babich M. Correlation between the electronic structure and thermostability of the Fe-based soft magnetic glasses / M. Babich, O. Nakonechna, I. Plyushchay et. al. // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2002. – Vol. 3, № 2. – P. 272–275.
2. Nakonechnaya O. The Peculiarities of the electronic structure of NiPdP based amorphous alloys / O. Nakonechnaya, I. Plyushchay, O. Yeremenko et. al. // *Фіз. і хім. тв. тіла*. – 2005. – Т. 6, № 1. – С. 78–81.
3. Park Kyoung-Won. Effect of the atomic packing density on the structural change rate of amorphous alloys under elastostatic stress / Park Kyoung-Won, Wakeda Masato, Shibutani Yoji et. al. // *Metals and Materials International*. – 2008. – Vol. 14, № 2. – P. 159–163.
4. Johs B. Quantifying the accuracy of ellipsometer systems / B. Johs, C. M. Herzinger // *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2008. – № 5. – P. 1301–1035.
5. Kostruba A. M. Optimization of experimental conditions for ellipsometric studies of ultra-thin absorptive films / A. M. Kostruba // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2003. – Vol. 4, № 4. – P. 177–186.
6. Losurdo M. Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives / Losurdo Maria, Bergmair Michael, Bruno Giovanni et. al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2009. – Vol. 11, № 7. – P. 1521–1554.
7. Карпуша В. Д. Взаимосвязь оптических свойств приповерхностных слоев и объемных характеристик аморфных сплавов / В. Д. Карпуша, У. С. Швець // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49. – Вып. 3. – С. 465–467.
8. Черезова Л. А. Ионно-лучевые методы в оптической технологии / Л. А. Черезова. – СПб : СПбГУ ИТМО, 2007. – 151 с.
9. Tompkins H. G. Handbook of ellipsometry / H. G. Tompkins, E. A. Irene. – New York : Springer. – 2005. – 870 p. (1994).
10. Тихонов А. Н. Методы решения некорректных задач / А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. – М. : Наука, 1975. – 224 с.
11. Азам Р. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. Азам, Н. Башара. – М. : Мир, 1981. – 548 с.
12. Глинка Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 1983. – 702 с.
13. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1989. – 768 с.

**CORRELATION BETWEEN THE OPTICAL
PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE
OF AMORPHOUS ALLOYS**

U. Shvets

*Sumy State University
Rimskiy-Korsakov str., 2, 40007 Sumy, Ukraine
e-mail: ushvets@yandex.ru*

It is shown that the positions of the majority of points on the graphs referred to spectral dependences of the optical parameters of amorphous alloys can be approximated by harmonics, with invariable steps and relative shift sizes. The wavelength of each of the harmonic conforms to the electronic wavelength of the corresponding energy sublevel and is determined by the electronic structure of sample. This enables one to estimate the achievable ellipsometric precision for the optical parameters.

Key words: amorphous metal alloys, ellipsometry, electronic structure, optical properties, spectral dependence.

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ОПТИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
АМОРФНЫХ СПЛАВОВ**

У. Швець

*Сумский государственный университет
ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина
e-mail: ushvets@yandex.ru*

Установлено, что положение большинства точек на графиках спектральных зависимостей оптических параметров для аморфных сплавов аппроксимируется гармониками с неизменными шагом и величиной относительного сдвига. Длина волны каждой из гармоник соответствует длинам волн электронов соответствующий энергетических подуровней и определяется электронной структурой образца. Это позволяет оценить достижимую точность эллипсометрического определения параметров.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, эллипсометрия, электронная структура, оптические параметры, спектральная зависимость.

Статтю отримано: 23.11.2010
Прийнято до друку: 14.07.2011