

УДК 535.393 : 539.213 : 669.25

© 1990

**ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
АМОРФНЫХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ $Co_{1-x}W_x$
ПРИ ИХ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МЕТОДАМИ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Б. П. Вознюк, Р. Гонтаж, Я. Дубовик,
Ю. В. Кудрявцев, Н. А. Лесник*

Проведено исследование оптических и магнитных свойств аморфных и отожженных пленок сплавов кобальт—вольфрам, полученных электролитическим осаждением. Содержание вольфрама в пленках составляло 15, 20 и 23 ат.%. Показано, что анализ спектров оптической проводимости и ЯМР позволяет сделать оценки характера ближайшего окружения в сплавах и наблюдать за его тонкими изменениями, вызванными структурной релаксацией, которые не регистрируются традиционными методами изучения структуры. Сделан вывод, что действительно аморфное состояние в этих сплавах обладает существенно отличными от кристаллического оптическими свойствами и параметрами ЯМР. Проведена оценка энергетического спектра электронов в сплавах, находящихся в аморфном состоянии.

Аморфные пленки сплавов кобальт—вольфрам обладают рядом интересных магнитных свойств, что в сочетании с их высокой термической стабильностью и отличными механическими качествами объясняет интерес исследователей к ним [1]. Большинство существующих работ связано с изучением свойств аморфных сплавов $Co_{1-x}W_x$ с малым ($x < 0.10$) содержанием вольфрама. К сожалению, информации по данной системе явно недостаточно. В частности, недостаточно изученной является структура аморфных пленок — основополагающая характеристика образцов при проведении исследований типа «структура—свойство».

Известно, что подобные дифракционные картины могут давать как действительно аморфное состояние, так и высокодисперсное кристаллическое с размером кристаллитов, не превышающим 2—5 нм. Поэтому при изучении структурно-зависящих свойств аморфных сплавов, кроме традиционных методов исследования структуры (рентгеноструктурного и электронно-микроскопического), обладающих ограниченными возможностями для решения такого рода задач, необходимо использовать и другие методики с высоким разрешением, позволяющие получать информацию о химическом и топологическом порядке вплоть до первой координационной сферы.

К числу таких методик могут быть отнесены ЯМР и оптическая спектроскопия. Действительно, распределение полей сверхтонкого взаимодействия (спектр ЯМР) на активных ядрах ферромагнетика с небольшими добавками неферромагнитного металла обусловлено в основном взаимодействием атомов в первой координационной сфере около активного (обладающего ядерным магнитным моментом) атома. Замещение ферромагнитного атома немагнитным так изменяет взаимодействие, что сверхтонкое поле на ядре уменьшается на величину вклада от замещенного ферромагнитного атома.

Кроме ЯМР-спектроскопии косвенные представления о структуре ближнего порядка в сплавах на основе переходных $3d$ -металлов могут быть также получены из изучения спектральных зависимостей оптической проводимости (ОП). Известно [2], что в таких сплавах основная структура спектра ОП в области межзонного поглощения обусловлена переходами электронов между энергетическими состояниями d -типа, в формировании основных черт которых решающее влияние оказывает структура ближайшего окружения в сплаве. Поэтому изменение химического или топологического порядка в сплавах на основе $3d$ -переходных металлов при структурных превращениях должно сопровождаться изменениями в спектрах ОП и ЯМР.

Обоснованием такой постановки задачи могут служить результаты работы [3], в которой был проведен аналогичный комплекс исследований на аморфных пленках сплавов кобальт—вольфрам.

Целью настоящей работы являлось проведение комплексного исследования особенностей взаимосвязи изменения структуры аморфных пленок сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{W}_x$, происходящих при структурной релаксации и кристаллизации, с изменением их оптических и магнитных свойств.

1. Методика проведения эксперимента

В работе были исследованы пленки сплавов кобальт—вольфрам, полученные путем электролитического осаждения, содержание вольфрама в которых составляло 15, 20 и 23 ат.%. Условия приготовления пленок были аналогичны приведенным в работе [4]. Электролит имел следующий состав: 39 г/л NaWO_4 , 12.5—25 г/л CoSO_4 , 66 г/л лимонной кислоты. Кислотность электролита ($\text{pH}=7.8$) поддерживалась путем добавления в него необходимого количества гидроксида аммония. Пленки сплавов толщиной 0.2—1.0 мкм осаждались при температуре 343 К на стеклянные подложки, предварительно покрытые путем вакуумного осаждения слоями хрома и меди. Анализ состава пленок проводился методом рентгеновской флуоресценции с точностью порядка $\pm 3\%$. Как показали рентгеноструктурный и электронно-микроскопический анализы образцов, пленки всех исследованных составов после получения находились в аморфном состоянии.

Оптические постоянные (показатели преломления n и поглощения k) пленок сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{W}_x$ измеряли при температуре 293 К по методу Битти с использованием одного отражения от поверхности образцов в спектральной области 0.325—2.5 мкм (3.8—0.5 эВ). Разброс значений n и k от средней величины, полученной в результате нескольких измерений, в видимой и ближней ИК-областях спектра составлял 1—2%, а на краях спектрального интервала доходил до 5%. По полученным значениям n и k рассчитывали энергетическую зависимость оптической проводимости $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$.

Спектр ядерного магнитного резонанса пленок сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{W}_x$ и чистого кобальта наблюдали методом спинового эха при температурах 2 и 4.2 К. Намагниченность образцов измеряли по методу Фарадея в поле 5 кЭ.

Отжиг образцов при различных температурах проводили в вакууме порядка $1 \cdot 10^{-4}$ Па в той же камере, в которой проводилось измерение оптических свойств.

Кристаллизация аморфных пленок всех исследованных сплавов происходила при различных температурах, но по одной схеме, в результате которой выделялись кобальт и кристаллическая фаза Co_3W .

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности насыщения для пленок сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{W}_x$ с $x=0.15$ и 0.23. Эффективные моменты на атомах кобальта, оцененные с помощью экстраполяции этих

зависимостей на 0 К, составляют соответственно 0.7 и 0.4 мБ/ат. При увеличении содержания вольфрама с 15 до 23 ат. % температура Кюри T_c , определяемая как точка перегиба на зависимости $M_H(T)$, падает с 470 до 220 К. Из рис. 1 также следует, что T_c для сплавов заметно ниже температуры кристаллизации, обозначенной на рис. 1 стрелками.

Необходимо отметить, что величина намагниченности насыщения электролитически осажденных пленок сплавов $Co_{1-x}W_x$ существенно (на 30 %) меньше, чем для пленок тех же сплавов, полученных радио-частотным распылением [1]. Такое отличие может быть связано с формированием различных структур аморфного состояния, отличающихся химическим или топологическим порядком, при использовании различных методов получения.

Большой, с нашей точки зрения, интерес представляют результаты исследования спектров ЯМР в пленках сплавов $Co_{1-x}W_x$. Из рис. 2 следует, что структура ближнего порядка в пленках сплава $Co_{0.85}W_{0.15}$,

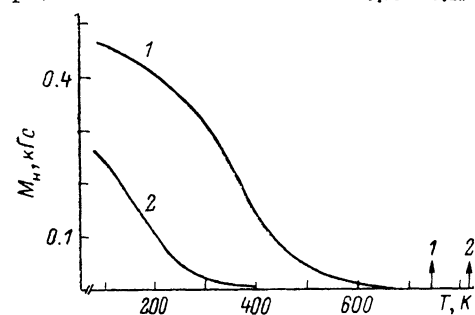


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности насыщения пленок сплавов $Co_{0.85}W_{0.15}$ (1) и $Co_{0.77}W_{0.23}$ (2).

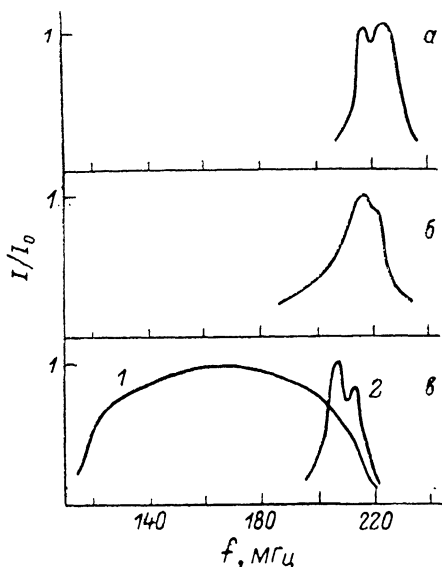


Рис. 2. Спектры ЯМР поликристаллических пленок Co (а), пленок сплава $Co_{0.85}W_{0.15}$ в исходном состоянии (б) и пленок сплава $Co_{0.80}W_{0.20}$ (в) в исходном состоянии (1) и после отжига при 673 К (2).

$T_{\text{отж}}$, К: а — 4.2; б, в — 2.

находящихся в исходном рентгеноаморфном состоянии, близка к таковой для ГЦК-кобальта, поскольку положение максимумов спектров ЯМР и ширины линий для них практически совпадают. Такой результат для нас является неожиданным. Если сплав $Co_{0.85}W_{0.15}$ представляет собой однородный твердый раствор вольфрама в ГЦК-кобальте, то тогда резонансная частота должна смещаться пропорционально уменьшению концентрации кобальта и для этого сплава составлять величину порядка 175 МГц, чего в действительности нет. Поэтому здесь возникает вопрос, являются ли пленки сплава $Co_{0.85}W_{0.15}$ в исходном состоянии действительно аморфными и химически однородными. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что вольфрам в пленках распределяется неравномерно и в образцах возможно образование кластеров кобальта с большим числом ближайших соседей, чем это следует из статистического распределения. Кроме этого можно также сказать, что структура ближнего порядка в ферромагнитной фазе образцов (кластерах кобальта) наиболее близка к структуре ГЦК-кобальта.

Существенно отличным от предыдущего является спектр ЯМР для неотожженных пленок сплавов $Co_{0.80}W_{0.20}$. Наблюдаемая форма спектра предполагает наличие большого числа вариантов окружения и топологических неоднородностей в сплаве, т. е. может быть отнесена к однородному аморфному состоянию. После кристаллизации сплава, вызванной отжигом при температуре 673 К в течение 1 ч, в спектре ЯМР виден

лишь сигнал от кобальта, поскольку кристаллическая фаза Co_3W немагнитна. Следует отметить, что кобальт в пленках сплава кристаллизуется в двух фазах ГЦК и ГПУ, о чем свидетельствует тонкая структура спектра, максимумы которого расположены в районе 207 и 214 МГц. Оба они смещены примерно на 10 МГц в область меньших частот по сравнению со спектром пленки чистого кобальта. Наиболее вероятной причиной такого смещения может быть искажение решетки (ее растяжение) как в ГЦК, так и в ГПУ фазах кобальта.

Для пленок сплава $\text{Co}_{0,77}\text{W}_{0,23}$, находящихся в исходном состоянии, сигнал ЯМР отсутствует вплоть до температур порядка 2 К.

На рис. 3 приведены энергетические зависимости ОП пленок исследованных сплавов в исходном состоянии и после отжига при различных температурах, а также литературные данные для массивного поликристаллического кобальта. Видно, что форма спектра ОП для пленок сплава $\text{Co}_{0,85}\text{W}_{0,15}$ в исходном состоянии хорошо согласуется с таковой для массивного кобальта. Отличия состоят лишь в некотором смещении максимума ОП в сплаве с 0.9 до 0.65 эВ и появлении протяженных малоинтенсивных особенностей при 1.4 и 2.6 эВ. После отжига пленок при тем-

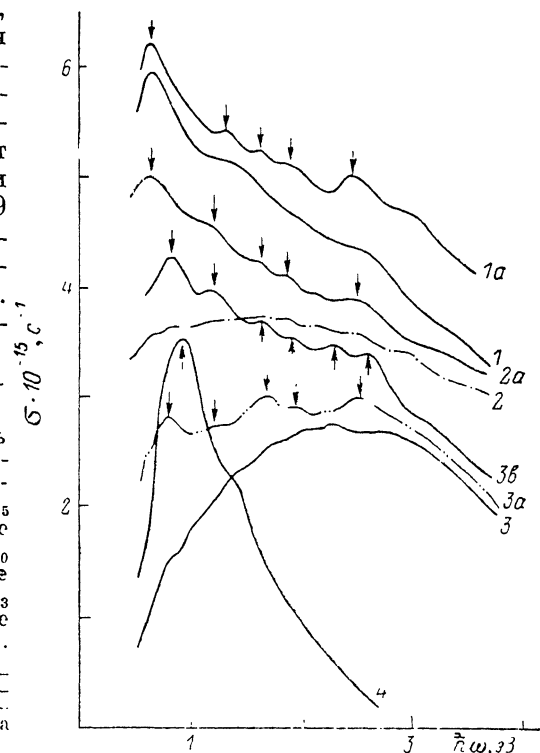


Рис. 3. Энергетическая зависимость оптической проводимости массивного поликристаллического кобальта [5] (4) и пленок сплавов $\text{Co}_{0,85}\text{W}_{0,15}$ в исходном состоянии (1) и после отжига при 573 К (1а), $\text{Co}_{0,80}\text{W}_{0,20}$ в исходном состоянии (2) и после отжига при 573 К (2а), $\text{Co}_{0,77}\text{W}_{0,23}$ в исходном состоянии (3) и после отжига при 573 К (3а) и 773 К (3б).

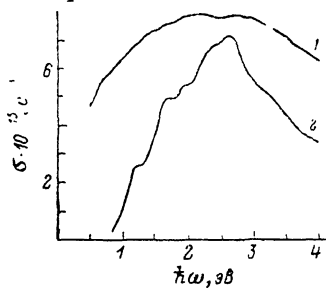
Кривая 1 смещена на 0.5 ед. вверх, 1а — на 0.6 ед. вверх, 2 — на 0.7 ед. вверх, 2а — на 0.1 ед. вниз, 3 — на 2 ед. вниз, 3а — на 1.2 ед. вниз, 3б — на 0.4 ед. вниз, 4 — на 2.7 ед. вниз.

пературе 573 К, приводящего к кристаллизации сплава, форма спектра ОП изменяется незначительно — с низкоэнергетической полосой поглощения практически ничего не происходит, а в более коротковолновой области спектра обостряются особенности в районе 1.3, 1.65, 1.9 и 2.45 эВ. Анализируя спектры ОП пленок сплава $\text{Co}_{0,85}\text{W}_{0,15}$, находящихся в исходном и кристаллическом состояниях, а также сравнивая их со спектром чистого поликристаллического кобальта, можно сделать вывод, что исходное состояние сплава, детектируемое как аморфное, по-видимому, является неоднородным и обладает близким к кристаллическому образцу сплава ближним порядком. Такой вывод согласуется с результатами изучения ЯМР в этих пленках.

В то же время спектр ОП пленок сплава $\text{Co}_{0,77}\text{W}_{0,23}$ в исходном состоянии существенно отличается от предыдущих и имеет бесструктурную куполообразную форму. После отжига при температуре 573 К, который, согласно рентгеноструктурным данным, не приводит к кристаллизации сплава, в спектре ОП происходят резкие изменения. В нем проявляются четко выраженные особенности при 0.8, 1.2, 1.65, 1.95 и 2.5 эВ, связанные с полосами межзонного поглощения. Полная кристаллизация сплава, происходящая в результате отжига при температуре 773 К, не

приводит к качественному изменению спектра. В результате этого отжига происходит лишь увеличение интенсивности уже проявившихся полос межзонного поглощения, особенно в низкоэнергетической области спектра. Исходя из качественного подобия спектров ОП пленок сплава $\text{Co}_{0.77}\text{W}_{0.23}$, находящихся в рентгеноаморфном и кристаллическом состояниях (рис. 3, кривые 3а и 3б), можно сделать вывод, что после отжига при температуре 573 К в аморфном сплаве $\text{Co}_{0.77}\text{W}_{0.23}$ произошла структурная релаксация к такому типу ближнего порядка, который свойствен кристаллическому Co и Co_3W .

Спектр ОП пленок сплава $\text{Co}_{0.80}\text{W}_{0.20}$ в исходном состоянии во многом напоминает спектр ОП аморфных пленок сплава $\text{Co}_{0.77}\text{W}_{0.23}$. Он также бесструктурен и имеет куполообразную форму, но величина ОП в низкоэнергетической части спектра у него несколько выше, чем у сплава с меньшим содержанием кобальта. Причиной такого расхождения является, по-видимому, различие в среднестатистическом окружении кобальта из-за различия составов сплавов. О том, что спектр ОП пленок сплава



$\text{Co}_{0.80}\text{W}_{0.20}$ в исходном состоянии относится к действительно аморфному состоянию сплава, свидетельствует и спектр ЯМР для таких пленок (рис. 2). После отжига при температуре 573 К, который, согласно рентге-

Рис. 4. Энергетическая зависимость оптической проводимости пленок сплава $\text{Co}_{0.77}\text{W}_{0.23}$ в аморфном состоянии (1) и кристаллической фазы Co_3W (2).

ноструктурным данным, не приводит к кристаллизации пленок, спектр ОП изменяется таким образом, что в нем появляются все те особенности, которые присущи закристаллизованным пленкам исследованных сплавов. Наблюдаемая трансформация спектра ОП пленок сплава $\text{Co}_{0.80}\text{W}_{0.20}$, вызванная низкотемпературным отжигом, также отражает процесс структурной релаксации к более равному типу ближнего порядка.

Поскольку состав всех закристаллизованных пленок сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{W}_x$, исследованных в работе, отличается лишь соотношением фаз Co_3W и Co и спектры ОП имеют особенности, расположенные практически при одних энергиях, то эти особенности можно связать с фазами Co и Co_3W . Основываясь на литературных данных [5] и четко выраженной концентрационной зависимости интенсивности низкоэнергетической полосы межзонного поглощения, расположенной в районе 0.6—0.8 эВ, естественно ее связать с основной полосой поглощения кобальта, а более высокоэнергетические — с фазой Co_3W .

При рассмотрении низкоэнергетической полосы межзонного поглощения, связанной с кобальтом, можно отметить, что ее положение в спектрах ОП сплавов с небольшим содержанием вольфрама несколько отличается от такового для сплава $\text{Co}_{0.77}\text{W}_{0.23}$ и еще заметнее от положения максимума основной полосы поглощения массивного кобальта. Причиной такого отличия может быть неодинаковое состояние решетки кобальта (ее деформация) в закристаллизованных пленках сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{W}_x$ и массивном поликристаллическом образце кобальта. Сделанные предположения согласуются (для пленок сплава $\text{Co}_{0.80}\text{W}_{0.20}$) с результатами исследования ЯМР в отожженных пленках.

Известно [6], что распад пересыщенных твердых растворов Co—W происходит по эвтектическому типу, т. е. происходит одновременное образование равновесных фаз. В настоящей работе показано, что переход от рентгеноаморфного состояния к кристаллическому не сопровождается сложным изменением спектров ОП. Появившиеся в результате структурной релаксации особенности в спектре ОП при переходе в кристаллическое состояние становятся лишь более четкими. Поэтому, вероятно, можно

считать, что кристаллизация аморфных пленок сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{W}_x$ происходит по эвтектоидному типу, а оптическая спектроскопия позволяет обнаруживать первые стадии реакции, не регистрируемые рентгеноструктурными методами.

В настоящей работе была предпринята попытка оценить спектр ОП кристаллической фазы Co_3W . Для этого, основываясь на свойстве аддитивности ОП к различным вкладам в нее, из спектра ОП закристаллизованного сплава $\text{Co}_{0,77}\text{W}_{0,23}$ был вычтен спектр ОП кристаллического кобальта. При этом были сделаны следующие допущения: спектр ОП кобальта сместили до совпадения его максимума с низкоэнергетическим максимумом в сплаве (рис. 3, кривая 3в) и нормировали его интенсивность на величину интенсивности этой полосы в сплаве. Видно (рис. 4), что в целом спектр ОП кристаллической фазы Co_3W имеет куполообразную форму, на фоне которой расположены ярко выраженные особенности при 1.25, 1.6, 1.95 и 2.6 эВ. Можно предположить, что спектр ОП аморфного сплава $\text{Co}_{0,77}\text{W}_{0,23}$, сплава, близкого по составу к стехиометрическому, может быть получен путем «размытия» спектра ОП кристаллической фазы Co_3W . Если такой подход справедлив, то тогда можно сделать предположение, что электронная энергетическая структура сплава такого состава в аморфном состоянии может быть смоделирована путем «размытия» соответствующих энергетических состояний кристаллической фазы Co_3W .

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Методы оптической спектроскопии в области межзонного поглощения и ЯМР дополняют друг друга и могут быть успешно использованы для изучения тонких изменений в структуре ближнего порядка аморфных сплавов на основе кобальта, происходящих при структурных превращениях, не регистрируемых традиционными методами исследования структуры.

2. Действительно, аморфное состояние в сплавах на основе кобальта обладает заметно отличными от кристаллического оптическими свойствами и параметрами ЯМР, что отражает качественное отличие аморфного состояния от мелкокристаллического.

3. Электронную энергетическую структуру аморфных сплавов кобальт—вольфрам, находящихся вблизи состава $\text{Co}_{0,75}\text{W}_{0,25}$, можно смоделировать путем «размытия» соответствующих энергетических состояний кристаллической фазы Co_3W .

Авторы выражают благодарность В. Ю. Куликовскому за проведение электронно-микроскопического исследования структуры пленок.

Список литературы

- [1] Naoe M., Kazama H., Hoshi Y. et al. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 11. Pt. II. P. 7846—7848.
- [2] Кириллова М. М., Помероваппая Л. В. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 4. С. 984—992.
- [3] Гонтая Р., Котов В. В., Кудрявцев Ю. В. и др. // Металлофизика. 1985. Т. 7. № 3. С. 59—62.
- [4] Полукаров Ю. М., Расторгуев Л. Н., Шевкин И. Г. // ЖФХ. 1962. Т. 36. № 6. С. 1299—1305.
- [5] Волотин Г. А., Носков М. М., Сасовская И. И. // ФММ. 1973. Т. 35. № 4. С. 699—705.
- [6] Лариков Л. Н., Шматко О. А. Истинный распад пересыщенных твердых растворов. Киев, 1976. 223 с.