

Наногранулированные пленки Co–Sm–O: структура, магнитные и магнитооптические свойства

© И.С. Эдельман*, В.С. Жигалов*, Р.Д. Иванцов*, В.А. Середкин***,
С.М. Жарков***, Д.Е. Прокофьев*, Г.И. Фролов*, Г.Н. Бондаренко***

* Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

** Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

*** Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: ise@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2008 г.)

Исследованы магнитные свойства и магнитооптические эффекты в нанокompозитах на основе пленок Co–Sm–O, изготовленных методом импульсно-плазменного распыления мишени SmCo₅. В зависимости от технологических условий и режимов последующих отжигов в пленках реализовались различные структурные состояния, начиная от наночастиц кобальта, распределенных в диэлектрической матрице оксида самария с объемом магнитной фазы более 60%, и заканчивая сплошной поликристаллической пленкой кобальта с внедренными наночастицами оксида самария. Прослежена эволюция спектров магнитооптического эффекта Керра и полевых зависимостей намагниченности при изменении структурного состояния пленок.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 07-02-92174), целевой программой „Развитие научного потенциала высшей школы“ (грант № 2.1.1.7376). Р.Д. Иванцов благодарит за поддержку Фонд содействия отечественной науке.

PACS: 75.50.Tt, 75.70.-i, 78.20.Ls

1. Введение

Композитные материалы, состоящие из наноразмерных магнитных частиц, разделенных диэлектрической прослойкой, представляют большой интерес как для фундаментальной физики, так и для практического применения. В таких материалах уменьшение размеров частиц до нанометрового масштаба приводит к появлению новых свойств, например гигантского магнитосопротивления, магнитомягких и высокорезистивных свойств, востребованных современной техникой [1–3]. К числу отмеченных выше особенностей относится также резонансное усиление магнитооптических эффектов в различных областях оптического диапазона в подобных материалах, которое было предсказано в теоретических работах [4–5] и наблюдалось в ряде экспериментальных исследований [6–9].

Известно, что резонанс магнитооптических эффектов обусловлен локализованными возбуждениями свободных электронов в наночастицах, поэтому параметры эффектов должны зависеть от размеров частиц, содержания магнитной фазы в композите и соотношения между оптическими параметрами металла и диэлектрика. Усложняет ситуацию то, что оптические параметры наноразмерных частиц металла могут существенно отличаться от параметров соответствующих массивных материалов.

В связи с задачами миниатюризации, как правило, особое внимание привлекает изучение магнитооптических эффектов в композитах в пленочном исполнении.

До настоящего времени изучались в основном пленки, содержащие в качестве диэлектрической матрицы SiO₂ или Al₂O₃ (см., например, [6–9]). В [10] впервые были синтезированы пленки на основе Co–Sm–O и представлены результаты исследования их магнитных и структурных свойств в исходном состоянии и после термообработки. В этих пленках самарий присутствовал в виде оксида и создавал прослойку между нанозернами кобальта. На этих же образцах в [11] были приведены первые результаты исследований эффекта Фарадея. Однако в различных приложениях разработчики чаще всего сталкиваются с геометрическими параметрами устройств, при которых использование эффекта Фарадея затруднительно. В связи с этим возникла задача изучения эффекта Керра (ЭК) в подобных образцах.

В задачу настоящей работы входило исследование эволюции характера кривых намагничивания и спектров полярного ЭК образцов при изменении их структуры, обусловленной различными технологическими условиями синтеза и последующих термических обработок.

2. Образцы и методика эксперимента

Образцы изготавливались методом импульсно-плазменного распыления мишени SmCo₅. Особенностью этой методики является высокая импульсная скорость конденсации $\sim 10^4$ nm/s при длительности импульса $\sim 10^{-4}$ s и скорости охлаждения конденсатов $\sim 10^7$ K/s. Поскольку необходимым условием получения образцов

с малыми размерами структурных образований является резкое переохлаждение пара, наша технология оказалась эффективным методом. Кроме того, данный метод отличает самоподдерживающийся режим существования плазмы тлеющего разряда только в парах распыляемого металла без дополнительного ввода рабочего газа. Однако стабильность плазмы и благоприятные условия ее существования повышаются при напуске незначительных порций рабочих газов. В настоящей работе после достижения исходного вакуума 10^{-6} Торр добавлялись либо аргон (образец № 2), либо молекулярный азот (образец № 3) до давления, равного $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. В качестве контрольного был приготовлен образец № 1 в вакууме 10^{-9} Торр. Измерения физических и структурных свойств проводились на свежеприготовленных (исходных) образцах и на тех же образцах, подвергнутых термообработке при различных температурах в высоком вакууме. Продолжительность каждого отжига равнялась 30 min.

Для идентификации образующихся фаз и структурных изменений проводились рентгеноструктурные исследования и электронно-микроскопический анализ. Рентгеновские дифрактограммы записывались на дифрактометре ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Электронно-микроскопические снимки пленок были сделаны на электронном микроскопе ПРЭМ-200 при ускоряющем напряжении 100 kV.

Спектральные зависимости полярного ЭК измерялись с помощью метода нуль-анализатора с использованием модуляции плоскости поляризации светового луча по азимуту в спектральном интервале 400–950 nm при комнатной температуре. Точность измерения поворота плоскости поляризации составляла ± 0.2 min. Магнитное поле величиной до 10 kOe было направлено вдоль светового луча нормально плоскости образца. Точность измерения поля составляла ± 20 Oe.

Полевые зависимости намагниченности записывались на вибрационном магнитометре при наложении магнитного поля величиной до 12 kOe как в плоскости, так и нормально плоскости пленки. Точность измерения намагниченности составляла 3.0%.

3. Результаты эксперимента

3.1. Структура образцов. Из-за высокой реактивной способности Sm структура и свойства образцов сильно зависят от состава остаточной атмосферы в вакуумной камере. На рис. 1 показаны рентгеновские спектры для всех трех образцов. Из анализа спектров следует, что образец № 1 (изготовленный в вакууме 10^{-9} Торр) имеет в своем составе, как минимум, три металлических фазы: α -Co, β -Co и фракцию, примерно идентифицированную как Co_3Sm_1 , при полном отсутствии окислов. Последнюю составляющую оценить весьма сложно из-за малого размера структурных образований. Однако это не относится к модификациям

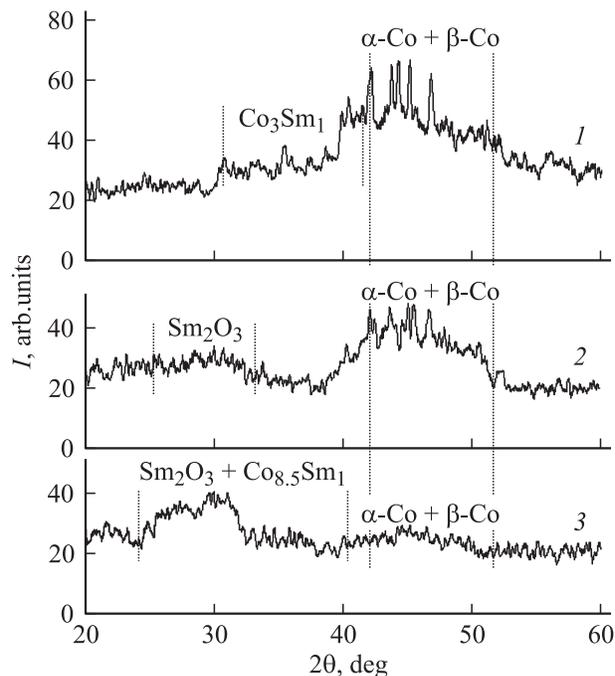


Рис. 1. Рентгеновские спектры исходных образцов № 1–3. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

кобальта, потому что в спектре присутствуют хорошо выраженные линии ГЦК- и ГПУ-Со на фоне корытообразного основания. В образце № 2, изготовленном в атмосфере аргона, присутствуют рефлексы, принадлежащие двум модификациям кобальта и соединению, вероятно соответствующему $\text{Co}_{8.5}\text{Sm}_1$, часть самария присутствует в спектре в виде окисла, ориентировочно идентифицированного как Sm_2O_3 [12].

Дифрактограмма для пленки № 3 существенно отличается от спектров двух предыдущих образцов. Наблюдаются два гало: одно — на месте основных рефлексов кобальта; другое (более выразительное) соответствует окиси самария [12]. Из-за малых размеров структурных частиц более точная идентификация фаз в этой пленке затруднена. В связи с этим были проведены электронно-микроскопические исследования, имеющие более высокую степень разрешения. На рис. 2 показаны микроэлектронограмма (a) и микрофотография (b), полученные с пленки сразу после распыления мишени. На электронограмме наблюдается два диффузно размытых гало, схожие с гало, полученными на рентгенограмме, практически одинаковой интенсивности. Атомные межплоскостные расстояния, соответствующие центрам тяжести гало, составляют ~ 2.97 и 2.00 Å. Сравнивая полученные данные с рентгенографическими таблицами для фаз кобальта и самария, можно сделать предварительные заключения, что рефлекс, соответствующий величине ~ 2 Å, можно приписать как фазам ГПУ- и ГЦК-Со, так и некоторым фазам соединений Со с Sm, например $\text{Co}_{9.8}\text{Sm}_1$ или $\text{Co}_{8.5}\text{Sm}_1$, а возможно, карбидам Со, так как данные Оже-электронной спектроскопии

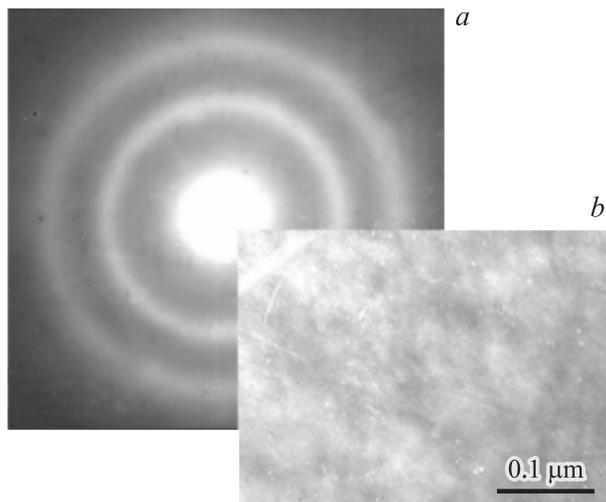


Рис. 2. Электронограмма (a) и микрофотография (b) участка образца № 3.

показали некоторое содержание углерода в подобных пленках [10]. В то же время рефлекс с центром тяжести $\sim 2.97 \text{ \AA}$ соответствует фазе Sm_2O_3 гексагональной модификации (JCPDS card 19-1114) с параметрами решетки $a = 3.86$, $c = 6.17 \text{ \AA}$ [12]. С учетом отмеченного выше можно предположить, что в исходном состоянии структура пленки № 3 представляет собой частицы фаз кобальта (с максимальным размером порядка 2–3 nm), разделенные прослойками оксида самария (Co–Sm₂O) с объемом магнитной фазы $f \sim 60\%$ [10,11].

Как показывают проведенные структурные и фазовые исследования, во всех трех образцах отсутствуют фаза SmCo_5 , соответствующая составу распыляемой мишени, и соединения с азотом. Это объясняется высокой химической активностью самария, его полное либо частичное окисление происходит непосредственно в вакуумной камере в процессе осаждения пленки при инертности молекулярного азота (образцы № 2 и 3).

Отжиг образцов в вакууме приводит к существенным изменениям их структуры. На рис. 3 представлены рентгеновские спектры образца № 3 после отжига при различных температурах. Здесь же для сравнения приведен спектр 1 этой пленки в исходном состоянии. Из рисунка видно, что уже на начальных этапах отжига (510 K — спектр 2) имеет место перестройка кристаллической структуры, обусловленная перекристаллизацией (переходом магнитной части образца из нанокристаллического состояния в поликристаллическое). Образующаяся фаза может быть интерпретирована как $\text{Co}_{9,8}\text{Sm}_1$ (card 47-1896[12]). При этом в составе образца также присутствует фаза оксида самария — Sm_2O_3 . Увеличение температуры отжига до 610 K (спектр 3) сопровождается появлением дополнительных рефлексов, которые можно приписать металлическому кобальту (α -Co и β -Co) при практически не изменяющемся вкладе оксида самария.

Более высокие температуры отжига (810 и 910 K — спектры 4 и 5) приводят к коренной перестройке кристаллической структуры, которая заключается в образовании более крупных зерен двух модификаций кобальта (α -Co и β -Co), при этом преимущественной является фаза β -Co, имеющая текстуру с ориентацией в направлении [200]. На рис. 4 показаны микрофотография и картина электронной дифракции для образца № 3, полученные после отжигов при 515–780°C. На основании этих картин невозможно однозначно ответить на вопрос о фазовом составе достаточно крупных частиц (размером 70–250 nm), наблюдаемых на фоне более или менее однородной металлической основы образца. Из сравнения с данными рентгеновской дифракции можно предположить, что это фаза Sm_2O_3 (JCPDS card № 15-0813), хотя нельзя полностью исключить возможность того, что это могут быть частицы кобальта. В дальнейшем

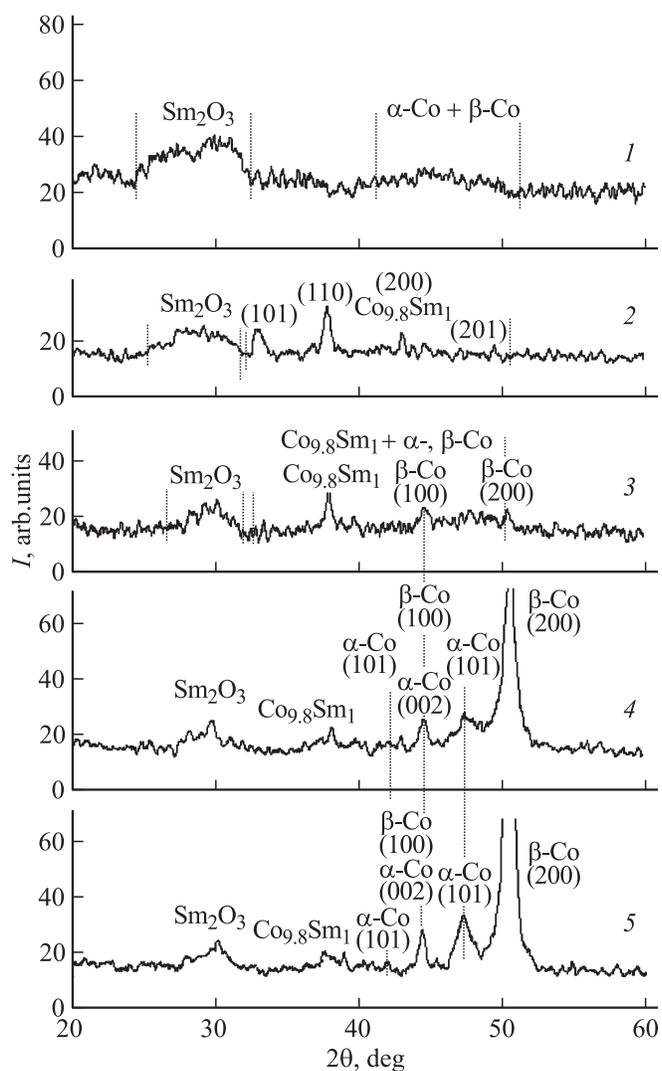


Рис. 3. Рентгеновские спектры образца № 3: исходный образец (спектр 1) и после отжигов при температурах $T_{\text{ann}} = 510$ (2), 610 (3), 810 (4) и 910 K (5).

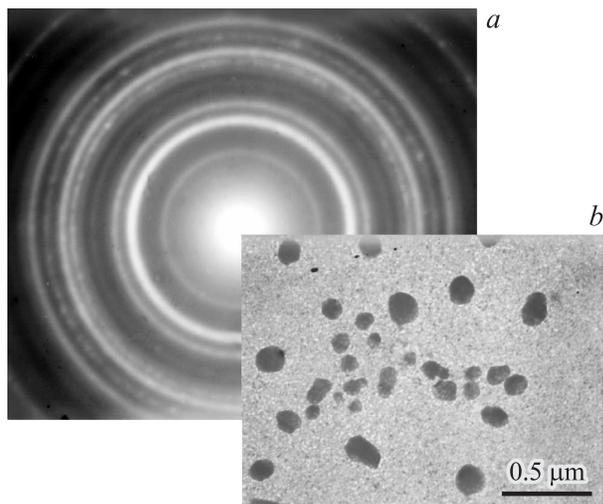


Рис. 4. Электронограмма (а) и микрофотография (b) участка образца № 3 после отжига при 780 К.

попытаемся ответить на этот вопрос с помощью анализа физических свойств исследованных пленок.

Таким образом, использованная технология позволила создать серию образцов с разнообразными структурными особенностями. Наиболее чувствительными к термообработкам оказались образцы, изготовленные в атмосфере молекулярного азота: состояние образцов можно изменять от наноразмерных частиц кобальта (возможно, аморфных), диспергированных в матрице оксида самария, до сплошной поликристаллической пленки, преимущественно β -Co с вкраплениями относительно крупных частиц неясной природы, вероятнее всего оксида самария.

3.2. Магнитооптические и магнитные свойства. На рис. 5,а представлены дисперсионные зависимости ЭК $Q(\lambda)$ для исходных образцов № 1–3. Видно, что зависимости $Q(\lambda)$ для этих образцов различны. Для первого образца (кривая 1) зависимость $Q(\lambda)$ имеет монотонный характер с возрастанием абсолютной величины ЭК при увеличении длины волны, знак ЭК в исследованной спектральной области отрицательный. Эта кривая близка к спектру полярного ЭК, представленному в [13], однако в [13] максимальная величина эффекта вдвое больше по сравнению с образцом № 1, и смены знака эффекта не наблюдается. В то же время обнаруженная в образце № 1 максимальная величина ЭК близка к значениям ЭК в эпитаксиальных пленках кобальта как ГПУ-, так и ГЦК-фаз [14]. Но и в [14] смены знака ЭК в коротковолновой области спектра не наблюдается. Можно было бы предположить, что она обусловлена вкладом в ЭК фазы сплава кобальта с самарием. Однако еще более ярко, до смены знака во всей исследованной области спектра, эта тенденция проявляется для образца № 2 (кривая 2 на рис. 5,а), где рефлексы фазы Co_3Sm_1 практически исчезают, зато отчетливо проявляются рефлексы Sm_2O_3 (кривая 2 на

рис. 1). Наконец, спектральная зависимость ЭК для образца № 3 имеет резонансный характер (кривая 3 на рис. 5,а) со сменой знака вблизи 650 nm, что в принципе соответствует теоретическим предсказаниям для спектральных зависимостей магнитооптических эффектов в ансамблях металлических частиц, распределенных в диэлектрических матрицах [4,5]. Это согласуется со сделанным при обсуждении рентгеновской дифракции выводом о том, что образец № 3 представляет собой нанозерна фаз кобальта, разделенные диэлектрической прослойкой оксида самария.

Для этого образца характерно резкое возрастание удельного электросопротивления: оно равно $5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, что примерно на четыре порядка выше значений, характерных для металлических пленочных образцов такого же состава, полученных в сверхвысоком вакууме, и почти на три порядка выше, чем в пленках, полученных с напуском Ag [10,15]. Наличие диэлектри-

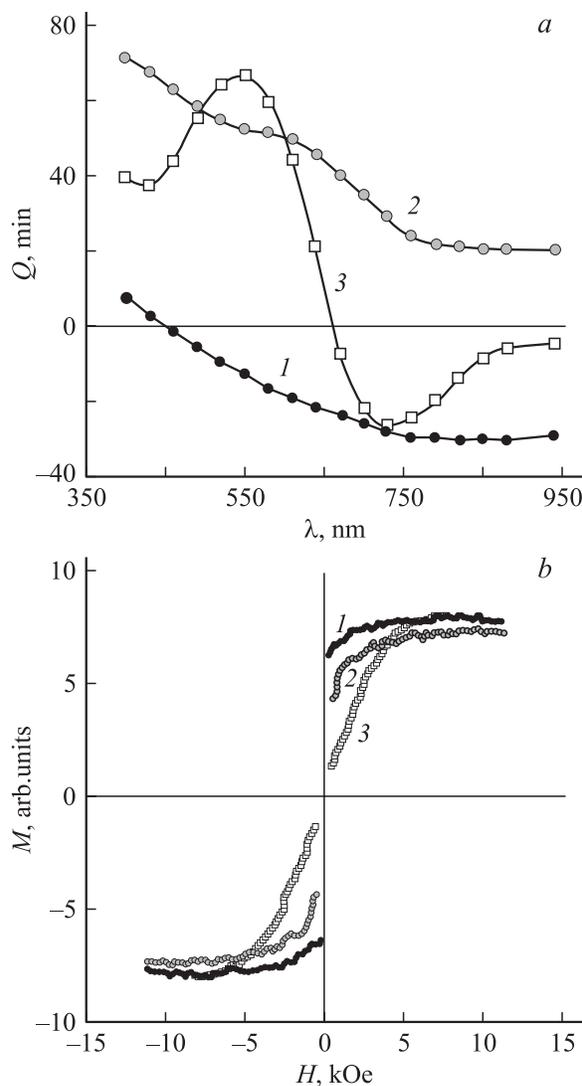


Рис. 5. Дисперсионные зависимости эффекта Керра (а) и полевые зависимости намагниченности (b) для исходных образцов № 1–3 (кривые 1–3 соответственно).

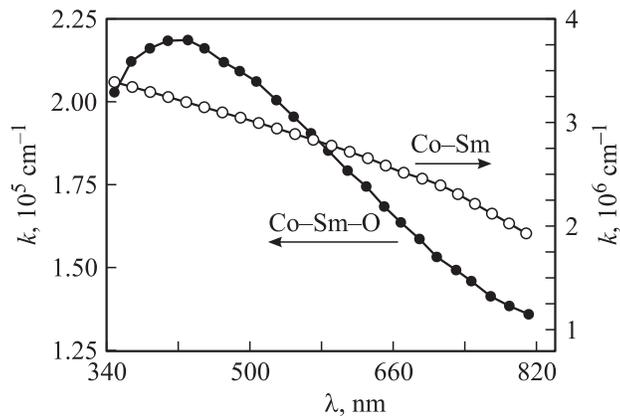


Рис. 6. Спектры оптического поглощения исходных образцов № 1 и 3 (Co-Sm и Co-Sm-O соответственно).

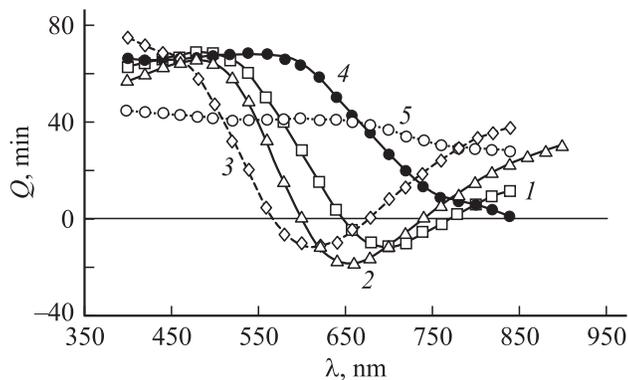


Рис. 7. Спектральные зависимости эффекта Керра в образце № 3: исходный образец (кривая 1) и после отжига при температурах $T_{\text{анн}} = 510$ (2), 610 (3), 810 (4) и 910 К (5).

ческих прослоек и малый размер наночастиц Co могут уменьшить также коэффициент оптического поглощения, что и имеет место в действительности. На рис. 6 представлены спектры оптического поглощения двух образцов, из которых видно, что образец, полученный в среде азота, имеет коэффициент поглощения практически на порядок меньше, чем образец, полученный в сверхвысоком вакууме.

Столь существенные различия структур образцов обуславливают и разные полевые зависимости намагниченности. На рис. 5, b представлены полевые зависимости намагниченности для трех исходных образцов, записанные при наложении магнитного поля в плоскости пленок. Для образцов №1 и 2 наблюдается различие полевых зависимостей намагниченности в этих двух геометриях, что типично для ферромагнитных образцов с плоскостной магнитной анизотропией формы. Это обстоятельство и относительно низкие поля насыщения при намагничивании в плоскости позволяют утверждать, что образцы № 1 и 2 обладают ферромагнитным порядком, т.е. если эти образцы и являются наногранулированными, то плотность гранул в матрице превышает

порог перколяции. Форма кривой намагничивания образца № 3, близкая к кривой Ланжевена, и существенно большее поле насыщения позволяют рассматривать его как ансамбль суперпарамагнитных наночастиц различных фаз кобальта в матрице Sm_2O_3 . При этом плотность наночастиц ниже порога перколяции.

Рассмотрим теперь влияние последовательных отжигов на магнитные и магнитооптические свойства исследуемых пленок. Дисперсионная зависимость и величина эффекта Керра в пленке № 1 практически не зависят от температуры отжига. В пленке № 2 эти параметры слабо зависят от термообработки. В пленке № 3 изменения параметров существенные. На рис. 7 представлена серия спектральных зависимостей ЭК для пленки в исходном состоянии (кривая 1) и после отжигов при разных температурах. Отжиг при температурах 510 и 610 К (кривые 2 и 3) приводит к смещению спектральных зависимостей в коротковолновую область оптического спектра при незначительной трансформации вида кривых. Увеличение температуры отжига до 810 К и выше (кривые 4 и 5) способствует смещению зависимостей в обратную сторону, при этом вид кривых изменяется. Отжиг при самой высокой использованной температуре приводит к почти постоянной величине ЭК в исследованном спектральном диапазоне.

Термическая обработка образцов также способствует изменению магнитных и электрических свойств. Так, образец № 3 по мере увеличения температуры отжига переходит из суперпарамагнитного состояния в состояние с ферромагнитным порядком: полевая зависимость намагниченности становится похожей на аналогичную зависимость исходного образца № 1 (рис. 5, b), при этом намагниченность насыщения вырастает в 3 раза. Коэрцитивная сила ведет себя весьма сложным образом. Если при начальных отжигах (510 и 610 К) петля гистерезиса раскрывается, и величина H_C находится в пределах 0.1–2 Ое, то при дальнейшем увеличении температуры отжига H_C вырастает в сотни раз и достигает величины в 450 Ое.

Все эти изменения можно связать с перекристаллизацией даже при начальных температурах отжига: в образце возникают более крупные структурные образования, что способствует переходу из суперпарамагнитного в заблокированное состояние с раскрытием петли гистерезиса и малыми значениями H_C , однако при этом сохраняются диэлектрические прослойки вокруг металлических зерен кобальта и его соединений с самарием. Такое предположение можно сделать также на основании измерений удельного электрического сопротивления, которое остается неизменным по сравнению с исходными значениями ρ .

Судя по изменению спектров ЭК и большой величине H_C , образец при температурах отжига $T_{\text{анн}} > 800$ К переходит через перколяционный предел, и в нем устанавливается дальний магнитный порядок во всем объеме. При этих отжигах наблюдается резкое падение удельного электросопротивления почти на 3 порядка по

сравнению с исходным состоянием. В этом случае речь уже может идти не о прослойке диэлектрика между магнитными зёрнами, а о включении зёрен диэлектрика в магнитную матрицу. Такое же заключение следует из данных рентгеновской дифракции и электронной микроскопии (рис. 3 и 4).

4. Заключение

Таким образом, пленки системы Co–Sm–O, синтезированные с помощью методики импульсно-плазменного распыления мишени Co₅Sm в среде молекулярного азота, имеют гранулированную композитную структуру, состоящую из наночастиц ферромагнитного металла в диэлектрической матрице, с большим объемом магнитной фазы (~ 60%).

Магнитооптические свойства указанных пленочных образцов имеют специфическую спектральную зависимость и существенно отличаются от аналогичных свойств пленок, изготовленных распылением того же сплава в сверхвысоком вакууме и в вакуумной среде после продувки аргоном. Возможность синтеза наногранулированных образцов со специфическими магнитооптическими, магнитными и электрическими свойствами (такие, как магнитомягкие свойства, высокая намагничённость и резистивность, малый коэффициент поглощения, а также большие значения керровского вращения в коротковолновой области спектра) вызывает дополнительный интерес к этим пленкам в прикладном плане. Сочетание магнитных свойств и высоких значений удельного электросопротивления делает пленочные объекты интересными для практического использования, например, в высокочастотной технике.

Авторы благодарят Г.В. Бондаренко за проведение рентгенофлуоресцентных измерений исследуемых образцов.

Список литературы

- [1] F. Parent. *Phys. Rev. B* **55**, 3683 (1997).
- [2] D.E. Lood. *J. Appl. Phys.* **38**, 5089 (1967).
- [3] P.H. Lissberger, P.W. Saunders. *Thin Solidi Films* **34**, 333 (1976).
- [4] T.K. Xia, P.M. Hui, D. Stroud. *J. Appl. Phys.* **67**, 2736 (1990).
- [5] Е.А. Ганьшина, М.В. Вашук, А.Н. Виноградов, А.Б. Грановский, В.С. Гущин, П.Н. Щербак. *ЖЭТФ* **125**, 1172 (2004).
- [6] Ю.А. Дынник, И.С. Эдельман, Т.П. Морозова, П.Д. Ким, И.А. Турпанов, А.Я. Бетенькова. *Журн. науч. и прикл. фотографии* **43**, 5, 18 (1998).
- [7] E. Gan'shina, A. Granovsky, V. Dieny, M. Kumaritova, A. Yurasov. *Physica B* **229**, 260 (2001).
- [8] И.Б. Быков, Е.А. Ганьшина, А.Б. Грановский, В.С. Гущин. *ФТТ* **42**, 48 (2000).
- [9] А.Б. Грановский, И.В. Быков, Е.А. Ганьшина. *ЖЭТФ* **123**, 1256 (2003).
- [10] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, С.М. Жарков, А.И. Польский, В.В. Киргизов. *ФТТ* **45**, 2203 (2003).

- [11] В.С. Жигалов, Р.Д. Иванцов, И.С. Эдельман, В.А. Середкин, Г.И. Фролов, Г.В. Бонадренко. *ФТТ* **47**, 1092 (2005).
- [12] Powder Diffraction File. JCPDS International Center for Diffraction Data. Swarthmore, PA, USA. *Inorganic*.
- [13] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur. *J. Magn. Magn. Mater.* **38**, 1 (1983).
- [14] D. Weller, G.R. Harp, R.F.C. Farrow, A. Cebollada, J. Sticht. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2097 (1994).
- [15] В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, Л.И. Квеглис. *ФТТ* **40**, 2074 (1998).