

## Эффект Фарадея в наногранулированных пленках Co—Sm—O

© В.С. Жигалов, Р.Д. Иванцов, И.С. Эдельман, В.А. Середкин, Г.И. Фролов, Г.В. Бондаренко

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

E-mail: zhigalov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2004 г.

В окончательной редакции 2 ноября 2004 г.)

Исследован эффект Фарадея (ЭФ) в пленочных композитах на основе Co—Sm—O, представляющих собой наночастицы металлического кобальта в диэлектрической матрице оксида самария. Объем магнитной фазы составлял  $\sim 60\%$ . В исследуемых конденсатах обнаружено существенное изменение спектральной зависимости ЭФ по сравнению с массивными образцами кобальта, а также пленками нанокристаллического Co и пленками CoSm, синтезированными в настоящей работе. При этом наблюдается усиление ЭФ в коротковолновой области оптического спектра.

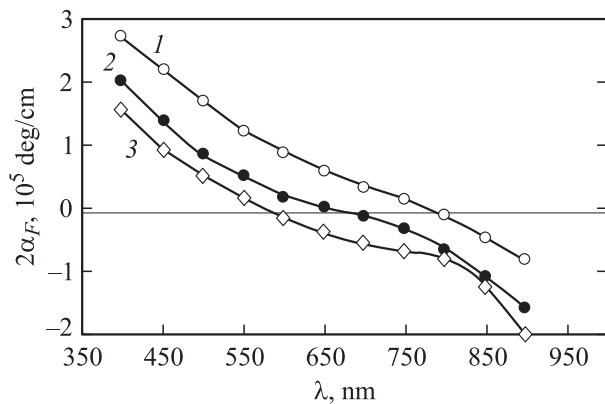
Работа поддержана Программой президиума РАН № 9.1-2004 и грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-16099-а.

Композитные материалы, состоящие из наноразмерных магнитных частиц, разделенных диэлектрической прослойкой, представляют большой интерес как для фундаментальной физики, так и для практического применения. Внимание, уделяемое магнитным нанокompозитам, обусловлено прежде всего обнаружением в них целого ряда необычных явлений, таких как гигантское магнитосопротивление, магнитомягкие и высокорезистивные свойства, оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне и большие магнитооптические эффекты [1–3]. К числу отмеченных выше особенностей относится также резонансное усиление магнитооптических эффектов (МОЭ) в различных областях оптического диапазона в подобных материалах, которое было предсказано в ряде теоретических работ (см., например, [4]). Поскольку резонанс МОЭ обусловлен поверхностными плазменными колебаниями в частицах магнитного материала, его параметры должны зависеть от размеров частиц, от содержания магнитной фазы в композите и от соотношения между оптическими параметрами металла и диэлектрика. Усложняет ситуацию то, что оптические и магнитооптические параметры наноразмерных частиц металла могут существенно отличаться от параметров массивных материалов, а свойства композитов с большим содержанием магнитной фазы определяются как индивидуальными характеристиками наночастиц, так и эффектами взаимодействия между ними.

В связи с задачами миниатюризации особое внимание привлекают пленочные нанокompозиты. До настоящего времени исследовались в основном пленочные композиты Co—SiO<sub>2</sub> (например, [5,6]). В [7] впервые были синтезированы пленки на основе Co—Sm—O, в которых при определенных условиях конденсации и дополнительного отжига реализовывалась композиционная структура, представляющая собой ферромагнитные наночастицы металлического Co в матрице оксида Sm. Были проведены прямые наблюдения наночастиц с помощью электронной микроскопии и выявлены некоторые особенности магнитных свойств полученных композитов.

Результаты этих исследований позволяют ожидать появления особенностей и магнитооптических свойств, в том числе изменения характера спектральных зависимостей эффекта Фарадея (ЭФ).

В настоящей работе исследованы спектральные и полевые зависимости ЭФ в пленках системы Co—Sm—O, структура и магнитные свойства которых представлены в [7]. Пленки были изготовлены методом импульсно-плазменного распыления (ИПР) мишени SmCo<sub>5</sub> в исходном вакууме  $10^{-6}$  Torr. Как показали данные рентгеновского флуоресцентного анализа, изменение концентрации Sm от образца к образцу было в пределах 13–17 at.%. Толщина образцов составляла  $\sim 100$  nm. В синтезированных образцах фаза SmCo<sub>5</sub> отсутствует, что обусловлено высокой химической активностью самария: при используемом рабочем вакууме происходит его окисление непосредственно в вакуумной камере в процессе осаждения пленки. Данные Оже-электронной спектроскопии показали некоторое содержание углерода в пленках. Электронно-микроскопическими и рентгеновскими исследованиями установлено, что структура пленок представляет собой магнитные частицы твердого раствора Co(C) размером  $D \sim 1.5$  nm, окруженные оксидом самария (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), с объемом магнитной фазы ( $f$ )  $\sim 60\%$  [7]. Очевидно, что данная морфология пленочного нанокompозита ответственна за высокое удельное электросопротивление этих образцов ( $\rho \sim 5 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ). В исходном состоянии изготовленные пленки обладают суперпарамагнитными свойствами. При комнатной температуре наблюдается безгистерезисная кривая намагничивания, при охлаждении образцов появляется магнитный гистерезис, при  $T = 77$  K коэрцитивная сила  $H_c \cong 50$  Oe. По температурной зависимости  $H_c$  была определена температура блокировки (температура перехода в суперпарамагнитное состояние), которая оказалась равной  $T_B \cong 81$  K. В процессе исследования пленки подвергались термообработке — отжигу в вакууме ( $10^{-6}$  Torr) при разных температурах, что приводило к появлению гистерезиса и при ком-



**Рис. 1.** Дисперсионные зависимости величины ЭФ ( $2\alpha_F$ ) для свежеприготовленных пленок Co–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных на разных подложках: 1 — стеклянные пластины, 2 — монокристаллический кварц, 3 — монокристалл MgO. При расчете удельного ЭФ использовалась эффективная толщина кобальта, определенная с помощью рентгеновской флуоресценции с погрешностью 5%. Магнитное поле  $H = 4.5$  кОе.

натной температуре. Величина  $H_c$  зависела от режима отжига, при этом в случае кратковременных отжигов при  $T \leq 500$  К пленки обладали низкой величиной коэрцитивной силы ( $H_c \leq 3$  Ое). Для сравнения образцы были изготовлены также с помощью технологии импульсно-плазменного распыления мишеней чистого кобальта и мишеней Co<sub>5</sub>Sm, но в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-9}$  Torr). В этом случае окисления Sm не происходило, вследствие чего пленки резко отличались по структуре и магнитным свойствам от описанных выше.

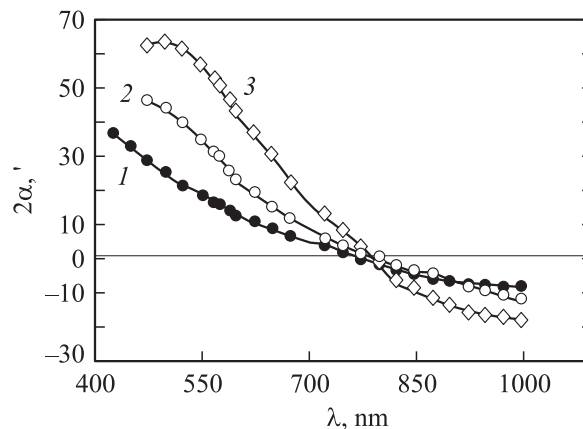
Спектральные зависимости ЭФ снимались с помощью нулевой методики при использовании модуляции плоскости поляризации светового луча в спектральном интервале 400–1000 nm. Точность измерения поворота плоскости поляризации составляла  $\pm 0.2'$  (фарадеевское вращение). Магнитное поле величиной до 4.5 кОе было направлено вдоль светового луча нормально плоскости образца. Точность измерения поля составляла  $\pm 20$  Ое.

На рис. 1 показаны дисперсионные зависимости ЭФ ( $2\alpha_F$ ) в исходных пленках Co–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (толщиной  $\sim 100$  nm), осажденных на разных подложках. Три особенности обращают на себя внимание. 1) В отличие от описанного в литературе уменьшения ЭФ при уменьшении длины световой волны  $\lambda$  [8] в сплошных пленках кобальта здесь наблюдается его существенное возрастание. Аналогичная картина наблюдалась при исследовании ЭФ в слоистых пленках Co/SiO<sub>2</sub> [9]. 2) В диапазоне длин волн от 550 до 800 nm ЭФ меняет знак. 3) Использование монокристаллических подложек способствует смещению кривых  $2\alpha_F(\lambda)$  в коротковолновую область.

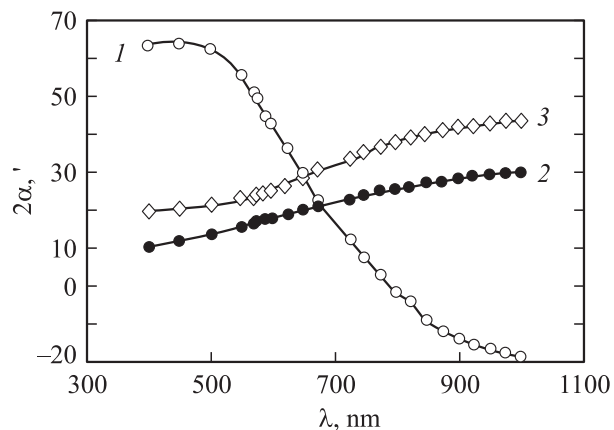
На рис. 2 представлены зависимости  $2\alpha_F(\lambda)$  для пленок, синтезированных на подложках из стекла: исходной (кривая 1) и подвергнутых отжигу при различных

температурах в течение 30 min (кривые 2 и 3). Из рисунка видно, что в результате отжига при  $T_{\text{ан}} = 620$  К появляется максимум вблизи  $\lambda \sim 550$  nm и величина ЭФ в этой области возрастает приблизительно втрое. Длина волны, при которой изменяется знак ЭФ, не смещается. Таким образом, из представленных рисунков вытекают следующие обстоятельства, требующие объяснения. Во-первых, это перестройка спектра ЭФ по сравнению со сплошными пленками Co, сопровождающаяся увеличением эффекта в коротковолновой области спектра, и, во-вторых, зависимость величины ЭФ и положения характерных точек спектра от природы подложки и от режима отжига.

Сравним дисперсионные зависимости ЭФ в композитной пленке Co–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и аналогичные зависимости для пленок, синтезированных из мишеней металлического Co и SmCo<sub>5</sub> в условиях сверхвысокого вакуума (рис. 3). Все пленки осаждены на стеклянных подлож-



**Рис. 2.** Дисперсионные зависимости величины ЭФ ( $2\alpha_F$ ) для пленки Co–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученной на стеклянной подложке: 1 — исходная и после отжига при температуре 520 (2) и 620 К (3).  $H = 4.5$  кОе.



**Рис. 3.** Дисперсионные зависимости величины ЭФ ( $2\alpha_F$ ) для пленки Co–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) и для пленок, приготовленных распылением мишени Co (2) и мишени Co<sub>5</sub>Sm (3) в сверхвысоком вакууме. Все мишени отожжены при температуре 620 К.  $H = 4.5$  кОе.

как с помощью технологии ИПР, имеют одинаковую эффективную толщину металлической компоненты и отожжены при температуре 620 К. Видно, что характер дисперсионных зависимостей ЭФ для пленок, полученных из мишени чистого кобальта или из мишени  $\text{Co}_3\text{Sm}$ , но в вакууме  $\sim 10^{-9}$  Торр, отличается от зависимости ЭФ для наногранулированной пленки  $\text{Co-Sm}_2\text{O}_3$  и более близок к литературным данным для сплошных пленок  $\text{Co}$  [8]. Разумно предположить, что различие спектров ЭФ для пленок, синтезированных в условиях более высокого и более низкого вакуума, связано с появлением во втором случае диэлектрической компоненты  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , обусловленным высокой химической активностью  $\text{Sm}$ .

Как отмечалось выше, наблюдаемая перестройка спектра ЭФ похожа на изменения ЭФ, описанные для мультислойных пленок  $\text{Co/SiO}_2$  [9], которые были удовлетворительно объяснены в рамках приближения эффективного тензора диэлектрической проницаемости [10]. Как было показано в [7], в исходных пленках частицы кобальта имеют форму, близкую к сферической, распределены в объеме пленки более или менее равномерно и линейный размер каждой частицы составляет 1.5–2.0 нм, что примерно на два порядка меньше толщины пленки ( $\sim 100$  нм). Поэтому в первом приближении для расчета эффективного тензора диэлектрической проницаемости композитной пленки  $\epsilon_{\text{eff}}$  можно выбрать модель сферических частиц, однородно распределенных в бесконечной матрице [10]. В соответствии с этой моделью эффективные диагональная  $\epsilon_{\text{eff}}$  и недиагональная  $\gamma_{\text{eff}}$  компоненты тензора  $\epsilon$

$$\hat{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\text{eff}} & i\gamma_{\text{eff}} & 0 \\ -i\gamma_{\text{eff}} & \epsilon_{\text{eff}} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\text{eff}} \end{bmatrix} \quad (1)$$

связаны с параметрами различных составляющих компонента формулами

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_0 \frac{2f(\epsilon - \epsilon_0) + \epsilon + 2\epsilon_0}{\epsilon(1-f) + \epsilon_0(2+f)}, \quad (2)$$

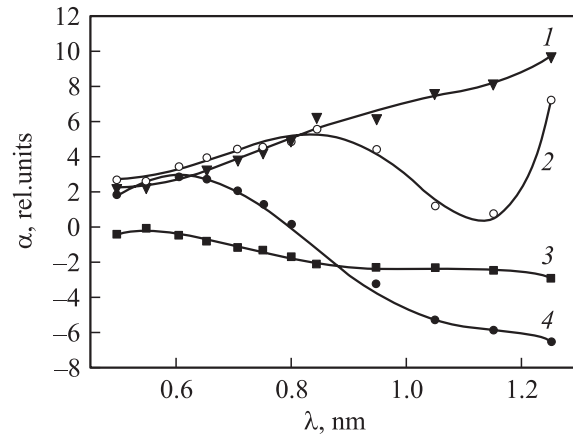
$$\epsilon_{\text{eff}}^{\parallel} = \epsilon_0 \frac{2f(\epsilon^{\parallel} - \epsilon_0) + \epsilon^{\parallel} + 2\epsilon_0}{\epsilon^{\parallel}(1-f) + \epsilon_0(2+f)}, \quad (3)$$

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{9f\epsilon_0^2\gamma}{[\epsilon(1-f) + \epsilon_0(2+f)]^2}, \quad (4)$$

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость диэлектрической матрицы (в рассматриваемом случае оксида самария),  $\epsilon$  — диагональная и  $\gamma$  — недиагональная компоненты тензора диэлектрической проницаемости материала частиц (кобальта) соответственно,  $f$  — коэффициент заполнения магнитной фазы,  $N = 1/3$ . Для вычисления спектров ЭФ по известной формуле

$$\alpha_F - i\psi_F = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\gamma}{\sqrt{\hat{\epsilon}}} \quad (5)$$

при подстановке в нее (2) и (4) величины  $\epsilon$  и  $\gamma$  были взяты из работ [11] и [12] соответственно, и было



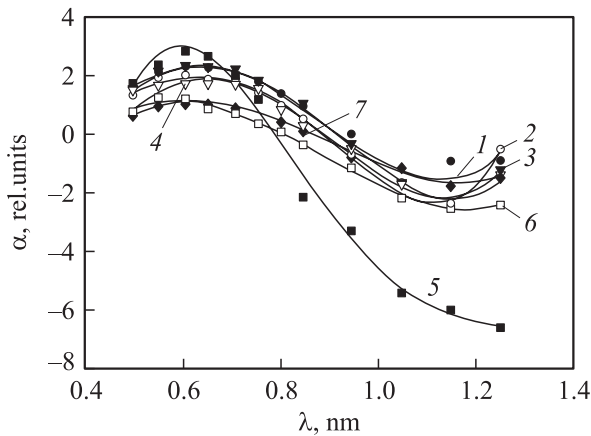
**Рис. 4.** Спектральные зависимости ЭФ, рассчитанные по формулам (2)–(5) для различных значений коэффициента заполнения магнитной фазы  $f$ : 1.0, 0.8, 0.6, 0.2 (кривые 1–4 соответственно). Использованы значения  $\epsilon$  из [11] и  $\gamma$  из [12] для образца 26 нм (табл. 2 в [12]),  $\epsilon_0 = 4$ .

сделано предположение, что  $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{eff}}^{\parallel}$ . Дело усложняется тем, что в литературе нет данных о величине  $\epsilon_0$  для  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Кроме того, присутствие в пленке некоторого количества углерода и малые размеры частиц кобальта могут привести к существенному отличию оптических параметров материала частиц от соответствующих данных для сплошных пленок [11]. В [12] были исследованы параметры  $\epsilon$  и  $\gamma$  пленок  $\text{Co}$  в зависимости от их толщины и было показано, что при изменении толщины пленок эти параметры изменяются весьма существенно.

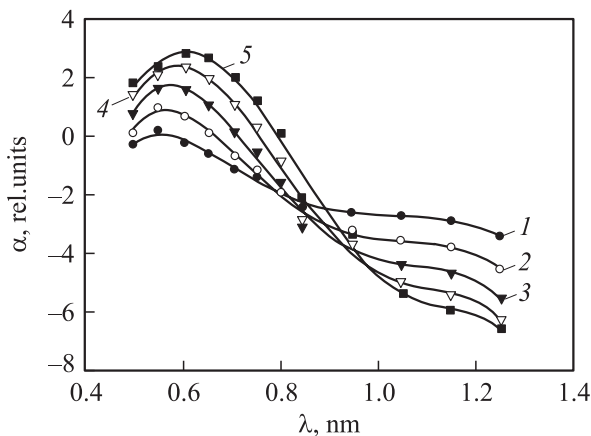
На рис. 4 представлены зависимости  $\alpha(\lambda)$ , соответствующие различным значениям коэффициента заполнения магнитной фазы  $f$ . Здесь использованы значения  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  из [12] для одной из пленок, характеризующейся величиной  $\epsilon'$ , наиболее близкой к значению этого параметра, приведенному в [11]. Из этого рисунка следует существенная перестройка спектра ЭФ при изменении  $f$ , при этом появляются максимум в более коротковолновой области спектра и изменение знака ЭФ. Величина ЭФ в максимуме, положение максимума на шкале энергий и точка изменения знака ЭФ зависят от  $f$  немонотонно. Для некоторых значений  $f$  знак ЭФ отрицателен во всем использованном спектральном диапазоне. Наиболее близка к экспериментальным кривым, показанным на рис. 1–3, спектральная зависимость ЭФ, вычисленная для  $f = 0.2$ . Это значение  $f$  существенно ниже коэффициента заполнения магнитной фазы, полученного по оценке, базирующейся на технологических условиях. Такое расхождение может быть обусловлено сильным несоответствием оптических и магнитооптических характеристик материала частиц характеристикам, принятым в расчете. В связи с этим были проведены уточняющие модельные расчеты. На рис. 5 приведены спектры ЭФ для  $f = 0.6$ , рассчитанные по (2), (4) и (5) с использованием  $\gamma'$  и  $\gamma''$ , приведенных в [12] для всех исследованных там образцов пленок кобальта,

отличающихся толщиной. На рис. 6 показаны изменения спектра ЭФ при изменении диэлектрической константы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Видно, что оба эти параметра оказывают весьма существенное влияние на спектры ЭФ.

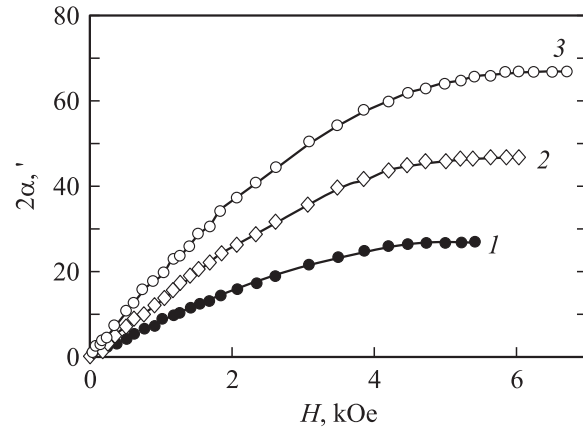
Другой возможной причиной несоответствия экспериментальных и расчетных спектров ЭФ может быть отклонение формы частиц от сферической. Действительно, в [13] было установлено, что для таких же образцов, полученных в аналогичных условиях, магнитный момент лежит в плоскости синтезированных образцов. Это возможно, если частицы имеют форму сплюснутого эллипсоида с упорядоченным расположением длинных осей — в плоскости пленки. На рис. 7 представлены полевые зависимости ЭФ для исходного образца (кривая 1) и образцов, подвергнутых отжигу при  $T_{\text{ан}} = 520$  К (кривая 2) и  $T_{\text{ан}} = 620$  К (кривая 3). В результате отжига возрастают величина ЭФ и его магнитная восприимчивость в высоких полях. Заметим, что для образцов,



**Рис. 5.** Спектральные зависимости ЭФ, рассчитанные по формулам (2)–(5) для  $f = 0.6$ ,  $\epsilon_0 = 4$ .  $\epsilon$  и  $\gamma$  взяты из [12] для образцов с толщинами: 108, 58, 46, 36, 26, 22 и 13 nm (табл. 1 и 2), кривые 1–7 соответственно.



**Рис. 6.** Спектральные зависимости ЭФ, рассчитанные по формулам (2)–(5) для значений  $\epsilon_0 = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$  и  $4.0$  (кривые 1–5 соответственно).  $f = 0.6$ . Значения  $\epsilon$  и  $\gamma$  из [12] для образца толщиной 26 nm.



**Рис. 7.** Полевые зависимости ЭФ для: 1 — исходной пленки Co– $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и после отжига при  $T_{\text{ан}} = 520$  (2) и 620 К (3).

представленных в [7], характер полевой зависимости намагниченности изменяется уже при температуре термообработки 573 К. Исходя из наличия упомянутой выше плоскостной анизотропии образцов и при условии, что размер наночастиц Co слабо зависит от отжига при данных температурах [13], можно определить значения эффективной намагниченности насыщения  $M_{\text{эфф}}$  на основании полевых зависимостей фарадеевского вращения  $\alpha = f(H_{\perp})$ , используя выражение для поля анизотропии формы  $H_S = 4\pi M_{\text{эфф}}$ . Полученные таким образом значения эффективной намагниченности оказались равными для исходной пленки  $\sim 330$  G и после отжига  $\sim 440$  и 520 G соответственно. Таким образом, увеличение величины ЭФ в отожженных пленках можно объяснить как ростом эффективной намагниченности, так и изменением оптических и магнитооптических параметров материала частиц и/или матрицы.

Таким образом, синтезированные и термообработанные пленки системы Co– $\text{Sm}_2\text{O}_3$  с гранулированной композитной морфологией обладают магнитооптическими свойствами, существенно отличающимися от аналогичных свойств пленок сплава с тем же набором элементов, но находящихся в металлическом состоянии. Аналогичные различия были отмечены в этих пленках ранее [7] при изучении магнитных и электрических свойств: в композитных пленках коэрцитивная сила намного меньше, а удельное электросопротивление намного больше по сравнению с однородными металлическими пленками, изготовленными из таких же компонентов. К этим качествам добавляется большая величина ЭФ в коротковолновой области спектра. Возможность синтеза наногранулированных образцов с большим объемом магнитной фазы ( $\sim 60\%$ ) привлекает внимание к этим пленкам в прикладном плане.

## Список литературы

- [1] F. Parent. Phys. Rev. B **55**, 6, 3683 (1997).
- [2] D.E. Lood. J. Appl. Phys. **38**, 13, 5089 (1967).

- [3] P.H. Lissberger, P.W. Saunders. *Thin Sol. Films* **34**, 2, 333 (1976).
- [4] P.M. Hui, D. Stroud. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 950 (1987).
- [5] 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).
- [6] E. Gan'shina, A. Granovsky, V. Dieny, M. Kumaritova, A.Yurasov. *Physica B* **299**, 3–4, 260 (2001).
- [7] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, С.М. Жарков, А.И. Польский, В.В. Киргизов. *ФТТ* **45**, 12, 2203 (2003).
- [8] K.H. Clemens, J. Jaumann. *Z. Phys.* **173**, 135 (1963).
- [9] И.С. Эдельман, Т.П. Морозова, В.Н. Заблуда, П.Д. Ким, И.А. Турпанов, А.Я. Бетенькова, Ю.А. Дынник. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 256 (1996).
- [10] T.K. Xia, P.M. Hui, D. Stroud. *J. Appl. Phys.* **67**, 2736 (1990).
- [11] P.V. Jonson, R.W. Christy. *Phys. Rev. B* **9**, 5068 (1974).
- [12] R. Carey, V.J. Thomas. *Thin Solid Films* **67**, L35 (1980).
- [13] В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, Л.И. Квеглис. *ФТТ* **40**, 11, 2074 (1998).