

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—SiO₂ (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 SmCo₅ 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 ~ 100 nm. В синтезированных образцах фаза SmCo₅ 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 (Sm₂O₃), 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-

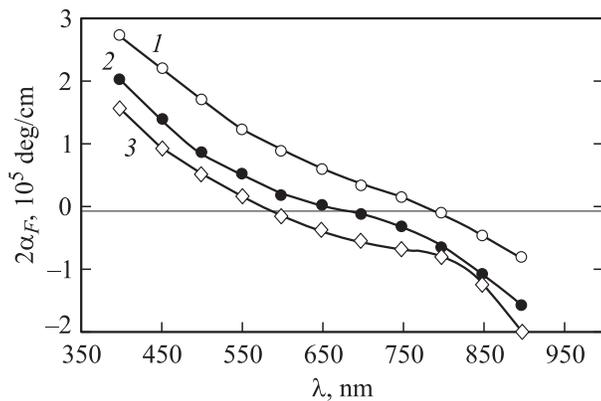


Рис. 1. Дисперсионные зависимости величины ЭФ ($2\alpha_F$) для свежеприготовленных пленок Co–Sm₂O₃, полученных на разных подложках: 1 — стеклянные пластины, 2 — монокристаллический кварц, 3 — монокристалл MgO. При расчете удельного ЭФ использовалась эффективная толщина кобальта, определенная с помощью 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 Co₅Sm, 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 ± 20 Ое.

На рис. 1 показаны дисперсионные зависимости ЭФ ($2\alpha_F$) в исходных пленках Co–Sm₂O₃ (толщиной ~ 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 λ [8] в сплошных пленках кобальта здесь наблюдается его существенное возрастание. Аналогичная картина наблюдалась при исследовании ЭФ в слоистых пленках Co/SiO₂ [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–Sm₂O₃ и аналогичные зависимости для пленок, синтезированных из мишеней металлического Co и SmCo₅ в условиях сверхвысокого вакуума (рис. 3). Все пленки осаждены на стеклянных подлож-

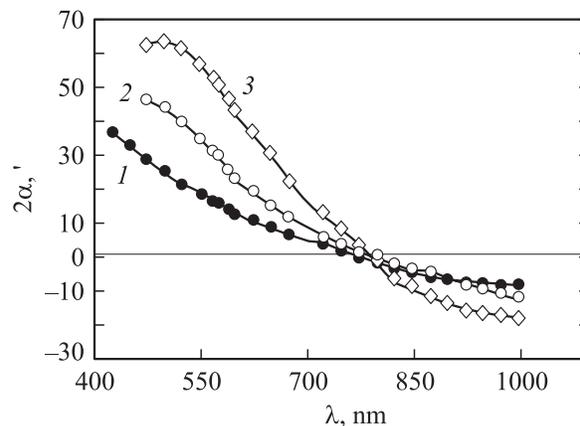


Рис. 2. Дисперсионные зависимости величины ЭФ ($2\alpha_F$) для пленки Co–Sm₂O₃, полученной на стеклянной подложке: 1 — исходная и после отжига при температуре 520 (2) и 620 К (3). $H = 4.5$ кОе.

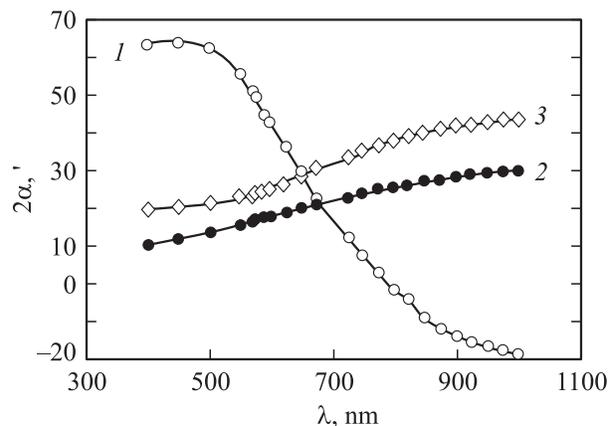


Рис. 3. Дисперсионные зависимости величины ЭФ ($2\alpha_F$) для пленки Co–Sm₂O₃ (1) и для пленок, приготовленных распылением мишени Co (2) и мишени Co₅Sm (3) в сверхвысоком вакууме. Все мишени отожжены при температуре 620 К. $H = 4.5$ кОе.

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 Co_3Sm , 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 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 Sm_2O_3 , обусловленным высокой химической активностью Sm .

Как отмечалось выше, наблюдаемая перестройка спектра ЭФ похожа на изменения ЭФ, описанные для мультислойных пленок 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 (~ 100 нм). Поэтому в первом приближении для расчета эффективного тензора диэлектрической проницаемости композитной пленки ϵ_{eff} можно выбрать модель сферических частиц, однородно распределенных в бесконечной матрице [10]. В соответствии с этой моделью эффективные диагональная ϵ_{eff} и недиагональная γ_{eff} компоненты тензора ϵ

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

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 ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость диэлектрической матрицы (в рассматриваемом случае оксида самария), ϵ — диагональная и γ — 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 ϵ и γ были взяты из работ [11] и [12] соответственно, и было

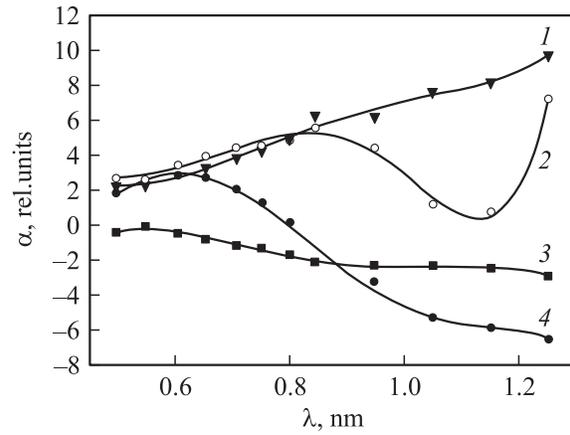


Рис. 4. Спектральные зависимости ЭФ, рассчитанные по формулам (2)–(5) для различных значений коэффициента заполнения магнитной фазы f : 1.0, 0.8, 0.6, 0.2 (кривые 1–4 соответственно). Использованы значения ϵ из [11] и γ из [12] для образца 26 нм (табл. 2 в [12]), $\epsilon_0 = 4$.

сделано предположение, что $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\text{eff}}^{\parallel}$. Дело усложняется тем, что в литературе нет данных о величине ϵ_0 для Sm_2O_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 ϵ и γ пленок 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 γ' , γ'' из [12] для одной из пленок, характеризующейся величиной ϵ' , 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 γ' и γ'' , приведенных в [12] для всех исследованных там образцов пленок кобальта,

отличающихся толщиной. На рис. 6 показаны изменения спектра ЭФ при изменении диэлектрической константы Sm_2O_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,

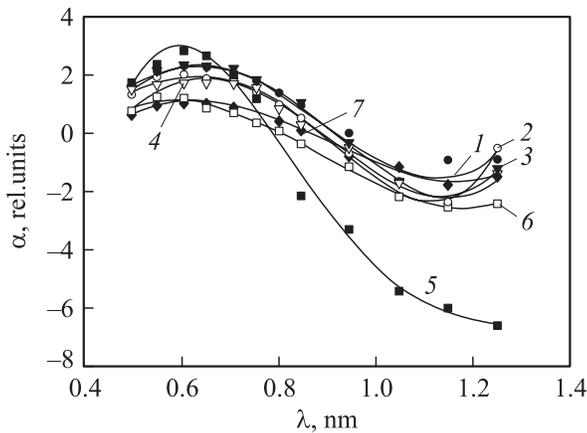


Рис. 5. Спектральные зависимости ЭФ, рассчитанные по формулам (2)–(5) для $f = 0.6$, $\epsilon_0 = 4$. ϵ и γ взяты из [12] для образцов с толщинами: 108, 58, 46, 36, 26, 22 и 13 nm (табл. 1 и 2), кривые 1–7 соответственно.

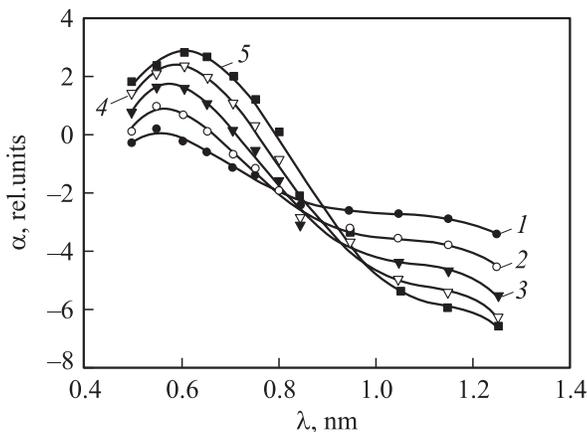


Рис. 6. Спектральные зависимости ЭФ, рассчитанные по формулам (2)–(5) для значений $\epsilon_0 = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$ и 4.0 (кривые 1–5 соответственно). $f = 0.6$. Значения ϵ и γ из [12] для образца толщиной 26 nm.

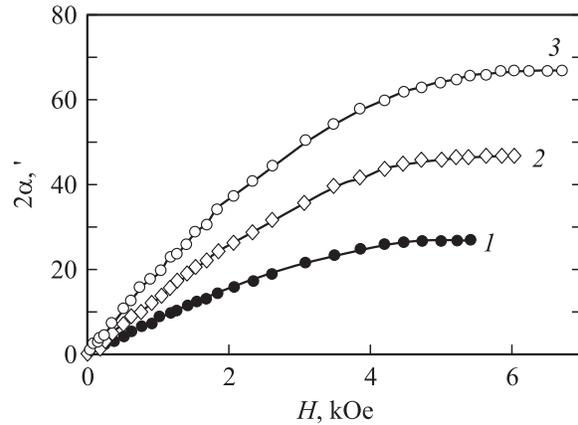


Рис. 7. Полевые зависимости ЭФ для: 1 — исходной пленки $\text{Co-Sm}_2\text{O}_3$ и после отжига при $T_{\text{ан}} = 520$ (2) и 620 К (3).

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 ~ 330 G и после отжига ~ 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 $\text{Co-Sm}_2\text{O}_3$ 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).