

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ КЕРР-СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ

Е. А. Ганьшина^{a*}, *В. В. Гаршин*^a, *Н. Н. Перова*^a, *И. М. Припеченков*^a, *А. Н. Юрасов*^b,
М. М. Яшин^b, *В. В. Рыльков*^{c,d}, *А. Б. Грановский*^{a,d**}

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет
119991, Москва, Россия*

^b *МИРЭА – Российский технологический университет
119454, Москва, Россия*

^c *Научный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

^d *Институт теоретической и прикладной электродинамики
Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 марта 2023 г.,
после переработки 10 мая 2023 г.
Принята к публикации 10 мая 2023 г.

Магнитооптическая спектроскопия является эффективным методом изучения магнитной микроструктуры однородных и неоднородных магнетиков. Обзор посвящен анализу многочисленных факторов, влияющих на величину и спектральную зависимость магнитооптического сигнала экваториального эффекта Керра наноконпозитов «ферромагнитный металл–диэлектрик» в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Даны примеры влияния на магнитооптический спектр концентрации металла, размера и формы наночастиц, подложки, материала диэлектрика, аморфизации гранул, способа напыления и др. Показаны различия магнитооптических спектров в суперпарамагнитном, суперферромагнитном и ферромагнитном состояниях. Отмечается, что при наличии в наноконпозите фракций с разными полевыми зависимостями намагниченности магнитооптический сигнал не пропорционален суммарной намагниченности. Даны примеры усиления и инверсии знака магнитооптического сигнала в наноконпозитах. Обсуждается возможность описания магнитооптических спектров с помощью методов эффективной среды: метода Бруггемана и симметризованного приближения Максвелла–Гарнетта.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой

DOI: 10.31857/S0044451023100188
EDN: XLZRSE

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие Майклом Фарадеем в 1845 г. взаимодействия света с намагниченным веществом привело впоследствии к открытию множества линейных и нелинейных, прямых и обратных магнитооптических (МО) эффектов как в видимой, так и в инфракрасной, ультрафиолетовой и рентгеновской областях спектра, к широкому применению МО-ме-

тодов в физике и многочисленным применениям в технике [1, 2]. Эта область физики получила название магнитооптики или магнитофотоники. Экваториальный эффект Керра или поперечный эффект Керра (transverse Kerr effect, ТКЕ) является интенсивностным МО-эффектом, он состоит в относительном изменении интенсивности I отраженного света частоты ω при намагничивании образца внешним магнитным полем H :

$$\delta(\omega, H) = \frac{I(\omega, H) - I(\omega, -H)}{2I(\omega, H = 0)}. \quad (1)$$

Поэтому, с одной стороны, измеряя сигнал ТКЕ на определенной длине волны для засвеченного ло-

* E-mail: eagan@mail.ru

** E-mail: granov@magn.ru

кального участка образца, можно судить о его магнитном состоянии, причем на глубине формирования МО-сигнала. С другой стороны, измеряя сигнал ТКЕ в зависимости от длины волны излучения, можно судить о МО-переходах, отражающих электронную, кристаллическую и магнитную структуры данного локального участка образца. Таким образом, измерения спектральных зависимостей ТКЕ при различных значениях приложенного магнитного поля и составляет суть метода МО-спектроскопии. Этот метод хорошо себя зарекомендовал при изучении однородных ферромагнетиков [1–3]. В настоящем обзоре анализируются возможности данного метода применительно к магнитно-неоднородным магнетикам на примере магнитных наноконпозитов «ферромагнитный металл–диэлектрик» (M_xD_{100-x}). Мы ограничимся спектральным диапазоном от 0.5 до 4.0 эВ.

Магнитные наноконпозиты представляют собой ансамбли взаимодействующих однодоменных металлических наночастиц в диэлектрической матрице. Эти системы являются удобными объектами для изучения свойств магнитно-неоднородных систем, взаимодействий в системе магнитных наночастиц, явлений вблизи порога перколяции [4]. Перспективно использование магнитных наноконпозитов в высокочастотных устройствах [5], для создания мемристоров [6], в качестве материала для диэлектрика в туннельном контакте спинового клапана [7].

В зависимости от концентрации однодоменных наночастиц в диэлектрической матрице магнитные наноконпозиты могут быть в суперпарамагнитном состоянии, состоянии типа суперспинглас, суперферромагнитном и ферромагнитном состояниях [8]. Свойства наноконпозитов критическим образом зависят не только от концентрации металла, материалов металла и диэлектрика, но и от размера и формы наночастиц, распределения их по размерам, образования цепочек наночастиц, наличия примесей в диэлектрических зазорах между гранулами, что определяет существенные трудности при интерпретации экспериментальных результатов. МО-спектроскопия позволяет не только идентифицировать перечисленные магнитные состояния, но и получить дополнительную к традиционным методам информацию о многих из указанных факторах.

МО-спектроскопия магнитных наноконпозитов является репрезентативным примером МО-спектроскопии магнитно-неоднородных материалов. При этом наряду с зеркальной компонентой отраженного света возможна и диффузная составляющая. Однако изменение этой компоненты при намагничивании

не является эффектом Керра и чрезвычайно мало, поэтому в обзоре не рассматривается. В магнитно-неоднородной структуре на нано- и микромасштабе возможно формирование сложных магнитных структур (киральных структур, скирмионов, структур с тороидными магнитными моментами и т. д.), которые в принципе могут наблюдаться с помощью МО-микроскопии с использованием ближнеполевой оптики. Однако, поскольку диаметр пятна засветки в МО-спектроскопии заведомо больше нескольких микрометров и, как правило, нескольких миллиметров, намагниченность описывается усредненной на этом масштабе величиной.

2. МЕТОДЫ ЭФФЕКТИВНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ

В оптической области спектра МО-свойства определяются диагональными $\varepsilon(\omega)$ и недиагональными $\varepsilon_{xy}(\omega) = -i\gamma(\omega)$ компонентами тензора диэлектрической проницаемости [1, 2]

$$\xi(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon & -i\gamma & 0 \\ i\gamma & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}.$$

Здесь магнитное поле направлено вдоль оси z , в линейном приближении по магнитному полю все диагональные компоненты тензора идентичны и не зависят от намагниченности. Нondiagonalные компоненты определяются влиянием спин-орбитального взаимодействия на оптические межзонные и внутрizonные переходы и пропорциональны намагниченности $M(H)$. Комплексный параметр γ также называют МО-параметром. Согласно определению ТКЕ [2],

$$\delta = a(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) \operatorname{Re} \gamma(\omega, M) + b(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) \operatorname{Im} \gamma(\omega, M), \quad (2)$$

где

$$a(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) = 2 \frac{A}{A^2 + B^2} \sin 2\varphi, \quad (3)$$

$$b(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) = 2 \frac{B}{A^2 + B^2} \sin 2\varphi$$

и

$$A = \operatorname{Im} \varepsilon_{xx} (2 \cos^2 \varphi \operatorname{Re} \varepsilon_{xx} - 1),$$

$$B = ((\operatorname{Im} \varepsilon_{xx})^2 - (\operatorname{Re} \varepsilon_{xx})^2) \cos^2 \varphi + \operatorname{Re} \varepsilon_{xx} - \sin^2 \varphi, \quad (4)$$

φ — угол падения p -поляризованного света. Рас-

чет $\varepsilon_{xx}(\omega)$ и $\varepsilon_{xy}(\omega)$ из первых принципов для магнитно-неоднородных систем в настоящее время не представляется возможным, поэтому единственным подходом для описания ТКЕ нанокompозитов является метод эффективной среды (МЭС). Суть МЭС состоит в самосогласованном построении комплексных компонент ε, γ тензора диэлектрической проницаемости композита из комплексных значений $\varepsilon^M, \varepsilon^D, \gamma^M, \gamma^D$ соответствующих составляющих композита металла и диэлектрика. Получаемые при этом соотношения иногда называют формулами смешения. Существует несколько вариантов МЭС, наиболее популярными являются приближение Бруггемана (ПБ) и симметризованное приближение Максвелла – Гарнетта (СМГ) [9–11]. При малой концентрации металла ПБ переходит в СМГ. Последнее не описывает перколяционный переход и поэтому неприменимо для области средних концентраций. Уравнения для расчета эффективных значений $\varepsilon(\omega)$ и $\gamma(\omega)$ нанокompозита в ПБ имеют следующий вид [11]:

$$f \frac{\varepsilon^M - \varepsilon}{\varepsilon + L^M(\varepsilon^M - \varepsilon)} + (1 - f) \frac{\varepsilon^D - \varepsilon}{\varepsilon + L^D(\varepsilon^D - \varepsilon)} = 0, \quad (5)$$

$$f \frac{\gamma - \gamma^M}{[\varepsilon + L^M(\varepsilon^M - \varepsilon)]^2} + (1 - f) \frac{\gamma}{[\varepsilon + L^D(\varepsilon^D - \varepsilon)]^2} = 0, \quad (6)$$

где f – объемная доля металла, L – форм-фактор гранул (для сферических частиц $L = 1/3$). Однако ПБ описывает просто смешение двух компонент и не учитывает наличия в среде отдельных гранул. СМГ устраняет этот недостаток, но приводит к более сложным формулам [11,12]. Эффективная среда в СМГ строится из двух типов частиц: гранула металла в окружении диэлектрика и гранула диэлектрика в окружении металла. Эти частицы характеризуются форм-факторами L^M и L^D . Вероятность нахождения таких частиц описывается вероятностной моделью Шенга [13]. Сначала на первом этапе для каждого типа таких составных частиц рассчитывается эффективная диэлектрическая проницаемость в рамках СМГ, а на втором этапе – эффективная диэлектрическая проницаемость композита из таких частиц по схеме ПБ. Как было показано уже в одной из первых работ по магнитооптике нанокompозитов [11], СМГ дает значительно лучшее описание экспериментально полученных МО-спектров, чем ПБ. Для учета квазиклассического размер-

ного эффекта в работах [12–14] предложено использовать модифицированные выражения для $\varepsilon_r^M, \gamma_r^M$ вместо исходных значений ε^M, γ^M объемных материалов:

$$\varepsilon_r^M = \varepsilon^M + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_{bulk})} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_{gr})}, \quad (7)$$

$$\gamma_r^M = \gamma^M + \frac{4\pi\sigma_{xy}^{bulk}/\tau_{bulk}^2}{\omega(\omega + i/\tau_{bulk})^2} - \frac{4\pi\sigma_{xy}^{gr}/\tau_{gr}^2}{\omega(\omega + i/\tau_{gr})^2}, \quad (8)$$

$$\frac{1}{\tau_{gr}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{v_F}{r}, \quad (9)$$

$$\sigma_{xy}^{bulk} = \frac{4\pi M_s R_{bulk}}{\rho_{bulk}^2}, \quad \sigma_{xy}^{gr} = \frac{4\pi M_s R_{gr}}{\rho_{gr}^2}, \quad (10)$$

$$R_{gr} = R_{bulk} + 0.2 R_{surf} \frac{l}{r} \left(1 + \frac{l}{r}\right), \quad (11)$$

$$\rho_{gr} = \rho_{bulk} \left(1 + \frac{l}{r}\right). \quad (12)$$

Здесь ω_p – плазменная частота, r – средний размер гранул, l – длина свободного пробега, v_F – фермиевская скорость, M_s – намагниченность насыщения, индексы «*bulk*» и «*gr*» означают, что соответствующие значения недиагональной (холловской) проводимости σ_{xy} , удельного сопротивления ρ , времени релаксации τ , коэффициента R аномального эффекта Холла (АЭХ) характерны для объемного металла и гранул из того же металла соответственно. Через R_{surf} обозначен коэффициент АЭХ поверхностного слоя гранулы [14], который может значительно отличаться от соответствующего значения для гранулы. Эти выражения основаны на модели Друде для оптической и МО-проводимости и теории АЭХ в условиях размерного эффекта. Они учитывают отражение электронов проводимости от поверхности гранул. Эти размерные эффекты существенны для ИК-области спектра, когда основную роль играют внутризонные оптические переходы. Недавно было предложено учесть в этих выражениях и то, что усиленное спин-орбитальное взаимодействие на поверхности гранул может изменить и межзонные переходы. Для этого следует рассмотреть модель ядро–оболочка, в которой тонкий поверхностный слой ферромагнетика обладает недиагональной диэлектрической проницаемостью $\gamma^M R_{surf}/R_{bulk}$. Такой подход для учета квазиклассического размерного эффекта является приближенным, так как не учитывается ни форма гранул, ни характер отражения электронов от поверхности гранул.

Здесь надо отметить ряд принципиальных трудностей применения МЭС для описания МО-спектров. Во-первых, все выражения МЭС получены в квазистатическом приближении и поэтому

не включают флуктуационных эффектов. Значит, МЭС не может дать количественного описания явлений вблизи порога перколяции. Примером этого является гигантский АЭХ в наноконструкциях вблизи порога перколяции [15, 16]. Во-вторых, в МЭС не включено туннелирование между гранулами, что также важно вблизи порога перколяции. В-третьих, недавно выяснено [17], что порог перколяции по проводимости отнюдь не совпадает ни с порогом возникновения дальнего магнитного порядка (магнитная перколяция), ни с порогом перехода металл–диэлектрик. Хотя эти три значения критических концентраций близки друг к другу, но их различия существенны для МО-спектров, что нельзя учесть в МЭС, где есть только один порог перколяции по проводимости. В четвертых, наличие магнитных и немагнитных атомов или ионов в межгранульных зазорах также нельзя учесть в МЭС. Эти ограничения приводят к тому, что описание МО-спектров в рамках МЭС носит полуколичественный характер только вдали от порога перколяции и исключительно качественный характер в непосредственной окрестности порога перколяции. Кроме этого не удастся описать МО-спектры при изменении состава с одним и тем же набором параметров ε^M , ε^D , γ^M , γ^D , измеренных для компонент наноконструктива, форм-факторов L и значения R_{surf}/R_{bulk} , так как все эти значения могут зависеть от состава. Особенно это существенно, когда с изменением концентрационного состава первоначально аморфные гранулы кристаллизуются.

В следующих разделах обзора даны примеры описания МО-спектров с помощью разработанных методов ПБ и СМГ.

3. ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОКОМПОЗИТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СОСТАВА

3.1. Образцы и методика измерений

Наноконструктивы M_xD_{100-x} в виде пленок получены методом ионно-лучевого распыления с использованием составных мишеней. Мишени изготавливались из литых пластин Co или из ферромагнитных сплавов $Co_{40}Fe_{40}V_{20}$, $Co_{84}Nb_{14}Ta_2$, $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$ (далее для краткости CoFeV, CoNbTa, CoFeZr), к которым добавлялись или оксиды (Al_2O_3 , $LiNbO_3$, SiO_2), или фториды (MgF_2), или углерод. В качестве подложек использовались ситалл, SiO_2 , стекло. Подчеркнем, что ниже при указании состава пленок приведены исходный со-

став мишеней и концентрация металла x в атомных процентах. Толщина пленок заведомо превышала глубину формирования МО-сигнала. Разработанная методика [4, 6, 17] позволяет в одном цикле получать пленки широкого концентрационного состава. Детали изготовления пленок и их структурной аттестации подробно описаны в работах [4, 6, 17]. Как правило, гранулы имеют близкую к сферической или эллипсоидальную форму, их размер при малых концентрациях металла и вплоть до порога перколяции составляет 2–4 нм, а затем увеличивается с ростом доли металла до 5–7 нм.

Исследование магнитных свойств выполнено на вибрационных магнитометрах VSM 7407 Lake Shore и PPMS Quantum Design MPMS-XL7 при 4.2–300 К в магнитных полях до 16 кЭ.

МО-исследования проводились при комнатной температуре в спектральном диапазоне 0.5–4.0 эВ в магнитном поле до 3.0 кЭ. Использовался p -поляризованный свет при угле падения 69.5° . Для каждой концентрации измерялись спектральная зависимость в максимальном магнитном поле, температурные и полевые зависимости МО-сигнала для ряда выбранных длин волн. Измерения выполнены динамическим методом, при котором параметр ТКЕ есть относительное изменение интенсивности отраженного света при намагничивании образца переменным магнитным полем частотой 40 Гц.

3.2. Общие закономерности

Как следует из выражения (2), МО-сигнал зависит как от диагональных, так и от недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости, т. е. от оптических свойств и МО-параметра. При изменении угла падения света на 2° ТКЕ может изменить не только величину, но и знак [11], тогда как МО-параметр не зависит от угла падения света. Это свидетельствует о сильной зависимости МО-спектра от оптических свойств. Именно с этим и связан выбор угла падения вблизи угла Брюстера, что усиливает взаимодействие света с образцом. Особенно значительны изменения оптических свойств вблизи перехода металл–диэлектрик в ближней ИК-области спектра, где важна роль поглощения света на электронах проводимости. Поэтому МО-спектр наноконструктива трансформируется при уменьшении концентрации металла, и ТКЕ меняет знак в ближней ИК-области спектра, как это показано на примере наноконструктивов $(CoFeV)_x(SiO_2)_{100-x}$ (рис. 1а) и $(CoFeZr)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ (рис. 2). Это справедливо для всех исследованных наноконструктивов, где металлические гранулы диспергированы в диэлектри-

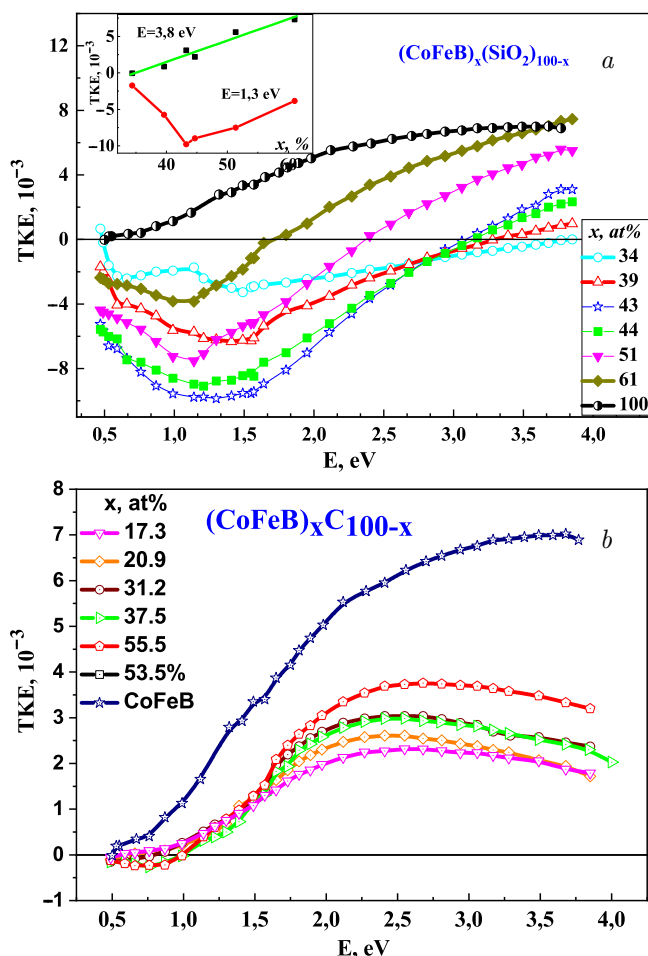


Рис. 1. (В цвете онлайн) Спектральные зависимости ТКЕ нанокompозитов: *a* — $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ в максимальном магнитном поле 3.0 кЭ, на вставке показаны концентрационные зависимости ТКЕ в видимой и ИК-областях спектра, данные взяты из [11], *b* — $(\text{CoFeB})_x\text{C}_{100-x}$. Данные взяты из работы [18]

ческой матрице. Эти общие закономерности воспроизводятся моделированием спектров в рамках СМГ (рис. 2). Однако в случае нанокompозитов, где второй компонентой является углерод (рис. 1*b*), в силу высокой проводимости углерода и образования различных фаз, содержащих углерод, например Co_3C , Co_2C , Fe_3C , V_4C и др., переход металл-диэлектрик не происходит, профиль спектра ТКЕ меняется незначительно и нет смены знака [18].

В области экстремума ТКЕ, т.е. в окрестности 1.2–1.3 эВ, в случае $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (рис. 1*a*), амплитуда отрицательного сигнала нанокompозитов с $x = 43$ ат. % в несколько раз превышает амплитуду положительного сигнала при той же длине волны объемного ферромагнетика CoFeB ($x = 100$ ат. %). Таким образом, имеют место инверсия знака ТКЕ и оптическое усиление. Кроме этого, по concentra-

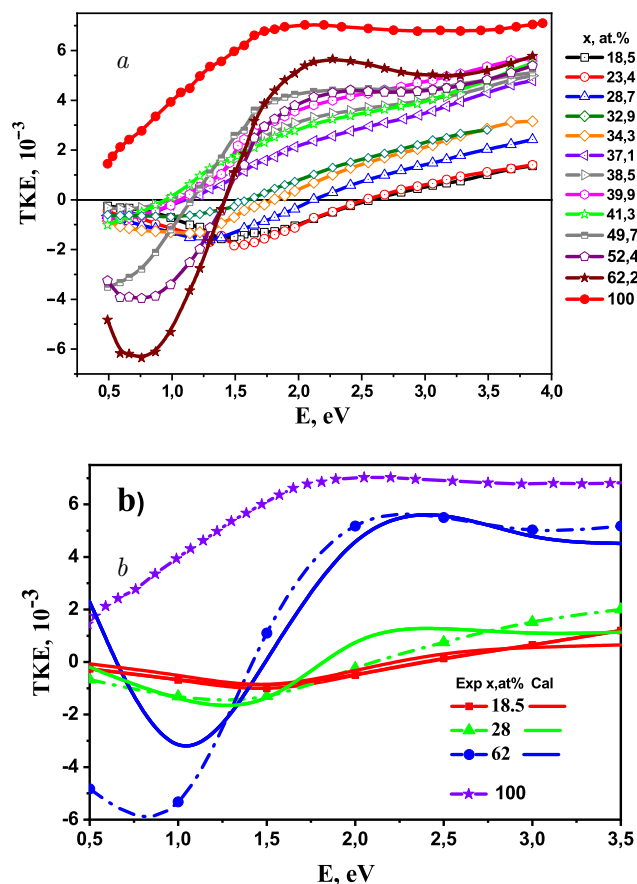


Рис. 2. (В цвете онлайн) Спектральные зависимости ТКЕ нанокompозитов $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$: *a* — экспериментальные зависимости для разных концентраций; *b* — сравнение экспериментальных данных (точки) и результатов моделирования в рамках СМГ (сплошные линии). Параметры расчета: при $x = 18.5$ ат. % — $R_{surf}/R_{bulk} = -10$, $L^M = 0.49$, $L^D = 0.33$; при $x = 28$ ат. % — $R_{surf}/R_{bulk} = -6$, $L^M = 0.44$, $L^D = 0.33$; при $x = 62$ ат. % — $R_{surf}/R_{bulk} = -10$, $L^M = 0.49$, $L^D = 0.33$. Данные взяты из [12]

ции, при которой достигается экстремум ТКЕ, можно судить о пороге перколяции x_{per} , т.е. о переходе металл-диэлектрик (см. вставку на рис. 1*a*). Для нанокompозитов аморфный металл-диэлектрик значение концентрации x , при которой наблюдался экстремум ТКЕ, хорошо коррелировало с величиной x_{per} , определенной из транспортных свойств [11].

3.3. От суперпарамагнитного к суперферромагнитному и ферромагнитному состоянию

Для однородных ферромагнетиков полевая зависимость ТКЕ(H) пропорциональна полевой зависимости намагниченности вследствие линейной зависимости МО-параметра от намагниченности. Од-

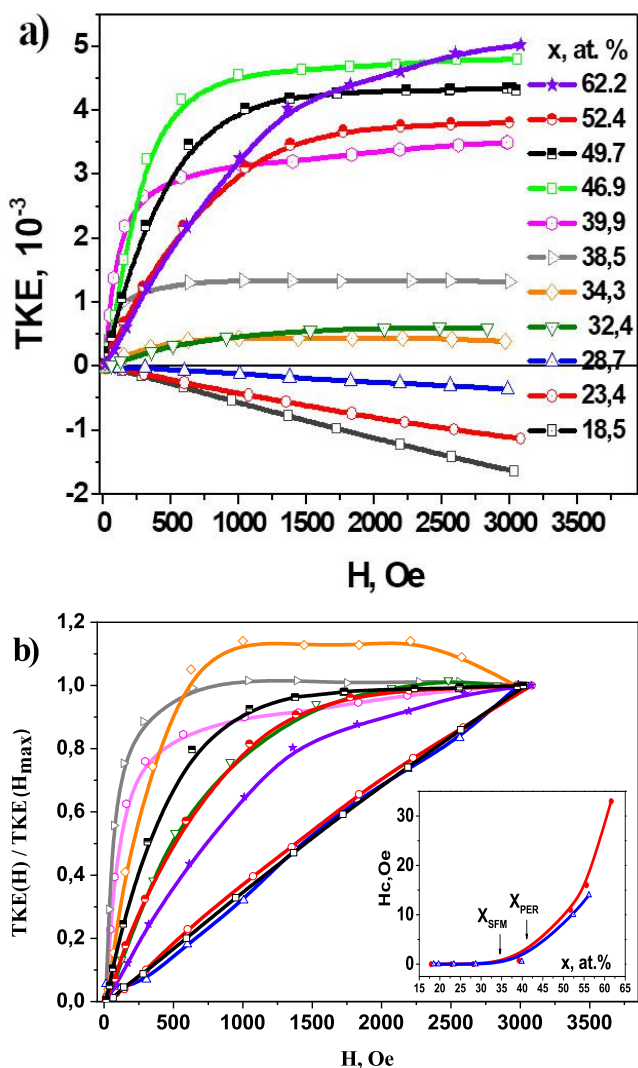


Рис. 3. (В цвете онлайн) Полевые зависимости ТКЕ для наноконкомпозита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в исходном состоянии при $E = 1.97$ эВ (a) и нормированные на сигнал в максимальном поле, $\text{TKE}(H)/\text{TKE}(H_{\text{max}})$ (b). На вставке к рис. 3b показана концентрационная зависимость коэрцитивной силы H_c , полученная из магнитных измерений; величина x_{per} определена из транспортных измерений, а x_{SFM} соответствует концентрации, при которой СФМ-состояния были найдены из МО-измерений. Данные взяты из работы [19]

нако для наноконкомпозитов это утверждение неравномерно, если наноконкомпозит содержит магнитные фракции с различной полевой зависимостью намагниченности, например магнитомягкие (легко намагничивающиеся) суперферромагнитные (СФМ) или ферромагнитные области и, наряду с этим, более трудно намагничивающиеся однодоменные частицы. Перепишем выражение (2) в этом случае как

$$\delta(\omega, H) = \delta_1(\omega) \frac{M_1(H)}{M_1(H_{1s})} + \delta_2(\omega) \frac{M_2(H)}{M_2(H_{2s})}.$$

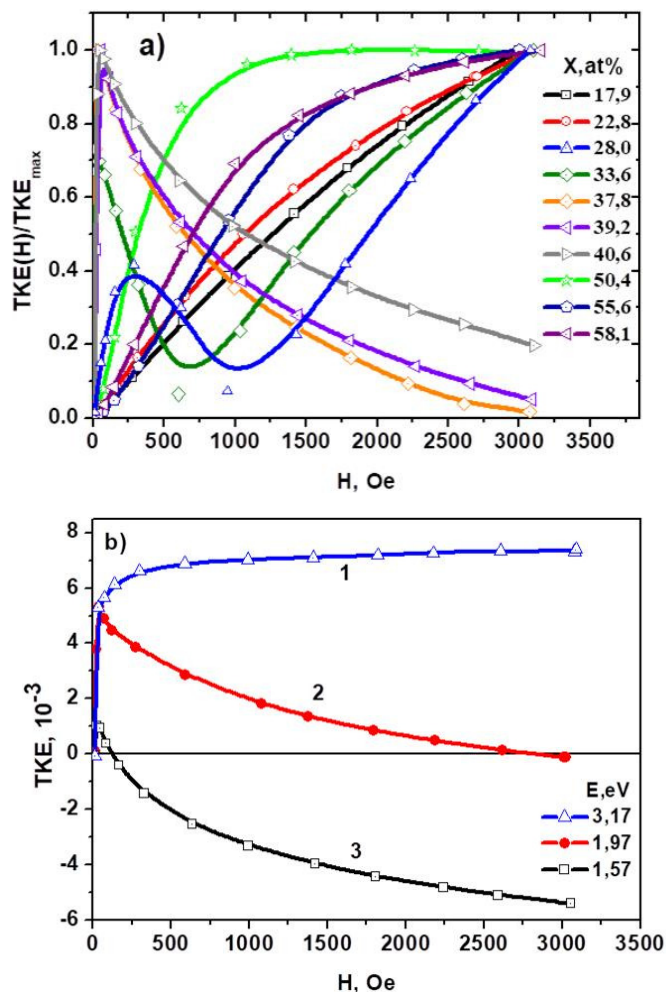


Рис. 4. (В цвете онлайн) Нормированные полевые зависимости $\text{TKE}/\text{TKE}_{\text{max}}$ для отожженных наноконкомпозитов $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ при $E = 1.97$ эВ (a) и полевые зависимости ТКЕ при энергиях фотонов 1.57, 1.97 и 3.17 эВ (b). Данные взяты из работы [19]

Здесь индекс «1» относится к первой фракции, индекс «2» — ко второй, а H_s — поле насыщения. Очевидно, что в этом случае ТКЕ не пропорционален суммарной намагниченности наноконкомпозита. Особенно это будет выражено при длинах волн, для которых знаки ТКЕ этих фракций, δ_1 и δ_2 , противоположны. Покажем это на примере сплава $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ (рис. 3, 4).

При малой концентрации x однодоменных наночастиц в диэлектрической матрице взаимодействие диполь-дипольного типа мало, а обменное взаимодействие между ними отсутствует. Поэтому наноконкомпозит ведет себя при температурах выше температуры блокировки T_b как ансамбль суперпарамагнитных (СПМ) частиц, а ниже T_b как ансамбль независимых друг от друга однодоменных ферромагнитных частиц. В этом случае при $T > T_b$ полевые зави-

симости намагниченности и ТКЕ в слабых и умеренных полях линейны по полю (рис. 3а, $x \leq 28.7$ ат. %). Сигнал ТКЕ при этом при выбранной для примера энергии фотонов (1.97 эВ) отрицателен. При больших концентрациях металла, заведомо выше порога перколяции по проводимости x_{per} (согласно данным по сопротивлению для данного нанокompозита $x_{per} = 42.6$ ат. %), нанокompозит обладает дальним ферромагнитным порядком и доля изолированных СПМ наночастиц мала. Поэтому полевая зависимость ТКЕ типична для полевой зависимости однородного ферромагнетика, насыщается в достаточно сильных полях (рис. 3а, $x = 62$ ат. %). Вид полевых зависимостей ТКЕ не изменяется при уменьшении x до $x_{FM} = 39-40$ ат. %, которое и есть порог возникновения дальнего магнитного порядка. Ниже порога x_{FM} полевые зависимости ТКЕ уже не имеют стандартного для намагниченности ферромагнетиков вида и ТКЕ не монотонно зависит от концентрации металла. Это хорошо видно на рис. 3б, когда полевые зависимости представлены в нормированном виде относительно величины ТКЕ в максимальном поле 3.0 кЭ. Порог перколяции по проводимости x_{per} может не совпадать с порогом перехода металл-диэлектрик x_{MI} (при учете туннельной проводимости) и с порогом возникновения дальнего магнитного порядка x_{FM} (из-за обмена через диэлектрическую прослойку) [17]. Но пороги x_{MI} и x_{per} достаточно близки друг к другу [17]. Согласно магнитным измерениям, коэрцитивная сила хотя и мала, но не исчезает вплоть до значения $x_c = 30-32$ ат. % (вставка к рис. 3б) [19]. Следовательно, в интервале $x_c < x < x_{FM}$ возможно образование СФМ-состояния, а в непосредственной окрестности x_c — состояние суперспингласс [8]. Рассмотрим поведение ТКЕ в этом интервале более подробно. При $x < 30$ ат. % ТКЕ (1.97 эВ) отрицателен, а при $x = 32$ ат. % положителен (рис. 3а). Полевая зависимость ТКЕ при $x = 32$ ат. % отличается как от поведения для СПМ, так и для ферромагнетика. Более того, амплитуда ТКЕ при $x = 32$ ат. % больше, чем при $x = 34$ ат. %. Эти данные косвенно свидетельствуют о том, что образец с $x = 32$ ат. % характеризуется состоянием типа суперспингласс, хотя нельзя исключить, что они являются следствием диполь-дипольного взаимодействия.

Полевая зависимость ТКЕ (1.97 эВ) для $x = 34$ ат. % носит аномальный характер (рис. 3б), ТКЕ сначала возрастает в слабых полях, а затем уменьшается в сильных полях, хотя намагниченность возрастает. Как уже отмечалось выше, это однозначно свидетельствует о наличии двух магнит-

ных фракций: легко намагничивающихся областей с чрезвычайно малой коэрцитивной силой с положительным ТКЕ и фракции с отрицательным ТКЕ. Первую фракцию естественно связать с СФМ-областями, а вторую — с СПМ-частицами (см. рис. 3а при $x < 28$ ат. %), т. е. при $x = 34$ ат. % наблюдается не «идеальное» СФМ-состояние, а смесь двух магнитных фаз: области СФМ и отдельные СПМ-наночастицы. Для системы $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ наличие двух магнитных фаз наиболее ярко проявляется после отжига образцов в области концентраций $28 \text{ ат. \%} < x < 40.6 \text{ ат. \%}$. (рис. 4). Аномальное поведение ТКЕ(H) в этой области x сильно зависит от длины волны падающего света (рис. 4б), что и есть основной признак двухфазной системы. Подобное поведение ТКЕ наблюдалось и для нанокompозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ [20] и $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ [21].

Таким образом, полевые зависимости ТКЕ в сочетании со спектральными позволяют определить критическую концентрацию образования дальнего ферромагнитного порядка, образование СФМ-состояния и наличие двух различных магнитных фаз.

4. ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОКОМПОЗИТОВ ОТ МАТЕРИАЛОВ КОМПОНЕНТ

На рис. 5 показано, что в нанокompозитах с одной и той же диэлектрической матрицей, но разными ферромагнитными металлами вблизи порога перколяции имеет место корреляция между амплитудой МО-сигнала как с магнитострикцией соответствующего ферромагнетика, так и с туннельным магнитосопротивлением нанокompозита [22, 23]. Туннельное магнитосопротивление в первую очередь зависит от степени спиновой поляризации ферромагнетика, увеличивающейся в ряду CoTaNb, CoFeB и CoFeZr. МО-сигнал формируется МО-переходами из подзоны со спином вдоль намагниченности и подзоны со спином против намагниченности, причем с разными знаками, т. е. также зависит от степени спиновой поляризации. Это позволяет объяснить линейную корреляцию между МО-сигналом и туннельным магнитосопротивлением. МО-отклик линеен, а магнитострикция квадратична по спин-орбитальному взаимодействию, поэтому линейная связь между МО-амплитудой и магнитострикцией не столь очевидна. Учитывая, что и туннельное магнитосопротивление пропорционально магнитострикции, мож-

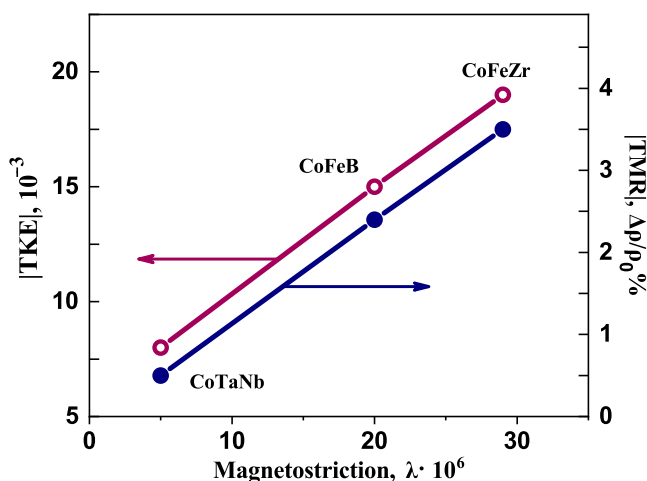


Рис. 5. Корреляция между ТКЕ нанокomпозитов, магнитострикцией ферромагнитной компоненты и туннельным магнитосопротивлением (ТМР). Данные взяты из работы [23]

но предположить, что и магнитострикция связана со степенью спиновой поляризации. Это вопрос требует дальнейшего экспериментального и теоретического исследования.

Материал диэлектрика незначительно влияет на профиль МО-спектра, несколько смещая переход от положительного к отрицательному сигналу (см. рис. 3, 4). Это связано с различием действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости диэлектриков (см. выражение (2)). Но, например, при исследовании МО-отклика в нанокomпозитах с бескислородной матрицей MgF_2 не наблюдалось смены знака ТКЕ в исследованной области спектра, и ТКЕ имел отрицательный знак, так как оптические свойства бескислородной матрицы существенно отличаются от таковых для матриц, содержащих кислород [24]. Также если при напылении нанокomпозита в диэлектрической матрице образуется большая концентрация растворенных в ней металлических ионов или даже металлических кластеров, то изменяются оптические и магнитные свойства матрицы и порог перколяции, что может проявляться в изменениях как профиля МО-сигнала, так и его величины и положения области смены знака. Это должно проявляться в большей степени при низких температурах для составов вблизи порога перколяции, где важны процессы туннелирования, резонансного туннелирования или туннелирования по цепочкам частиц.

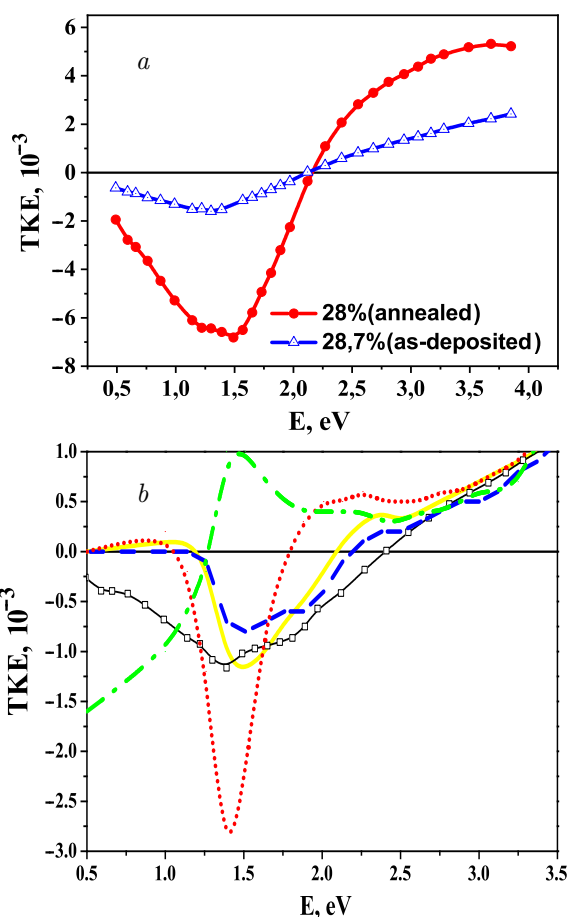


Рис. 6. (В цвете онлайн) *a*) Спектральные зависимости ТКЕ нанокomпозита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ при $x = 28$ ат. % в исходном состоянии и после отжига (эксперимент). *b*) Результаты расчета ТКЕ для нанокomпозита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ при $x = 18.5$ ат. % в рамках СМГ без учета размерного эффекта (зеленый штрихпунктир) и при учете размерного эффекта для гранул размером $r_0 = 1.0$ нм (синие штрихи), $r_0 = 1.2$ нм (сплошная желтая линия) и $r_0 = 2.0$ нм (красные точки). Данные взяты из работы [14]

5. ПРОЯВЛЕНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ

Хорошо известно, что размер гранул существенно влияет на оптические свойства нанокomпозитов. При анализе влияния размера гранул на МО-спектр следует выделить область межзонных МО-переходов и ближнюю ИК-область, где существенны внутрizonные переходы. Для первой области, которую по виду сигнала можно приблизительно оценить как $E > 2.0$ эВ, спектр меняется незначительно, так как межзонные МО-переходы в условиях квазиклассического квантового эффекта не чувствительны к размеру гранул.

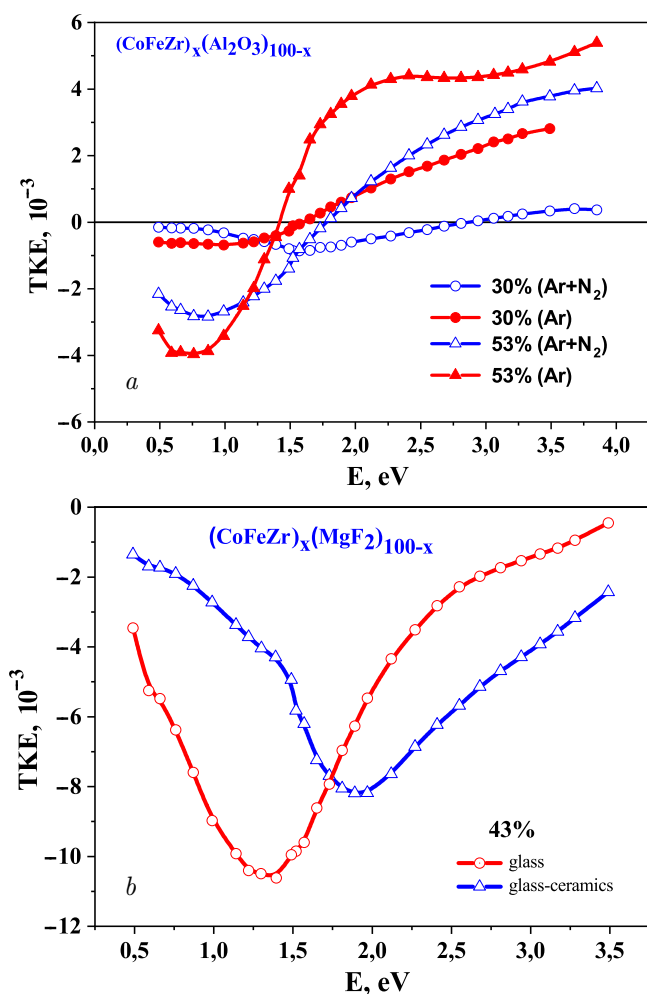


Рис. 7. (В цвете онлайн) Зависимости спектров ТКЕ от условий напыления: для нанокompозита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ от напуска азота в камеру напыления (а); для нанокompозита $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ от материала подложки (б). Данные взяты из работы [24]

Изменения могут быть связаны либо с изменением оптических параметров (например, при кристаллизации с увеличением размера гранул), либо с квантовым размерным эффектом, при котором меняется зонная структура, либо при наличии на поверхности гранулы слоя с отличающимися от объема гранулы МО-параметрами. Из экспериментальных данных (рис. 1, 2 и 6б) следует, что действительно в этой области профиль спектра ТКЕ в целом подобен спектру ферромагнетика и мало чувствителен к размеру гранул [25, 26].

В области внутризонных переходов вероятность отражения электрона проводимости от поверхности гранулы зависит от размера гранулы, поэтому спектр изменяется кардинально, вплоть до возможной смены знака, что иллюстрируется на рис. 6 расчетами в рамках СМГ. При этом важны измене-

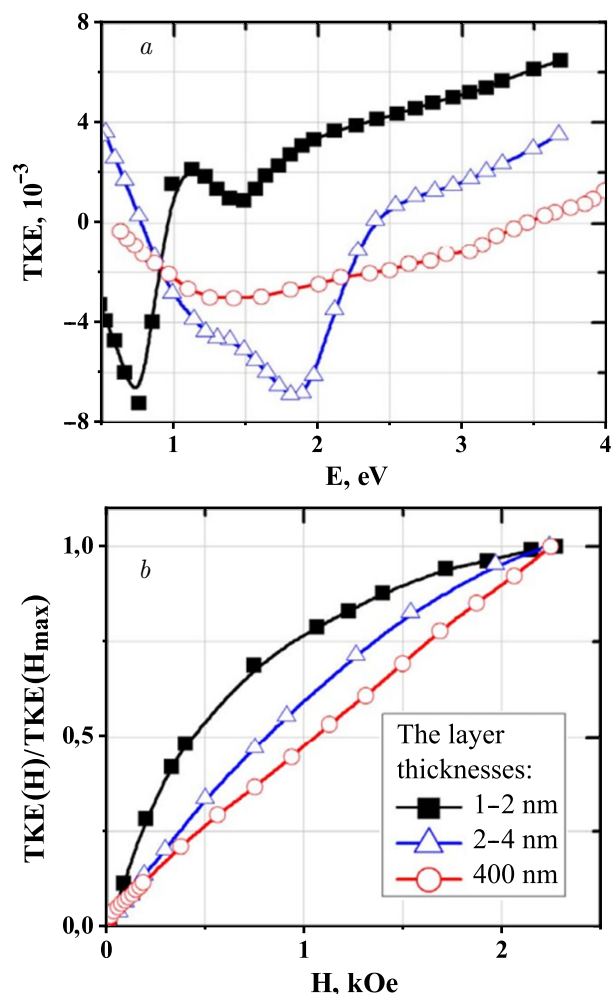


Рис. 8. (В цвете онлайн) Сравнение спектральных (а) и полевых (б) зависимостей ТКЕ для объемного и «послойно-напыленного» нанокompозита $(\text{CoFeZr})_{41}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{59}$ с различной толщиной формирующихся слоев. Данные взяты из работы [23]

ния как оптических, так и МО-параметров (см. выражение (2)). Следует отметить, что намагниченность насыщения и коэрцитивная сила при изменении размера частиц практически незаметны [19], т. е. в этом смысле МО-спектры дают уникальную дополнительную информацию о магнитной микроструктуре. При интерпретации с помощью методов ПБ или СМГ практически все параметры можно найти из независимых экспериментов, кроме величины коэффициента АЭХ на поверхности гранулы. Поэтому такой анализ позволяет оценить коэффициент АЭХ на интерфейсе.

Размерный эффект хорошо виден при отжиге нанокompозитов, когда увеличивается средний размер гранул за счет присоединения атомов металла, растворенных в диэлектрической матрице, и объединения более мелких гранул. В качестве иллюстрации

на рис. 4а показаны полевые зависимости ТКЕ нанокompозита $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ после отжига, в результате которого по данным микроскопических исследований средний размер гранул увеличился с 2.09 нм до 2.5 нм при $x = 28$ ат.% и с 3.09 нм до 3.35 нм при $x = 39$ ат.% [19]. Из сравнения с аналогичными данными до отжига (рис. 3b) следует, что меняется не только амплитуда эффекта, но даже в ферромагнитной области появляется отрицательный вклад в ТКЕ, связанный с отдельными СПМ-частицами. На рис. 6а показано изменение спектра ТКЕ нанокompозита $(\text{CoFeZr})_{28}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{72}$ в результате отжига.

6. ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ НАНОКОМПОЗИТОВ ОТ УСЛОВИЙ НАПЫЛЕНИЯ

Спектры ТКЕ и амплитуда МО-сигнала сильно зависят от условий напыления нанокompозитов, даже незначительно изменяющих их микроструктуру. Так, например, использование в камере не аргона, а смеси аргона с азотом приводит к изменению спектров ТКЕ (рис. 7а) Скорость напыления или материал подложки также могут влиять на форму частиц, а следовательно, и на вид спектров ТКЕ (рис. 7b).

Наиболее ярким свидетельством влияния условий напыления на ТКЕ являются данные, полученные при сравнении послойного и непрерывного напыления нанокompозита [23]. При послойном напылении процесс напыления прерывался на некоторое время, а затем продолжалось напыление, потом снова прерывалось и все повторялось до достижения толщины такой же, как при непрерывном напылении (рис. 8). При послойном напылении меняются форма и размер частиц, распределение их по размерам, изменяется и тепловой режим по сравнению с непрерывным напылением, что и приводит к изменению ТКЕ. Таким образом, МО-керр-спектроскопия может служить простым, дешевым и надежным методом контроля процессов самоорганизации в нанокompозитах при их изготовлении.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

МО-спектры нанокompозитов являются чувствительными как к концентрационному составу, так и к многочисленным факторам, отражающим их микроструктуру, а именно, к размерам и форме гранул, составу поверхностного слоя гранул. МО-спект-

роскопия позволяет выявить суперферромагнитное поведение и магнитно-неоднородное состояние из двух или более магнитных фаз с различными полевыми зависимостями намагниченности. При наличии состояния с магнитомягкой и магнитотвердой фракциями сигнал ТКЕ нелинеен по намагниченности. В ближней ИК-области спектра наблюдается инверсия знака ТКЕ и усиление ТКЕ. Интерпретация спектров в рамках методов эффективной среды позволяет дать объяснение полученным закономерностям на качественном или полуквантовом уровне. Эти же методы можно использовать для анализа данных по МО-спектроскопии, основанной на других МО-эффектах. Таким образом, МО-керр-спектроскопия позволяет получить дополнительную информацию о магнитной микроструктуре нанокompозитов вблизи их приповерхностной области и может служить для контроля процессов самоорганизации нанокompозитов при их изготовлении.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00171) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Расчеты в рамках метода эффективной среды выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание для университетов № ФГФЗ-2023-0005).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*, CRS Press (2020).
2. Г. С. Криничик, *Физика магнитных явлений*, МГУ (1985).
3. V. Antonov, B. Harmon, and A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (2004).
4. В. В. Рыльков, А. В. Емельянов, С. Н. Николаев и др., *ЖЭТФ* **158**, 164 (2020).
5. S. H. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani et al., *J. Appl. Phys.* **79**, 5130 (1996).
6. M. N. Martyshov, A. V. Emelyanov, V. A. Demin et al., *Phys. Rev. Appl.* **14**, 034016 (2020).
7. C. N. Gao, Y. X. Yang, Y. Q. Xiong et al., *J. Phys. D* **47**, 045003 (2014).

8. S. Bedanta and W. Kleemann, *J. Phys. D* **42**, 013001 (2009).
9. G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **55**, 3382 (1984).
10. A. Granovsky, M. Kuzmichev, and J. P. Clerc, *J. Phys. Soc. Jpn* **23**, 382 (1999).
11. Е. А. Ганьшина, М. В. Вачук, А. Н. Виноградов и др., *ЖЭТФ* **125**, 1172 (2004).
12. A. Yurasov, M. Yashin, E. Gan'shina et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1389**, 012113 (2019), DOI: 10.1088/1742-6596/1389/1/012113
13. P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 60 (1980).
14. А. Н. Юрасов, М. М. Яшин, Е. А. Ганьшина и др., *Изв. РАН, сер. физ.* **86**, 716 (2022).
15. A. B. Pakhomov, X. Yan, and B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
16. A. Granovsky, A. Vedyayev, and F. Brouers, *J. Magn. Mater.* **136**, 229 (1994).
17. V. V. Ryl'kov, S. N. Nikolaev, K. Y. Chernoglazov et al., *Phys. Rev. B* **95**, 144402 (2017).
18. E. Gan'shina, V. Garshin, N. Perova et al., *J. Magn. Mater.* **470**, 135 (2019).
19. E. A. Gan'shina, A. B. Granovsky, V. V. Garshin et al., *Spin* **13**, No. 02, 2340006 (2023), DOI: 10.1142/S2010324723400064.
20. E. Gan'shina, A. Granovsky, A. Sitnikov et al., *IEEE Magn. Lett.* **11**, 2500504 (2020), DOI: 10.1109/LMAG.2019.2963874.
21. Е. А. Ганьшина, И. М. Припеченков, Н. Н. Перова и др., *ФММ* **24**, 134 (2023).
22. В. Е. Буравцова, Е. А. Ганьшина, В. С. Гуцин и др., *Изв. РАН, сер. физ.* **67**, 918 (2003).
23. V. E. Buravtsova, E. A. Gan'shina, S. A. Kirov et al., *Mater. Sci. Appl.* **4**, No. 4a (2013), DOI: 10.4236/msa.2013.44A003.
24. E. A. Gan'shina, V. V. Garshin, I. M. Pripechenkov et al., *Nanomaterials* **11**, 1666 (2021).
25. А. Н. Юрасов, М. М. Яшин, И. В. Гладышев и др., *РТЖ* **9** (3), 49 (2021).
26. М. М. Яшин, А. Н. Юрасов, Е. А. Ганьшина и др., *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана, сер. Естественные науки* **86**(5), 63 (2019).