

МИКРОСТРУКТУРА И МАГНИТООПТИКА ОКСИДА КРЕМНИЯ С ИМПЛАНТИРОВАННЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ

И. С. Эдельман^{a}, Д. А. Петров^a, Р. Д. Иванцов^a, С. М. Жарков^{a,b},
Р. И. Хайбуллин^c, В. Ф. Валеев^c, В. И. Нурждин^c, А. Л. Степанов^{c,d}*

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

^b Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, Россия

*^c Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского
Казанского научного центра Российской академии наук
420029, Казань, Россия*

*^d Казанский (Приволжский) федеральный университет
420018, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 28 апреля 2011 г.

Наноразмерные частицы металлического никеля в тонком приповерхностном слое аморфной матрицы SiO_2 получены путем имплантации ионов Ni^+ с энергией 40 кэВ при дозах облучения в интервале $(0.25\text{--}1.0) \cdot 10^{17}$ ион/см². Методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов исследована микроструктура облученного слоя и определены кристаллическая структура, морфология и размеры частиц никеля, сформированных при различных дозах облучения. Представлены результаты исследования магнитооптического эффекта Фарадея и магнитного кругового дихроизма в мелкодисперсных ансамблях наночастиц никеля в оптическом спектральном диапазоне. Проведены расчеты компонент тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$ для исследованных образцов в модели эффективной среды с учетом результатов магнитооптических измерений. Выявлено сильное различие спектральных зависимостей компонент тензора $\hat{\epsilon}$ по сравнению со спектром для сплошной металлической пленки никеля. Наблюдаемые различия связываются с мелкодисперсной структурой магнитной фазы никеля и явлением поверхностного плазменного резонанса в наноразмерных частицах металла.

1. ВВЕДЕНИЕ

Потребность в высокоскоростных оптических устройствах записи, обработки и передачи информации стимулирует поиск материалов с высокими значениями магнитооптических параметров [1, 2]. Одним из перспективных путей развития этого направления является создание композитных материалов на основе наночастиц переходных металлов. Особенности возбуждения электронов проводимости в наноразмерных частицах металла в видимом диапазоне длин волн света приводят к изменению спектральных зависимостей диаго-

нальных и недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости, что может сильно модифицировать магнитооптические спектры и приводить к увеличению значений компонент тензора в определенной области спектра [3, 4]. Среди разнообразных методов, используемых для получения наночастиц, ионная имплантация с высокой дозой (режим ионного синтеза) привлекает особое внимание благодаря неограниченной возможности внедрения любого элемента периодической системы практически в любую матрицу с концентрацией, значительно превышающей термодинамический порог растворимости внедряемой примеси. Превышение порога растворимости обуславливает

*E-mail: ise@iph.krasn.ru

формирование наноразмерных частиц имплантируемой примеси в тонком приповерхностном слое облученной подложки. Отметим, что метод ионного синтеза широко используется для формирования наночастиц различных магнитных или благородных металлов в диэлектрических матрицах с целью получения новых нанокompозитных материалов для индустрии магнитной записи или для создания на их основе высокоскоростных оптических устройств с рекордными значениями нелинейных оптических параметров (см. обзоры [5–9] и ссылки в них). Однако синтез наночастиц магнитных металлов в диэлектриках методом ионной имплантации может представлять интерес не только для магнитной записи и нелинейной оптики, но также и для получения новых комбинированных магнитооптических материалов.

К настоящему времени известны работы, посвященные магнитооптическим явлениям, в основном исследованию эффекта Керра в ионно-синтезированных нанокompозитных материалах. В частности, в работе [10] был исследован эффект Керра в ансамбле наночастиц никеля, формируемых в аморфном слое SiO_2 путем имплантации отрицательно заряженных ионов никеля. Авторы этой работы наблюдали не только существенную модификацию формы спектров керровского вращения, но и сильное изменение величины эллиптической поляризации отраженного света в сравнении с данными, полученными для сплошной пленки никеля, осажденной на подложку SiO_2 . Моделирование спектров эффекта Керра и расчеты компонент тензора диэлектрической проницаемости нанокompозитных слоев в [10] были проведены с использованием модернизированного подхода Лиссбергера–Саундерса [11], и было получено качественное согласие с экспериментальными данными в спектральной области до 3 эВ. В нашей, более ранней работе [12] представлены магнитные свойства и спектральные зависимости эффектов Фарадея (ЭФ), полярного и меридионального эффектов Керра в ансамбле наночастиц кобальта, создаваемых в матрице аморфного диоксида кремния с помощью технологии ионной имплантации, в зависимости от дозы внедренной примеси кобальта. Было показано существенное отличие магнитооптических спектров в полученных нанокompозитных материалах от спектров однородных пленок кобальта. В настоящей работе мы продолжили изучение магнитооптических явлений в ионно-синтезированных нанокompозитных материалах на основе SiO_2 . В качестве объекта исследования были выбраны мелкодисперсные пленки никеля, синтезированные с помощью

ионной имплантации при различных дозах. Представлены результаты измерений дисперсных параметров ансамблей наночастиц никеля, сформированных в приповерхностном облученном слое SiO_2 , а также магнитооптического ЭФ и магнитного кругового дихроизма (МКД), которые ранее для ионно-синтезированных наночастиц никеля не были исследованы. Полученные результаты сопоставлены с аналогичными данными для тонких сплошных пленок никеля, полученных методом осаждения магнитного материала на подложку SiO_2 .

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наноразмерные частицы магнитного никеля в матрице SiO_2 были получены путем имплантации низкоэнергетических ионов Ni^+ (40 кэВ) в плоскопараллельные пластины аморфного плавленого кварца при дозах $0.25 \cdot 10^{17}$, $0.5 \cdot 10^{17}$, $0.75 \cdot 10^{17}$, $1.0 \cdot 10^{17}$ ион/см² (соответственно образцы D1, D2, D3, D4). Имплантация проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 [13]. Плотность тока в ионном пучке поддерживалась около 8 мкА/см². В качестве сравнения использовались образцы тонких сплошных пленок никеля толщиной 17.5 и 20.5 нм, полученные путем вакуумного напыления.

Микроструктура и фазовый состав имплантированных образцов, содержащих наночастицы никеля, исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 (LaB6), при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Исследования проведены в лаборатории электронной микроскопии Центра коллективного пользования Сибирского федерального университета. Образцы для электронно-микроскопических исследований были приготовлены методом «поперечного среза». Образцы необходимой толщины получались на установке Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS) путем бомбардировки образца в вакууме ионами аргона с энергией 5 кэВ под углом 6° к поверхности образца. Измерения ЭФ и МКД проводились в нормальной геометрии, т. е. направление вектора магнитного поля и направление распространения светового луча были перпендикулярны плоскости подложки SiO_2 . Вклад имплантированных никелем слоев SiO_2 в ЭФ определялся как разность

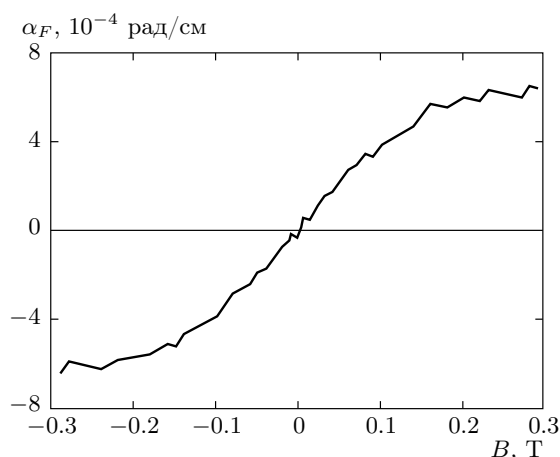


Рис. 1. Полевая зависимость угла фарадеевского вращения α_F плоскости поляризации для образца D4 при комнатной температуре при энергии световой волны 2 эВ. Магнитное поле и направление распространения световой волны перпендикулярны плоскости образца

между спектрами, записанными для исследуемого образца и исходной матрицы SiO_2 . Измеренные спектры МКД обусловлены только наночастицами никеля, так как прозрачная подложка не дает вклада в этот эффект.

При измерении ЭФ использовалась модуляция ориентации плоскости поляризации световой волны по азимуту. Точность измерения составляла ± 0.2 мин. Измерения угла вращения α_F (приведенного к эффективной толщине образца l) проводились в спектральном диапазоне 1.2–3.8 эВ при изменении внешнего магнитного поля от -0.3 до 0.3 Т. В данном магнитном поле для образцов, имплантированных с максимальными дозами, наблюдалось насыщение, характерное для ансамбля суперпарамагнитных наночастиц, как это показано на рис. 1 для образца D4.

При измерении МКД была использована модуляция состояния поляризации световой волны: от правой круговой до левой круговой поляризации. Модулятор представляет собой призму из плавленного кварца с приклеенным к ней пьезокерамическим элементом. Подача на пьезокерамический элемент переменного электрического сигнала частоты ω , соответствующей частоте собственных колебаний системы, приводит к возбуждению в кварцевой пластине стоячей упругой волны. В отсутствие акустического возбуждения призма является оптически изотропной. При прохождении через нее полуволны сжатия на-

правление распространения акустического возбуждения (вдоль горизонтальной оси призмы) становится «медленной» осью призмы. При прохождении второй полуволны — полуволны растяжения — картина изменяется на противоположную: ось растяжения становится «быстрой» осью призмы. Если на призму падает линейно поляризованный свет с плоскостью поляризации, повернутой на угол 45° по отношению к горизонтальной оси призмы, то при возбуждении в ней стоячей акустической волны на выходе свет будет поляризован по кругу, притом попеременно либо по правому, либо по левому с частотой акустических колебаний призмы. При наличии в исследуемом образце эффекта МКД коэффициенты поглощения световых волн, поляризованных по правому и левому кругам относительно направления магнитного момента образца, различаются, благодаря чему световой поток, прошедший через образец и падающий затем на фотоумножитель, оказывается модулированным по интенсивности. Постоянная составляющая фототока умножителя при изменении длины световой волны поддерживалась на одном уровне, и, таким образом, переменный сигнал на выходе фотоумножителя был пропорционален величине МКД. Эффект МКД измерялся как разность сигналов при двух противоположных направлениях внешнего магнитного поля. Калибровка абсолютной величины МКД проводилась по методике, описанной в работе [14]. Измерения МКД были проведены в спектральном интервале 1.1–4.2 эВ в магнитном поле 0.35 Т при комнатной температуре. Точность измерения составляла 10^{-4} , спектральное разрешение $20\text{--}50\text{ см}^{-1}$ в зависимости от длины волны. Дополнительно для образца D3, имплантированного с дозой $0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см², спектры МКД были записаны при различных температурах в интервале 95–300 К.

3. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов были исследованы поперечные срезы образцов D3 и D4, имплантированных с более высокими дозами. В качестве примера, на рис. 2 представлены результаты исследования микроструктуры и фазового состава поперечного среза образца D4.

Частицы никеля наблюдаются как темные пятна на светлопольных (рис. 2а,б) и светлые пятна на темнопольных (рис. 2г) электронно-микрос-

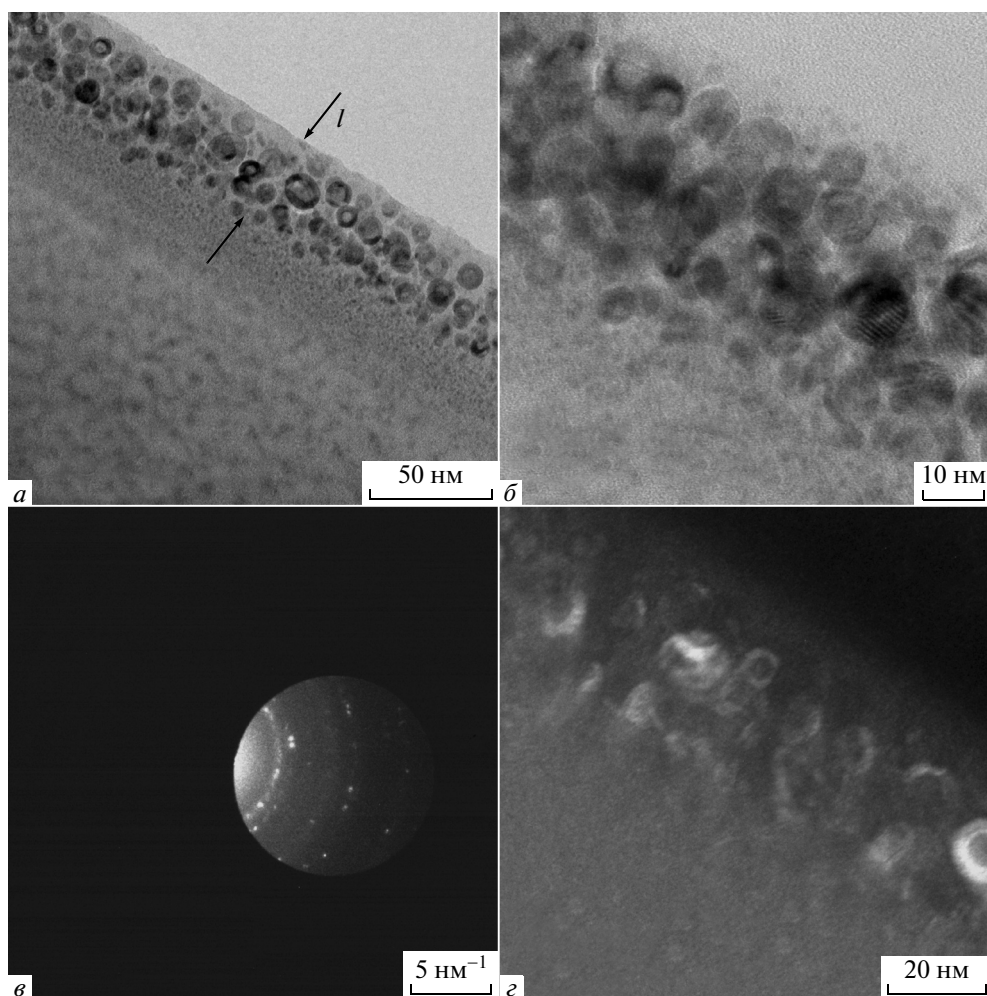


Рис. 2. Электронно-микроскопические светлопольные изображения (*a, б*), картина микродифракции электронов с наложенной апертурной диафрагмой (*в*) и соответствующее ей темнопольное электронно-микроскопическое изображение (*г*) поперечного сечения образца D4

копических изображениях. На электронно-микроскопических изображениях, полученных при различных углах наклона образца (от 0 до 30°), форма частиц никеля близка к форме круга. Следовательно, в имплантированной области SiO₂ формируются наночастицы никеля сферической формы. Ионно-синтезированные частицы никеля залегают на глубине 10–15 нм от поверхности имплантированного образца в тонком слое с толщиной около 30 нм (образец D3) и 40 нм (образец D4). При этом полная толщина модифицированной области SiO₂ в обоих случаях является равной и составляет около 65 нм. Исследования элементного состава поперечного среза образцов, проведенные методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, подтвердили наличие никеля в облученном слое и его пол-

ное отсутствие за границами модифицированной имплантацией области SiO₂.

Дифракционные рефлексы, представленные на электронограмме (рис. 2*в*), соответствуют кубической ГЦК-структуре (пространственная группа *Fm3m*) с параметром решетки $a = 3.52 \text{ \AA}$. Эта структура характерна для никеля в массивном состоянии. На некоторых электронно-микроскопических изображениях (например, на рис. 2*б*) при наложении частиц никеля друг на друга наблюдается муаровый узор с периодом порядка 1 нм. Как известно, муаровый узор возникает при наложении друг на друга правильных кристаллических решеток, при этом решетки либо должны иметь разный период, либо должны быть развернуты друг относительно друга. Таким образом, формирование муарового узора

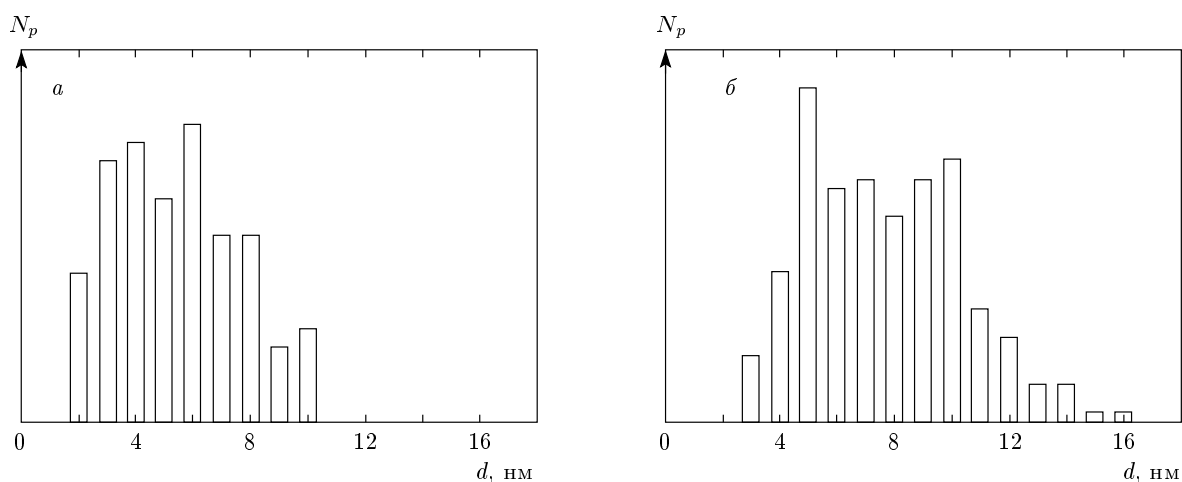


Рис. 3. Распределение частиц никеля по диаметрам d для образцов D3 (а) и D4 (б)

свидетельствует о том, что наблюдаемые наночастицы никеля имеют правильную кристаллическую структуру.

На рис. 3 представлены гистограммы распределения числа N_p наблюдаемых частиц никеля по размерам d для образцов D3 и D4. Из представленных гистограмм следует, что ионно-синтезированные сферические частицы никеля в образце D3 имеют диаметр от 2 до 10 нм, а в образце D4 — от 3 до 16 нм.

4. МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Спектральные зависимости угла фарадеевского вращения в сплошной пленке никеля толщиной 17.5 нм и в образцах D2–D4, содержащих имплантированные наночастицы никеля, показаны на рис. 4 (данные для образца D1, имплантированного с минимальной дозой, не представлены в связи со слабостью сигнала). Видно, что спектральные кривые 2–4 для образцов D2–D4 ведут себя принципиально по-другому в сравнении со спектром ЭФ сплошной пленки никеля, который полностью соответствует известным литературным данным [15]: в спектральных зависимостях для имплантированных образцов наблюдается ярко выраженный максимум ЭФ, который сдвигается от 3.35 к 2.88 эВ при увеличении дозы имплантации, и наблюдается смена знака эффекта при 2.00, 1.85 и 1.71 эВ соответственно для доз D2, D3, D4. Для пленки никеля ЭФ положителен во всей исследуемой спектральной области и достигает максимального значения около 1.25 эВ, слабый локальный максимум наблюдается вблизи 2.5 эВ.

Аналогично спектрам ЭФ, спектры МКД имплантированных образцов (измерялась величина θ — приведенное к эффективной толщине пленки значение МКД) существенно отличаются от спектра сплошной пленки никеля (рис. 5). В спектрах МКД образцов D2–D4 (кривые 2–4) наблюдаются два четких экстремума: положительный по знаку максимум, сдвигающийся от 3.65 к 3.50 эВ по мере увеличения дозы имплантации, и отрицательный по знаку максимум (минимум на спектральной зависимости), также сдвигающийся к меньшим энергиям с увеличением дозы. Спектральное положение отрицательного по знаку максимума МКД приблизительно соответствует области перемены знака ЭФ — переходу через нуль, который сдвинут на 0.2–0.3 эВ в более высокоэнергетическую область спектра в зависимости от дозы. С другой стороны, переходу через нуль в спектральной зависимости МКД соответствует положение максимума ЭФ. Вплоть до 3.5 эВ такое соответствие между спектрами ЭФ и МКД сохраняется. Для сплошной пленки никеля также наблюдается соответствие между положением максимума в спектре ЭФ и точкой смены знака (переходом через нуль) вблизи 1 эВ в спектре МКД.

Для обоих магнитооптических эффектов амплитуда сигнала монотонно возрастает по мере увеличения дозы имплантации, что объясняется количественным ростом магнитоупорядоченной фазы никеля в имплантируемом слое SiO_2 . Мы провели оценку удельного ЭФ (величины угла вращения плоскости поляризации, приведенной к толщине эффективно-го слоя ферромагнетика) в образце D4 с учетом толщины слоя (см. рис. 2а), содержащего наночастицы

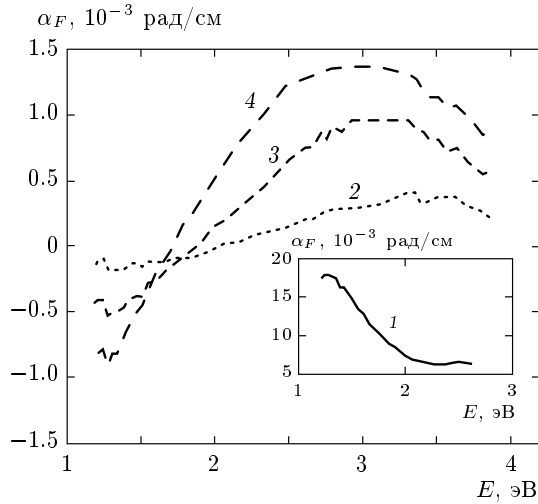


Рис. 4. Спектральные зависимости угла фарадеевского вращения образцов D2–D4 (соответственно кривые 2–4) в поле 0.29 Т. Кривая 1 на вставке — спектральная зависимость ЭФ для сплошной пленки никеля толщиной 17.5 нм в таком же поле

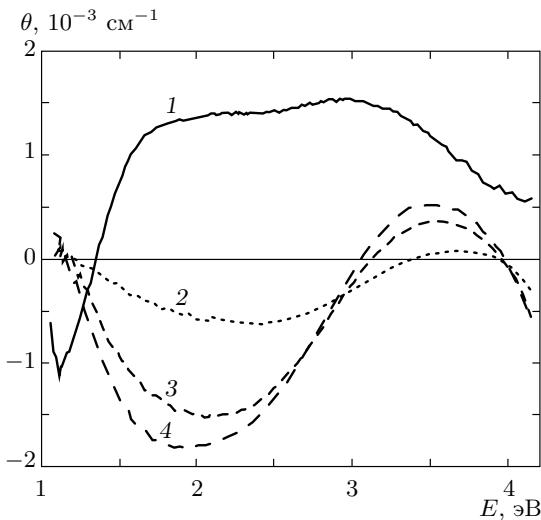


Рис. 5. Спектральные зависимости МКД для сплошной пленки никеля толщиной 20.5 нм (кривая 1) и для имплантированных образцов D2–D4 (кривые 2–4) в поле 0.35 Т

никеля, и фактора его заполнения магнитной фазой. Оценка показала, что величина удельного ЭФ в максимуме спектральной зависимости для образца D4 близка к удельному ЭФ в сплошной пленке никеля в данной спектральной области.

Понижение температуры образца до 95 К приводит к возрастанию МКД в экстремальных точках

приблизительно на 20 %, а также к незначительному сдвигу экстремумов в область более высоких энергий. Отметим, что возрастание МКД с понижением температуры значительно превышает увеличение значения спонтанной намагниченности массивного никеля в данном интервале температур (см., например, рис. 17.2 в [16]).

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С феноменологической точки зрения магнитооптические эффекты в любом материале являются следствием влияния внешнего магнитного поля или намагниченности вещества на комплексную диэлектрическую проницаемость $\hat{\epsilon}$ материала. Последняя характеризует отклик среды на воздействие электромагнитного поля [17]. Таким образом, для обсуждения природы наблюдаемых явлений необходимо определить компоненты тензора $\hat{\epsilon}$ в исследуемых образцах в зависимости от дозы имплантации или фактора заполнения ферромагнитной фазы. В простейшем случае изотропного материала, намагниченно вдоль оси z , тензор $\hat{\epsilon}$ описывается выражением

$$\hat{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & i\epsilon_{xy} & 0 \\ -i\epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

причем $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$. Действительная (ϵ'_{xx}) и мнимая (ϵ''_{xx}) части компоненты ϵ_{xx} связаны с измеряемым в эксперименте комплексным коэффициентом преломления $\eta = n - ik$ выражениями

$$\begin{aligned} \epsilon'_{xx} &= n^2 - k^2, \\ \epsilon''_{xx} &= 2nk, \end{aligned} \quad (2)$$

где n — коэффициент преломления, k — коэффициент поглощения, связанный с коэффициентом поглощения α , обычно измеряемым из отношения интенсивностей света, падающего на образец и прошедшего через образец, формулой $\alpha = 2k\omega/c$, где ω — частота, c — скорость света. Действительную и мнимую части недиагональной компоненты ϵ_{xy} обычно определяют с использованием экспериментальных значений магнитооптических эффектов. Традиционно для этой цели используют экваториальный эффект Керра (см., например, работу [18]). Однако в случае имплантированных образцов спектры эффектов Керра могут быть искажены вкладом отражений от границ прозрачной матрицы. Поэтому для нахождения ϵ_{xy} мы воспользуемся полученными спектрами

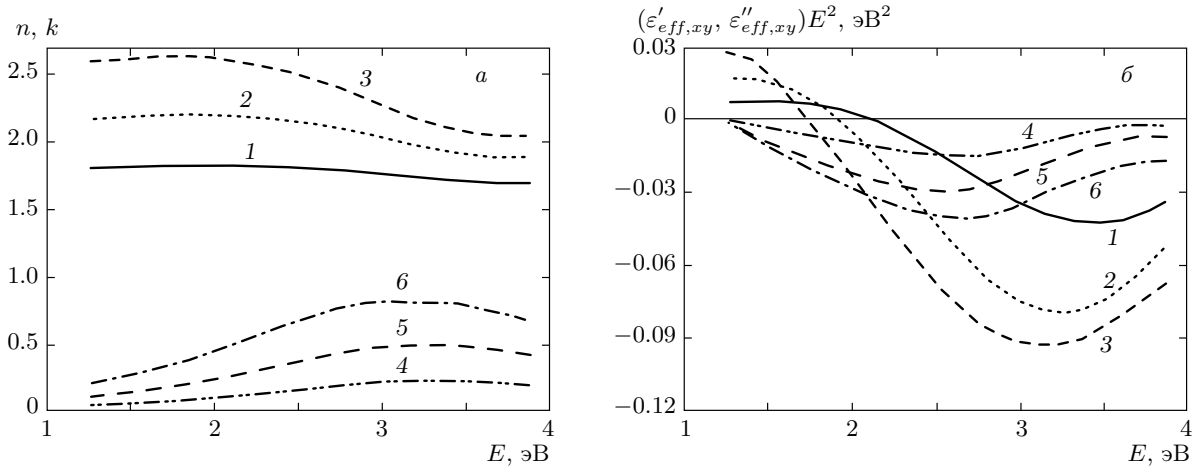


Рис. 6. а) Спектральные зависимости эффективных значений коэффициентов n (кривые 1–3) и k (кривые 4–6), рассчитанных соответственно для образцов D2–D4 по формуле (10). б) Спектральные зависимости недиагональных компонент тензора эффективной диэлектрической проницаемости $(\epsilon'_{eff,xy} + \epsilon''_{eff,xy})E^2$ ($\epsilon'_{eff,xy}E^2$ — кривые 1–3, $\epsilon''_{eff,xy}E^2$ — кривые 4–6), рассчитанных соответственно для образцов D2–D4 по формулам (8), (9) с учетом экспериментальных данных для α_F и θ и рассчитанных значений n и k

ЭФ и МКД. Комплексный ЭФ однородного ферромагнетика описывается выражением [19]

$$\alpha_F - i\theta = \frac{\pi}{\lambda}(\eta_+ - \eta_-)l, \quad (3)$$

где α_F и θ — соответственно угол вращения в ЭФ и значение МКД, приведенные к эффективной толщине образца l , λ — длина волны падающего на образец света, $\eta_+(\eta_-)$ — комплексный показатель преломления для волны, поляризованной по правому (левому) кругу по отношению к направлению магнитного поля. Учитывая, что

$$\eta_+ - \eta_- = \epsilon_{xy} / \sqrt{\epsilon_{xx}}, \quad (4)$$

имеем

$$\alpha_F - i\theta = \frac{\pi}{\lambda} l \frac{\epsilon_{xy}}{\sqrt{\epsilon_{xx}}}. \quad (5)$$

С помощью несложных преобразований получим выражения отдельно для α_F и θ :

$$\alpha_F = -\frac{\pi}{\lambda} \left(\frac{k}{k^2 + n^2} \epsilon''_{xy} + \frac{n}{k^2 + n^2} \epsilon'_{xy} \right), \quad (6)$$

$$\theta = \frac{4\pi}{\lambda} \left(\frac{n}{k^2 + n^2} \epsilon''_{xy} - \frac{k}{k^2 + n^2} \epsilon'_{xy} \right), \quad (7)$$

откуда следует, что

$$\epsilon'_{xy} = -\frac{\lambda}{\pi} \left(n\alpha_F + \frac{k\theta}{4} \right), \quad (8)$$

$$\epsilon''_{xy} = -\frac{\lambda}{\pi} \left(n\alpha_F - \frac{n\theta}{4} \right). \quad (9)$$

Формулы (8) и (9) использовались ранее в работе [20] для определения недиагональных компонент тензора $\hat{\epsilon}$ железо-иттриевого граната с помощью данных экспериментальных измерений ЭФ и МКД.

Существенные отличия спектров ЭФ и МКД в исследуемых образцах от спектров сплошных пленок никеля, с нашей точки зрения, связаны с мелкодисперсной структурой и особенностями глубинного распределения магнитной фазы никеля в имплантированной матрице SiO_2 . А именно, в исследуемых образцах наночастицы никеля, сферические по форме, заглублены и плотно упакованы в тонком приповерхностном слое облученного диэлектрика. Заметим, что подобные различия между магнитооптическими спектрами однородных и мелкодисперсных образцов одного и того же металла наблюдались неоднократно и ранее (см., например, работы [10, 21–24]).

Для описания оптических, а также и магнитооптических свойств диэлектрических сред с диспергированными в них металлическими наночастицами обычно используется приближение эффективной среды, введенное Максвелл-Гарнеттом в начале прошлого века [25], развитое и дополненное впоследствии многими авторами (см., например, работы [3, 11, 26]). В этом приближении среда с неоднородностями, много меньшими длины световой волны, описывается эффективным тензором $\hat{\epsilon}_{eff}$, подобным тензору $\hat{\epsilon}$ для однородной среды, и, соответственно, эффективными показателями преломления

и поглощения. Компоненты тензора $\hat{\varepsilon}_{eff}$ представляют собой, по сути, усредненную комбинацию оптических параметров металлических частиц и содержащей их матрицы. В рамках данного подхода мы рассчитали спектральные зависимости действительной и мнимой частей диагональной компоненты эффективного тензора $\varepsilon_{eff,xx}$ для исследуемых образцов D2–D4 по формуле [3, 10]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{eff,xx} &= \varepsilon'_{eff,xx} + i\varepsilon''_{eff,xx} = \\ &= \varepsilon_d \frac{\varepsilon_{xx}(1+2p) + 2\varepsilon_d(1-p)}{\varepsilon_{xx}(1-p) + \varepsilon_d(2+p)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где ε_d — диэлектрическая проницаемость кварцевой матрицы, ε_{xx} — диагональная компонента тензора диэлектрической проницаемости объемного никеля, p — фактор заполнения металлом облученного слоя образца, полученный из анализа электронно-микроскопических изображений (см. рис. 2а). Действительная и мнимая части компоненты ε_{xx} объемного никеля были получены с помощью спектров коэффициентов n и k сплошных пленок никеля, представленных в работе [27], и было сделано допущение о равенстве оптических констант материала частиц константам массивного никеля. Полученные таким образом спектры величины $\varepsilon_{eff,xx}$ далее были использованы для определения спектров коэффициентов n и k для образцов D2–D4 по формуле (2). Расчет недиагональных компонент $\varepsilon_{eff,xy}$ проводился по формулам (8), (9) с использованием вычисленных коэффициентов n и k и экспериментальных данных для величин α_F и θ (см. рис. 4, 5). Результаты расчетов представлены на рис. 6.

На рис. 6а показаны спектральные зависимости коэффициентов преломления n и поглощения k среды для нанокompозитных образцов D2–D4, содержащих имплантированные наночастицы никеля. Рассчитанные зависимости для обоих коэффициентов заметно отличаются от представленных в литературе спектров массивного никеля [27]. Особенно это характерно для зависимости $k(E)$, на которой появляется широкий максимум в спектральной области 3.2–3.5 эВ. Положение этого максимума сдвигается к меньшим энергиям при увеличении фактора заполнения p . В использованной модели при увеличении фактора p спектры $n(E)$ и $k(E)$ приближаются к спектрам массивного никеля и в предельном случае при $p = 1$ совпадают с ними.

Для верификации модели для образца D3 был записан спектр оптического поглощения, который по форме оказался подобным спектру $k(E)$, рассчитанному для данного образца, но с гораздо худшим раз-

решением максимума. Следует заметить, что экспериментально измеренные спектры поглощения ионно-имплантированных образцов могут заметно искажаться за счет многократных некогерентных отражений от поверхностей диэлектрической матрицы в форме плоскопараллельной пластины [28], и поэтому их использование для извлечения информации о процессах, происходящих в металлических наночастицах, бывает некорректным. В работе [29] была использована методика, исключаяющая по утверждению авторов упомянутые выше отражения от границ матрицы, и в спектре поглощения образца SiO_2 , имплантированного отрицательными ионами Ni^- при энергии 60 кэВ и токе 56 мкА/см² с дозой $3.8 \cdot 10^{16}$ ион/см², наблюдался максимум, центрированный при 3.3 эВ. Авторы работы [29] приписали этот максимум возбуждению поверхностного плазменного резонанса (ППР) в наночастицах никеля — коллективного возбуждения электронов, вызванного внешним полем [30–35]. Внешнее переменное электрическое поле (электрическая компонента электромагнитной волны, падающей на образец) с длиной волны, много большей размера частиц, действует на валентные электроны и ионы, из которых состоит наночастица. Так как масса иона на три порядка величины превышает массу электрона, ионы остаются при этом практически неподвижными, а электроны смещаются из равновесных позиций. Это приводит к появлению нескомпенсированных зарядов на поверхности наночастицы и возникновению возвращающей силы, благодаря которой электронное облако начинает осциллировать относительно равновесного положения. Таким образом, термин «поверхностные плазмоны» отражает тот факт, что хотя электроны осциллируют относительно положительно заряженных ионов во всем объеме частицы, основной возвращающей силой является поляризация поверхности. Эти коллективные возбуждения характеризуются конечным временем жизни и определенной частотой, существенно отличающейся от плазменной частоты в массивном материале, что приводит к изменению характера спектров оптического поглощения и магнитооптических эффектов. Впервые задача о возбуждении поверхностных плазмонов была поставлена Ми еще в 1908 г. [32, 36, 37]. Решая уравнения Максвелла с соответствующими граничными условиями для ансамбля металлических наночастиц, диспергированных в диэлектрической матрице, при условиях малости размера частиц по сравнению с длиной световой волны и отсутствия взаимодействия между частицами, Ми получил выражение для коэффициента поглощения света в такой

системе в виде

$$k(\omega) = \frac{9\omega\varepsilon_d^{3/2}V}{c} + \frac{\varepsilon''_{xx}(\omega)}{[\varepsilon'_{xx}(\omega) + 2\varepsilon_d]^2 + \varepsilon''_{xx}(\omega)^2}, \quad (11)$$

где ω — частота внешнего электромагнитного поля, $V = 4\pi a^3/3$ — объем частиц. Резонанс поглощения, т. е. ППР, должен иметь место, когда знаменатель выражения (11) принимает минимальное значение. Для щелочных металлов Ми предложил упрощенное выражение для частоты ω_M ППР:

$$\omega_M = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_d + 2\varepsilon'_{xx}}}, \quad (12)$$

где $\omega_p = \sqrt{4\pi n_e e^2/m_e}$ — плазменная частота массивного металла, ε'_{xx} — диэлектрическая постоянная металла без включения вклада свободных носителей, который определяется известной формулой Друде [38]

$$\varepsilon_e(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau}, \quad (13)$$

где ω_τ — частота релаксации. Однако в работе [39] показано, что в случае никеля частота ППР может быть определена корректно только с использованием выражения (11).

Далее, многочисленные экспериментальные исследования ППР в наночастицах, сначала щелочных (см., например, работу [40]), а затем благородных [41] металлов показали, что частота ППР существенно меньше частоты, вытекающей из теории Ми [30, 40, 42, 43]. Такое расхождение обычно приписывается эффекту разлета (spill-out effect) электронов — изменению электронной плотности вблизи поверхности частиц [30–32]. В малых частицах электронная плотность при $T = 0$ К определяется многочастичной волновой функцией основного состояния. Однако эта функция распространяется за пределы геометрического объема наночастицы, определяемого ее радиусом, и некоторое количество N_{out} электронов оказываются за пределами частицы. Согласно работе [31], эффект разлета приводит к следующему выражению для частоты ППР:

$$\tilde{\omega}_M \approx \omega_M - \frac{\omega_M}{2} \frac{N_{out}}{N}, \quad (14)$$

где N — полное число электронов. Таким образом, частота ППР сдвигается в длинноволновую область спектра по сравнению с резонансом Ми. Отношение N_{out}/N определяется отношением объема V_{out}

внешнего электронного облака к суммарному объему $V_{out}/(V_{out} + V)$. При этом величина V равна физическому объему частицы, а V_{out} — объему сферы вокруг частицы, в которую разлетаются электроны.

Есть и другие эффекты, влияющие на частоту ППР. Однако для оценки ожидаемой частоты ППР в изучаемой системе наночастиц, весьма далекой от идеальной системы, рассматриваемой в теории, ограничимся здесь определением величин ω_M и $\tilde{\omega}_M$, руководствуясь соответственно формулами (12) и (14). Из (11) видно, что частота ω_M определяется только диэлектрическими параметрами матрицы и материала частиц. В работе [39] получено значение $\omega_M = 3.47$ эВ для наночастиц никеля в матрице SiO_2 на основе спектральных зависимостей коэффициентов преломления n и поглощения k массивного никеля, представленных в [27]. Поскольку в изучаемых здесь образцах используется та же самая матрица SiO_2 и в расчетах диэлектрических параметров мы опираемся на данные работы [27], полученное нами значение ω_M совпадает с результатом работы [39]. Для учета эффекта разлета по формуле (14) предположим, что объем V_{out} , равен объему сферы вокруг частицы толщиной около 0.5 нм, близкой к параметру решетки никеля. Тогда при среднем диаметре частиц в образце D4, равном примерно 8 нм, получим

$$\frac{V_{out}}{V_{out} + V} \approx 0.3, \quad \tilde{\omega}_M \approx 3 \text{ эВ.}$$

Вблизи 3 эВ, т. е. вблизи частоты ППР, наблюдается смена знака МКД (см. рис. 5) всех исследованных образцов. Форма спектров МКД может быть объяснена расщеплением по спину частот плазменных колебаний электронов и различной плотностью электронов с противоположными направлениями спинов. Схематически такая ситуация показана на рис. 7 для образца D3, где спектр МКД представлен как разность двух полос поглощения. При этом амплитуды полос поглощения взяты равными амплитудам положительной и отрицательной компонент в спектре МКД. Как показано на рис. 2в в работе [44], такая процедура оправдана, если величина расщепления превышает ширину полос. Огибающая полос имеет максимум на частоте $\tilde{\omega}_M \approx 3$ эВ, соответствующей оцененной частоте ППР. Ширина полос обусловлена как процессами затухания, так и значительным разбросом размеров частиц. Разделить эти два механизма в настоящее время не представляется возможным.

Результаты расчета спектров действительной и мнимой частей недиагональной компоненты тензо-

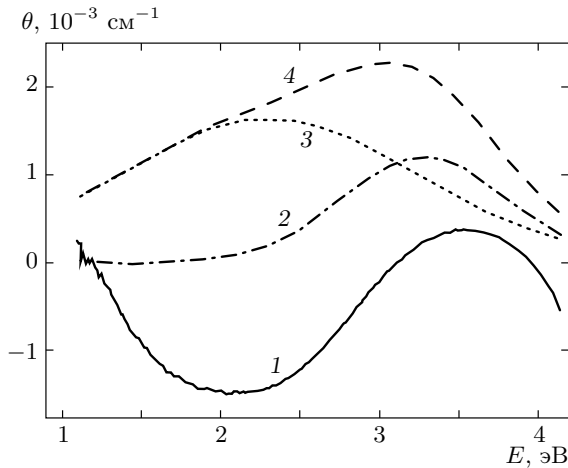


Рис. 7. Разложение спектра МКД на составляющие для образца D3: кривая 1 — экспериментальный спектр МКД; 2 и 3 — полосы поглощения, рассчитанные таким образом, что их разность равна МКД, а сумма — оптическому поглощению (кривая 4)

ра $\hat{\epsilon}_{eff}$ показаны на рис. 6б. Для массивного никеля недиагональные компоненты тензора $\hat{\epsilon}$ были рассчитаны в ряде работ на основе измерений величины эффекта Керра в видимом диапазоне длин волн света (см. работу [18], а также обзор [45] и ссылки в нем). Результаты расчетов разных авторов в целом близки друг к другу, с незначительными отклонениями. Рассчитанные в данной работе спектральные зависимости $\epsilon_{eff,xy}$ сильно отличаются от соответствующих им спектров для массивного никеля. Основной и характерной чертой спектров обеих частей недиагональной компоненты тензора $\hat{\epsilon}_{eff}$, действительной и мнимой, являются широкие максимумы в оптическом диапазоне. При этом максимум для действительной части $\epsilon'_{eff,xy}$ сдвигается в область меньших энергий при возрастании дозы (количества внедренного никеля) точно так же, как максимум в спектре коэффициента поглощения k , и центры тяжести максимумов спектральных зависимостей $\epsilon'_{eff,xy}$ и k при одной и той же дозе имплантации совпадают.

Значения $\epsilon'_{eff,xy}$ для имплантированных образцов по порядку величины сравнимы со значениями ϵ'_{xy} для объемных образцов и тонких сплошных пленок никеля [45]. Величина $\epsilon''_{eff,xy}$ для имплантированных образцов на порядок меньше, чем ϵ''_{xy} для объемных образцов. При увеличении дозы имплантации значения $\epsilon'_{eff,xy}$ и $\epsilon''_{eff,xy}$ возрастают по абсолютной величине. В отличие от спектра $\epsilon'_{eff,xy}$, спектр $\epsilon''_{eff,xy}$ не смещается при изменении дозы.

Таким образом, основной вклад в ЭФ и МКД для ансамбля ионно-имплантированных наночастиц никеля в матрице SiO_2 в видимой области спектра связан главным образом с возбуждением ППР в наноразмерных частицах металла.

6. ВЫВОДЫ

Методами просвечивающей электронной микроскопии поперечного среза образца показано, что имплантация быстрых ионов Ni^+ с высокой дозой в аморфную подложку плавленого кварца (SiO_2) обуславливает формирование в имплантированном поверхностном слое сферических по форме наночастиц металлического никеля. Ионно-синтезированные наночастицы никеля имеют ГЦК-структуру, и их размеры изменяются от 2 до 16 нм в зависимости от дозы имплантации (количества внедренного магнитного никеля). В спектральном диапазоне 1.2–3.8 эВ исследовано влияние дозы имплантации на величины магнитооптического ЭФ и МКД в композитном слое SiO_2 , содержащем имплантированные наночастицы никеля. Обнаружена сильная модификация формы магнитооптических спектров в композитном слое по сравнению со спектрами ЭФ и МКД сплошной пленки никеля.

В частности, для образцов SiO_2 , содержащих имплантированные наночастицы никеля, в спектральных зависимостях наблюдается ярко выраженные максимумы ЭФ и МКД, которые сдвигаются в зависимости от дозы имплантации, а также наблюдается смена знаков для обоих магнитооптических эффектов. Опираясь на результаты магнитооптических измерений, в рамках модели эффективной среды мы провели расчет компонент тензора комплексной диэлектрической проницаемости исследованных образцов. Полученные из расчета положения максимумов в спектрах $\epsilon'_{eff,xy}$ и k в области 3.5–3.2 эВ связываются с возбуждением ППР в ионно-синтезированных наночастицах никеля, разброс по размерам которых обуславливает ширину наблюдаемых максимумов. Таким образом, наблюдаемые в оптическом диапазоне особенности поведения спектральных зависимостей ЭФ и МКД ансамбля наночастиц никеля, имплантированных в матрицу SiO_2 , определяются главным образом возбуждением ППР в наночастицах никеля, а не внутрizonными электронными переходами, как это имеет место в сплошной пленке никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №№ 11-02-00972, 11-02-90420, 11-02-91341) и Программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Госконтракт № 02.740.11.0797).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Толстой, А. А. Спартаков, *Электрооптика и магнитооптика дисперсных систем*, Изд-во С.-Петербург. ун-та, Санкт-Петербург (1996).
2. A. K. Zvezdin and V. V. Kotov, *Modern Magnetooptics and Magnetooptical Materials*, Institute of Physics, UK, London (1997).
3. T. K. Xia, P. M. Hui, and D. Stroud, *J. Appl. Phys.* **67**, 2736 (1990).
4. Е. А. Ганьшина, М. В. Вашук, А. Н. Виноградов и др., *ЖЭТФ* **125**, 1172 (2004).
5. A. Meldrum, R. F. Haglund, L. A. Boatner et al., *Adv. Mater.* **13**, 1431 (2001).
6. F. Gonella *Rev. Adv. Mater. Sci.* **14**, 134 (2007).
7. R. I. Khaibullin, B. Z. Rameev, C. Okay et al., in *Nanostructured Magnetic Materials and Their Applications*, ed. by B. Aktas, L. Tagirov, and F. Mikailov, Kluwer Acad. Publ., NATO Science Series: II Mathematics, Physics and Chemistry (2004), Vol. 143, p. 33.
8. A. L. Stepanov, *Ion-Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Optical Properties*, Nova Sci. Publ., New York (2010).
9. A. L. Stepanov, in *Silver Nanoparticles*, ed. by D. P. Perez, In-tech, Vukovar (2010), p. 93.
10. H. Amekura, Y. Takeda, and N. Kishimoto, *Thin Solid Films* **464–465**, 268 (2004).
11. P. H. Lissberger and P. W. Saunders, *Thin Solid Films* **34**, 323 (1976).
12. И. С. Эдельман, О. В. Воротынова, В. А. Середкин и др., *ФТТ* **50**, 2002 (2008).
13. A. L. Stepanov and I. B. Khaibullin, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **9**, 109 (2005).
14. Г. К. Костюк, Е. К. Галанов, М. В. Лейкин, *Оптико-механич. пром.* **5**, 28 (1976).
15. H. Clemens and J. J. Jaumann, *Z. Phys.* **173**, 135 (1963).
16. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Физматлит, Москва (2003).
18. Г. С. Кринчик, В. А. Артемьев, *ЖЭТФ* **53**, 1901 (1967).
19. А. В. Соколов, *Оптические свойства металлов*, Физматгиз, Москва (1961).
20. G. B. Scott, D. E. Lacklison, H. I. Ralph et al., *Phys. Rev. B* **12**, 2562 (1975).
21. E. Ganshina, A. Granovsky, V. Gushin et al., *Physica A* **241**, 45 (1997).
22. Е. А. Ганьшина, М. В. Вашук, А. Н. Виноградов, и др., *ЖЭТФ* **125**, 1172 (2004).
23. S. Ozaki, H. Kura, H. Maki et al., *J. Appl. Phys.* **105**, 113913 (2009).
24. C. Clavero, A. Cebollada, G. Armelles et al., *Phys. Rev. B* **72**, 024441 (2005).
25. J. C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **203**, 358 (1904).
26. M. Abe and M. Gomi, *Jap. J. Appl. Phys.* **23**, 1580 (1984).
27. P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **9**, 5056 (1974).
28. Y. Takeda, V. T. Gritsyna, N. Umeda et al., *Nucl. Instr. Meth. B* **148**, 1029 (1999).
29. H. Amekura, Y. Takeda, and N. Kishimoto, *Nucl. Instr. Meth. B* **222**, 96 (2004).
30. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
31. M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677 (1993).
32. U. Kreibig and M. Vollmer, in *Optical Properties of Metal Cluster*, Springer, Berlin (1995), p. 23.
33. *Clusters of Atoms and Molecules I*, ed. by H. Haberland, of Springer Series in Chem. Phys., Vol. 52, Springer-Verlag, Berlin (1994).

34. *Clusters of Atoms and Molecules II*, ed. by H. Haberland, of Springer Series in Chem. Phys., Vol. 56, Springer-Verlag, Berlin (1994).
35. G. F. Bertsch and R. A. Broglia, *Oscillations in Finite Quantum Systems*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1994).
36. G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig) **25**, 377 (1908).
37. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, Наука, Москва (1973).
38. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt, Orlando (1976).
39. O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko et al., J. Phys. Chem. Sol. **69**, 1615 (2008) .
40. C. Bréchnignac, P. Cahuzac, J. Leygnier et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 2036 (1993).
41. S. Dharaa, B. Sundaravela, T. R. Ravindrana et al., Chem. Phys. Lett. **399**, 354 (2004).
42. C. Bréchnignac, P. Cahuzac, N. Kebaïli et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 3916 (1992).
43. T. Reiners, C. Ellert, M. Schmidt et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 1558 (1995).
44. Н. В. Старостин, П. П. Феофилов, УФН **97**, 621 (1969).
45. S. Visnovsky, V. Parizek, M. Nyvlt et al., J. Magn. Mater. **127**, 135 (1993).