Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 6, с. 398 – 401

Магнитоотражение света в магнитострикционной шпинели $CoFe_2O_4$

Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин[1]*, А. П. Носов, В. Д. Бессонов, А. А. Бучкевич*

Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 2 августа 2016 г.

Изучены отражение и магнитоотражение естественного света в инфракрасном диапазоне спектра в монокристаллах магнитострикционной ферримагнитной феррит-шпинели $CoFe_2O_4$. Обнаружена взаимосвязь магнитоотражения света и магнитоупругих свойств шпинели. Показано, что наиболее существенные изменения магнитоотражения от величины магнитного поля в шпинели происходят вблизи края фундаментального поглощения и в области фононного спектра.

DOI: 10.7868/S0370274X16180041

В настоящее время интенсивно развивается отдельное направление спинтроники – стрейнтроника (англ. “straintronics”) – область физики, изучающая изменение физических свойств материалов за счет упругих деформаций, возникающих под действием различных управляемых внешних воздействий, например, приложении статических или динамических магнитных и/или электрических полей [1, 2]. Существует большой ряд магнитооптических эффектов, связанных с магнитоупругими свойствами магнитных материалов, но наблюдаемых только в поляризованном свете (например, [3–7] и ссылки в них). Ранее было показано, что магнитоотражение ($\Delta R/R = (R_H - R_0)/R_0$, где R_0 и R_H – коэффициенты отражения при отсутствии и наличии магнитного поля, соответственно) естественного света в магнитных полупроводниках [8] и металлах [9] может достигать гигантских величин от единиц до десятков процентов. Было выделено четыре основных физических механизма, приводящих к появлению гигантского эффекта магнитоотражения естественного света в магнитных полупроводниках. Первый механизм связан с изменением под действием магнитного поля интенсивности межзонных переходов и сдвигом края поглощения, второй – с изменением примесного поглощения, третий – с вкладом от свободных носителей заряда и четвертый – со смещением/заполнением минимумов отражения вблизи фононных полос.

Отдельный интерес представляет исследование влияния различных деформационных эффектов на оптические свойства полупроводников. Деформационные эффекты хорошо изучены в немагнитных полупроводниках (например, [10]). Деформационная зависимость коэффициента поглощения для ферромагнитных полупроводников типа $(Hg,Cd)Cr_2Se_4$ теоретически рассматривалось в работе [11]. Однако экспериментальные работы по изучению влияния деформаций на магнитоотражение и магнитопоглощение естественного света в магнитных полупроводниках, насколько нам известно, отсутствуют.

В настоящей работе впервые сообщается об обнаружении магнитоотражения естественного света в ИК-области спектра в ферримагнитной шпинели $CoFe_2O_4$, в которой контролируемые деформации могут быть созданы за счет эффекта магнитострикции при приложении статического магнитного поля [12].

Монокристаллы $CoFe_2O_4$ (структура обращенной шпинели $Fd3m$ [13], величина постоянной решетки $a_0 = 8.38$ Å) были выращены методом радиационной зонной плавки [14]. Для эксперимента были подготовлены образцы в виде пластин (плоскость (100)) размером $4 \times 4\,мм^2$ и толщиной $d \sim 290$ мкм. По данным рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа образцы являются однофазными, состав соответствует химической формуле. Шероховатость отполированной поверхности кристаллов составила менее 1 мкм.

Коэффициент зеркального отражения определялся как $R = I_s/I_{Al}$, где I_s и I_{Al}, соответственно, интенсивности естественного (неполяризованного) света, отраженного от образца и алюминиевого зеркала, которое использовали как эталон. Статическое магнитное поле H величиной до 4 кЭ прикладывалось вдоль оси [100] в плоскости образца (геометрия Фогта). Измерения коэффициентов отражения R и магнитоотражения $\Delta R/R$ проводились в однолучевой схеме в ИК-диапазоне длин волн от 0.8 до 30 мкм с относительной погрешностью 0.2 % при углах падения света относительно нормали $\sim 7°$ в температур-

[1])e-mail: telegin@imp.uran.ru

ном диапазоне $80 \leq T \leq 300$ К. Надо отметить, что в случае естественного (неполяризованного) света при нормальном падении можно пренебречь вкладом в магнитоотражение других линейных и квадратичных магнитооптических эффектов [15]. Измерения магнитострикции $\lambda_{100} = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ проводились тензометрическим методом при намагничивании кристалла в плоскости (100) для магнитного поля, ориентированного вдоль и перпендикулярно оси [100] кристалла.

Спектры отражения $R(\lambda)$ монокристалла $CoFe_2O_4$ (рис. 1a) формируются краем поглощения

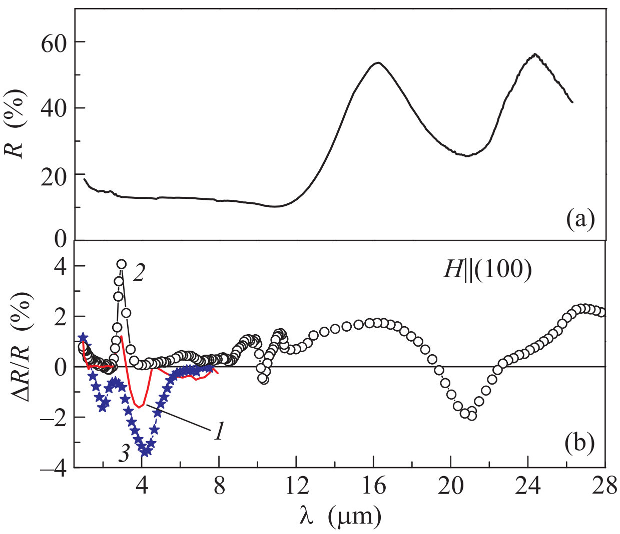

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры отражения $R(\lambda)$ при $T = 295$ К (a) и магнитоотражения $\Delta R/R(\lambda)$ (b) для монокристалла $CoFe_2O_4$ при $T = 295$ К в полях $H = 1.5$ кЭ (*1*), $H = 3$ кЭ (*2*) и при $T = 80$ К в поле $H = 3$ кЭ (*3*)

в коротковолновой области при $\lambda < 1.5$ мкм, фононными полосами при энергиях $E_1 = 609\,\text{см}^{-1}$ ($\lambda = 16.4$ мкм) и $E_2 = 413\,\text{см}^{-1}$ (24.2 мкм), а также частотно-независимой частью ($R \sim 14.7\,\%$). Полоса E_1 связана преимущественно с колебаниями ионов Co–O в октаэдрической подрешетке, ее длинноволновый край искажен дополнительным вкладом двух слабых фононных полос с энергиями $E(T_{1u}) = 466\,\text{см}^{-1}$ ($\lambda \approx 21.5$ мкм) и $E(E_u) = 534\,\text{см}^{-1}$ (18.7 мкм) [16, 17]. Полоса E_2 преимущественно связана с колебаниями кислорода в тетраэдрической подрешетке [18].

Приложение внешнего статического магнитного поля приводит к изменению спектра отражения, наиболее заметному вблизи края поглощения и в области фононного спектра, т.е. появляется эффект магнитоотражения $\Delta R/R$. Насколько известно авторам, это первый случай экспериментального обнаружения сильного изменения отражательной способности магнитного диэлектрика в ИК-диапазоне. Известны схожие работы по магнитоотражению ИК-излучения в полупроводниках и немагнитных диэлектриках (например, [15, 19]). Однако в этих работах магнитоотражение величиной менее 1 % наблюдалось в поляризованном свете, падающим под большим углом к нормали. Результаты были интерпретированы в рамках представлений, связанных с изменением электрон-фононного взаимодействия при образовании поляронных состояний в магнитном поле.

В нашем случае величина магнитоотражения для монокристалла $CoFe_2O_4$ достигает порядка 4 % в полях менее 4 кЭ (кривая *1* на рис. 1b), что близко к значениям $\Delta R/R$ для ферромагнитных монокристаллов типа $Hg(Cd)Cr_2Se_4$ и пленок $La_{1-x}A_xMnO_3$ [8]. В области коротких длин волн при $\lambda < 1.5$ мкм на зависимости $\Delta R/R(\lambda)$ наблюдается рост, вероятно, связанный с краем поглощения ($E_g = 1.18$ эВ), сформированным непрямыми межзонными переходами из dCo + pO-состояний валентной зоны в dFe-состояния зоны проводимости [20]. При понижении температуры край поглощения $CoFe_2O_4$ смещается в область коротких длин волн – “синий сдвиг” [21]. Внешнее магнитное поле, по-видимому, усиливает этот сдвиг, приводя к магнитоотражению.

В интервале длин волн $1.5 < \lambda < 4.5$ мкм в спектре $\Delta R/R(\lambda)$ проявляется дополнительная полоса, интенсивность, знак и форма которой сильно зависят как от температуры, так и от и величины магнитного поля. Так, при $T = 295$ К и $H = 1.5$ кЭ эта полоса имеет два пика разного знака при $\lambda \approx 3$ и 3.8 мкм (кривая *1* на рис. 1b). При увеличении поля до $H = 3$ кЭ интенсивность пика при $\lambda \approx 3$ мкм также достигает максимума и составляет $\Delta R/R \sim +4\,\%$ (кривая *2*). При понижении температуры до $T = 80$ К форма полосы изменяется на дублет отрицательного знака с экстремумами при $\lambda \approx 2$ и 4.2 мкм (кривая *3*). Мы полагаем, что такое поведение $\Delta R/R(\lambda)$ в интервале $1.5 < \lambda < 4.5$ мкм обусловлено конкуренцией вкладов в магнитоотражение, связанных со смещением под действием магнитного поля и температуры так называемой MIR-полосы поглощения при $\lambda = 3$ мкм [22] и края фундаментального поглощения. Причем, как отмечается в [20], MIR-полоса связана с упругими модами кристалла.

При $\lambda > 8$ мкм вид спектра $\Delta R/R(\lambda)$ формируется смещением минимумов отражения вблизи фононных полос, аналогично тому, как это происходит в ферромагнитных полупроводниках с сильным электрон-фононным взаимодействием [8]. В окрестности минимума перед первой фононной полосой величина $\Delta R/R(\lambda)$ не превышает 1 % в узком спектральном интервале 11–12 мкм (рис. 1b). Более отчетливо эффект $\Delta R/R(\lambda)$ с величиной порядка 2 % проявляется в промежутке между первой и второй фононной полосами в виде особенности со сменой знака.

Таким образом, наиболее существенные особенности в спектрах магнитоотражения в магнитострикционных ферримагнитных монокристаллах $CoFe_2O_4$ наблюдаются вблизи края фундаментального поглощения, в области примесного поглощения и области перед фононными полосами. При этом величина $\Delta R/R(\lambda)$ максимально чувствительна к температуре и магнитному полю в интервале $1.5 < \lambda < 4.5$ мкм.

На рис. 2a представлена полевая зависимость намагниченности для исследованного монокристалла. При комнатной температуре намагниченность монокристалла $CoFe_2O_4$ достигает значения $M = 65$ Гс · см^3/г в поле $H = 2.5$ кЭ. В более сильных полях имеет место парапроцесс с линейным ростом вплоть до значений $M = 81$ Гс · см^3/г при $H = 17$ кЭ. Такое поведение и величина намагниченности является характерным для шпинелей этого состава [13].

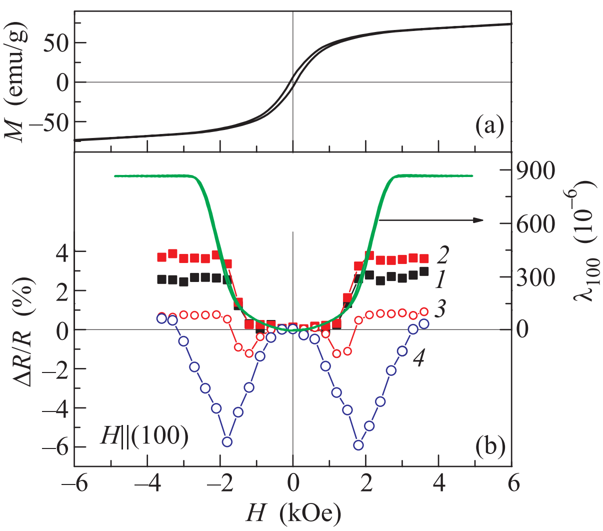

Рис. 2. (Цветной онлайн) Полевые зависимости (a) намагниченности M при $T = 295$ K и магнитоотражения (b) $\Delta R/R$ при $T = 295$ K для $\lambda = 2.72$ мкм (*1*), $\lambda = 2.96$ (*2*), $\lambda = 3.4$ мкм (*3*), при 80 K $\lambda = 3.4$ мкм (*4*). Сплошная линия – данные магнитострикции λ_{100} для монокристалла $CoFe_2O_4$ при $T = 295$ K

В отличие от намагниченности магнитоотражение (рис. 2b) является четным эффектом по полю. Заметный рост $\Delta R/R$ начинается только при $H > 0.8$ кЭ, когда намагниченность уже начинает выходить на парапроцесс. $\Delta R/R$ насыщается практически без парапроцесса при $H > 2.5$ кЭ. Конкуренция вкладов разного знака в области $1.5 < \lambda < 4.5$ мкм, связанных с краем фундаментального поглощения и MIR-полосой, приводит к сложному ходу полевых зависимостей магнитоотражения в интервале магнитных полей от 0.8 до 2.5 кЭ. Другими словами, в монокристалле $CoFe_2O_4$ только амплитудой магнитного поля при фиксированной длине волны (например, кривые *3* и *4*) можно существенно менять как величину, так и знак эффекта $\Delta R/R$. Следует отметить, что подобный вид полевых зависимостей $\Delta R/R$ в магнитных материалах ранее не наблюдался.

Таким образом, в фундаментальной области поглощения при $T = 295$ K магнитоотражение для $CoFe_2O_4$ имеет положительный знак. Наблюдаемое поведение зависимостей $\Delta R/R(\lambda, T, H)$ может быть объяснено смещением под действием температуры и магнитного поля края полосы поглощения, дающим положительный вклад в $\Delta R/R$, и MIR-полосы поглощения, приводящим к появлению отрицательного вклада в $\Delta R/R$. Отметим, что величина $\Delta R/R$ достигает максимального значения 6 % при $\lambda = 3.4$ мкм и $T = 80$ K (рис. 2c). При этом наблюдается и рост поля насыщения $\Delta R/R$ до $H > 3$ кЭ (например, кривые *3* и *4* на рис. 2b), возможно, связанный с температурной зависимостью магнитострикционных констант в ферритах [23].

На рис. 2b сплошной линией показана полевая зависимость коэффициента магнитострикции λ_{100} при $T = 295$ K. Максимальная величина и вид полевой зависимости $\lambda_{100}(H)$ близки к известным литературным данным (например, [24]). Отметим, что кривая полевой зависимости магнитострикции имеет хорошую воспроизводимость, резкий рост начиная с 2 кЭ ($d\lambda/dH = 1 \cdot 10^{-3}$) и насыщение в поле $H = 3$ кЭ. Слабый наклон в малых полях обусловлен кристаллографической анизотропией, доменной структурой кристалла и размагничивающим фактором.

Из подобия полевых зависимостей $\Delta R/R(H)$ и $\lambda_{100}(H)$ также можно сделать вывод о том, что полоса магнитоотражения в области $1.5 < \lambda < 4.5$ мкм непосредственно связана с возникновением магнитоупругих деформаций в кристалле $CoFe_2O_4$ при приложении внешнего статического магнитного поля. Представляет интерес сравнительное изучение магнитоотражения и магнитострикции для разных направлений магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла, в том числе при разных температурах. Результаты исследования анизотропии магнитоотражения света будут представлены в последующих работах.

Таким образом, в результате экспериментального исследования спектров отражения неполяризованного ИК-излучения для монокристаллов ферримагнитной шпинели $CoFe_2O_4$ с гигантской магнитострикцией впервые установлено, что приложение магнитного поля приводит к появлению эффекта магнитоотражения. Эффект наблюдается в широком диапазоне длин волн $1.5 < \lambda < 28$ мкм, но наиболее выражен вблизи края поглощения. Магнитоотражение является четным относительно магнитного поля в отличии от намагниченности и насыщается в более высоких полях. Впервые показано, что эффект магнитоотражения в $CoFe_2O_4$ формируется вкладами разного знака, связанными со смещением края поглощения и магнитоупругими деформациями. Магнитоотражение в $CoFe_2O_4$ меняет знак в зависимости от амплитуды магнитного поля и достигает величины порядка 6 % в поле 3.5 кЭ. Обнаруженный эффект является перспективным для создания новых магнитоуправляемых оптических материалов и покрытий.

Авторы выражают благодарность д.ф-м.н. Н.Г. Бебенину за полезные замечания. Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема "Спин" # 0120146330), проекта РФФИ и программы УрО РАН # 15-9-2-4.

1. K. Roy, Proc. SPIE **9167**, 91670U (2014).
2. А.Б. Устинов, П.И. Колков, А.А. Никитин, Б.А. Калиникос, Ю.К. Фетисов, G. Srinivasan, ЖТФ **81**(6), 75 (2011).
3. J. Ferre and G.A. Gehring, Rep. Prog. Phys. **47**, 513 (1984).
4. A.K. Zvezdin and V.A. Kotov, *Moden Magnetooptics and magnetooptical materials*, in *J.M.D. Coey*, ed. by D.R. Tilley, Studies in Condensed matter physics, Institute of Physics Publishing, London (1997), 381 p.
5. Г.А. Смоленский, Р.В. Писарев, И.Г. Синий, УФН **116**(2), 231 (1975).
6. А.С. Москвин, Д.Г. Латыпов, В.Г. Гудков, ФТТ **30**(2), 413 (1988).
7. Е.А. Ганьшина, А.В. Зенков, Г.С. Кринчик, А.С. Москвин, А.Ю. Трифонов, ЖЭТФ **99**(1), 274 (1991).
8. A.V. Telegin, Yu.P. Sukhorukov, N.N. Loshkareva, E.V. Mostovshchikova, N.G. Bebenin, E.A. Gan'shina, and A.B. Granovskii, JMMM **383**, 104 (2015).
9. S.D. Smith, *Magneto-optics in crystals*, in *Encyclopedia of physics: Light and Matter Ia*, ed. by S. Flugger and L. Genzel, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, N.Y. (1967), v. XXV/2a, 329 p.
10. Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*, Наука, М. (1972), 584 с.
11. Н.Г. Бебенин, ФТП **25**(9), 1661 (1991).
12. С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, Мир, М. (1976), 504 с.
13. W.H. Wang and X. Ren, J. Crystal Growth **289**, 605 (2006).
14. Л.М. Летюк, А.М. Балбашов, Д.Г. Крутогин, А.В. Гончар, И.Г. Кудряшкин, А.М. Салдуней, *Технология производства материалов магнитоэлектроники*, Металллургия, М. (1994), 416 с.
15. V.G. Kravets and L.V. Prokopenko, Optics and Spectroscopy **95**, 293 (2003).
16. M.I. Danil?kevich, G.V. Litvinivich, and V.I. Naumenko, J. Appl. Spectr. **24**(1), 38 (1976).
17. R. Bujakiewicz-Koronska, L. Hetmanczyk, B. Garbarz-Gios, A. Budziak, A. Kalvane, K. Bormanis, and K. Druzbicki, Cent. Eur. J. Phys. **10**(5), 1137 (2012).
18. R.D. Waldron, Phys. Rev. **99**(6), 1727 (1955).
19. В.Г. Кравец, Оптика и спектроскопия **19**(6), 944 (2006).
20. R.C. Rai, S. Wilser, M. Guminiak, B. Cai, and M.L. Nakarmi, Appl. Phys. A **106**, 207 (2012).
21. C. Himcinschi, I. Vrejoiu, G. Salvan, M. Fronk, A. Talkenberger, D.R.R. Zahn, D. Rafaja, and J. Kortus, J. Appl. Phys. **113**, 084101 (2013).
22. A. Rahman, A. Gafur, and A.R. Sarker, Int. J. Innovative Research in Advanced Engineering **2**(1), 99 (2015).
23. R. Leyman, C. Henriet-Iserentant, and V.A.M. Brabers, J. of Magnetism and Magnetic Materials **49**, 337 (1985).
24. R.M. Bozorth, E.F. Tilden, and A.J. Wiliams, Phys. Rev. **99**(6), 1788 (1955).