## Магнитоотражение света в магнитострикционной шпинели CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин<sup>1)</sup>, 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, в которой контролируемые деформации могут быть созданы за счет эффекта магнитострикции при приложении статического магнитного поля [12].

Монокристаллы CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (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<sup>2</sup> 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 ~7° в температур-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>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 СоFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 1a) формируются краем поглощения



Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры отражения  $R(\lambda)$  при T = 295 K (а) и магнитоотражения  $\Delta R/R(\lambda)$  (b) для монокристалла CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при T = 295 K в полях H = 1.5 кЭ (1), H = 3 кЭ (2) и при T = 80 K в поле H = 3 кЭ (3)

в коротковолновой области при  $\lambda < 1.5$  мкм, фононными полосами при энергиях  $E_1 = 609 \,\mathrm{cm^{-1}}$ ( $\lambda = 16.4$  мкм) и  $E_2 = 413 \,\mathrm{cm^{-1}}$  (24.2 мкм), а также частотно-независимой частью ( $R \sim 14.7 \,\%$ ). Полоса  $E_1$  связана преимущественно с колебаниями ионов Со–О в октаэдрической подрешетке, ее длинноволновый край искажен дополнительным вкладом двух слабых фононных полос с энергиями  $E(T_{1u}) = 466 \,\mathrm{cm^{-1}}$  ( $\lambda \approx 21.5 \,\mathrm{mkm}$ ) и  $E(E_u) = 534 \,\mathrm{cm^{-1}}$  (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 ав-

Письма в ЖЭТФ том 104 вып. 5-6 2016

торам, это первый случай экспериментального обнаружения сильного изменения отражательной способности магнитного диэлектрика в ИК-диапазоне. Известны схожие работы по магнитоотражению ИКизлучения 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> и пленок La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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  $T = 295 \,\mathrm{K}$  и  $H = 1.5 \,\mathrm{k}\Im$  эта полоса имеет два пика разного знака при  $\lambda \approx 3$  и 3.8 мкм (кривая 1 на рис. 1b). При увеличении поля до  $H = 3 \,\mathrm{k} \Im$  интенсивность пика при  $\lambda \approx 3 \,\mathrm{мкм}$  также достигает максимума и составляет  $\Delta R/R \sim +4\%$ (кривая 2). При понижении температуры до  $T = 80 \,\mathrm{K}$ 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. 2а представлена полевая зависимость намагниченности для исследованного монокристалла. При комнатной температуре намагниченность монокристалла CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> достигает значения



Рис. 2. (Цветной онлайн) Полевые зависимости (а) намагниченности M при T = 295 К и магнитоотражения (b)  $\Delta R/R$  при T = 295 К для  $\lambda = 2.72$  мкм (1),  $\lambda = 2.96$ (2),  $\lambda = 3.4$  мкм (3), при 80 К  $\lambda = 3.4$  мкм (4). Сплошная линия – данные магнитострикции  $\lambda_{100}$  для монокристалла CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при T = 295 К

 $M = 65 \,\Gamma c \cdot cm^3/r$  в поле  $H = 2.5 \,\kappa$ Э. В более сильных полях имеет место парапроцесс с линейным ростом вплоть до значений  $M = 81 \,\Gamma c \cdot cm^3/r$  при  $H = 17 \,\kappa$ Э. Такое поведение и величина намагниченности является характерным для шпинелей этого состава [13].

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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 К магнитоотражение для CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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  $\lambda_{100}$  при T = 295 К. 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> формируется вкладами разного знака, связанными со смещением края поглощения и магнитоупругими деформациями. Магнитоотражение в CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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).
- А.Б. Устинов, П.И. Колков, А.А. Никитин, Б.А. Калиникос, Ю.К. Фетисов, G. Srinivasan, ЖТФ 81(6), 75 (2011).
- J. Ferre and G.A. Gehring, Rep. Prog. Phys. 47, 513 (1984).
- 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.
- Г. А. Смоленский, Р.В. Писарев, И.Г. Синий, УФН 116(2), 231 (1975).
- А.С. Москвин, Д.Г. Латыпов, В.Г. Гудков, ФТТ 30(2), 413 (1988).

- Е.А. Ганьшина, А.В. Зенков, Г.С. Кринчик, А.С. Москвин, А.Ю. Трифонов, ЖЭТФ 99(1), 274 (1991).
- 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).
- 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.
- 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.
- 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.
- V.G. Kravets and L.V. Prokopenko, Optics and Spectroscopy 95, 293 (2003).
- M. I. Danil?kevich, G. V. Litvinivich, and V. I. Naumenko, J. Appl. Spectr. 24(1), 38 (1976).
- 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).
- 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).
- 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).
- A. Rahman, A. Gafur, and A.R. Sarker, Int. J. Innovative Research in Advanced Engineering 2(1), 99 (2015).
- 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).