

# МАГНИТООТРАЖЕНИЯ И МАГНИТОСТРИКЦИЯ В ФЕРРИМАГНИТНЫХ ШПИНЕЛЯХ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Н. Г. Бебенин, А. П. Носов,  
В. Д. Бессонов\*, А. А. Бучкевич, Е. И. Патраков

Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук  
620137, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 4 августа 2017 г.

Показано, что в магнитоотражающей монокристаллической ферримагнитной шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  имеет место эффект магнитоотражения естественного света величиной до +4%, связанный с изменением под действием магнитного поля края фундаментального поглощения, полосы примесного поглощения и фононного спектра. Установлено наличие корреляции между полевыми зависимостями магнитоотражения и магнитоотрикции. Объяснены физические механизмы, ответственные за спектральные и полевые особенности магнитоотражения. Показано, что магниторефрактивный эффект в  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , связанный с магнитоупругими свойствами шпинели, составляет  $+1.5 \cdot 10^{-3}$  в магнитных полях выше поля насыщения. Анализ магнитооптических и магнитоупругих данных позволил оценить величину деформационного потенциала  $\Xi_u = 20$  эВ для валентной зоны шпинели.

DOI: 10.7868/S004445101801011X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развивается отдельное направление спинтроники — стрейнтроники (straintronics) — область физики, изучающая изменение физических свойств материалов за счет упругих деформаций, возникающих под действием различных управляемых внешних воздействий, например, при приложении статических или динамических магнитных и/или электрических полей [1, 2]. Наличие сильного обменного взаимодействия электронов проводимости с локальными магнитными моментами оказывает значительное влияние на зонную структуру магнитных полупроводников (МПП) [3, 4]. Магнитное поле  $H$  усиливает это влияние, что приводит к появлению гигантских четных и нечетных по намагниченности магнитооптических эффектов в линейно и циркулярно поляризованном свете, в широком спектральном интервале от радиочастотного до рентгеновского диапазона [5–13]. Обнаружение существенного изменения отражения света — от единиц до десятков процентов — в МПП [14–16] и в металлах [17] показало, что эффект на-

блюдается не только в поляризованном, но и в естественном свете, причем изменение интенсивности естественного света при приложении поля сравнимо с данными для эффектов в поляризованном свете.

Известны четыре физических механизма, приводящих к появлению гигантского эффекта магнитоотражения  $\Delta R/R = (R_H - R_0)/R_0$  в МПП, где  $R_{0,H}$  — коэффициенты зеркального отражения в отсутствие и при наличии поля. Первый механизм связан с межзонными переходами и сдвигом края поглощения [4, 16, 18, 19]. В спектре  $\Delta R/R$  этот вклад проявляется в виде резонансо-подобной аномалии со сменой знака эффекта в области межзонных переходов и/или вблизи края фундаментального поглощения [14, 15]. Вторым механизмом является изменение под действием поля интенсивности и положения полос примесных состояний [14, 15]. Ранее этот механизм наблюдался только в спектрах магнитопоглощения (магнитопротекания). Недавно мы показали, что он проявляется и в спектрах магнитоотражения для монокристаллов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [20]. Третий механизм связан с изменением под действием поля вклада свободных носителей заряда [14, 15]. Четвертый механизм обусловлен смещением минимумов в спектре отражения вблизи фононных полос в магнитном поле [14, 15].

\* E-mail: bessonov@imp.uran.ru

Среди магнетиков особое место занимают магнитострикционные материалы, в которых внешнее магнитное поле приводит к существенной деформации структуры вследствие сильного взаимодействия магнитных моментов и кристаллической решетки. Существует большое число магнитооптических эффектов, наблюдаемых в поляризованном свете и связанных с магнитоупругими свойствами магнитных материалов (см., например, [21–24] и ссылки в них). Эффекты достигают максимальных значений в области фундаментального поглощения, как правило, это видимая и УФ-области спектра. Эта область физики твердого состояния может быть названа деформационной магнитооптикой (stain-magneto-optics). Необходимым условием наблюдения деформационно-магнитооптических эффектов является наличие большой величины магнитострикции  $\Delta l/l$ , где  $\Delta l$  — изменение линейных размеров магнетика в поле  $H$ . По-видимому, только в одной работе [25] была теоретически описана деформационная зависимость коэффициента поглощения света в ферромагнитных шпинелях  $\text{Hg}(\text{Cd})\text{Cr}_2\text{Se}_4$ . Было показано, что изменение оптических характеристик кристаллов при деформации зависит от ориентации вектора намагниченности относительно кристаллографических осей. В кратком сообщении [20] мы показали, что в магнитострикционной шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  магнитоотражение в ИК-диапазоне существенно превышает  $\Delta R/R$  в полупроводниках и немагнитных диэлектриках, см., например, [26].

Целью настоящей работы является детальное изучение эффекта магнитоотражения в ИК-области спектра, выявление корреляции магнитоупругих свойств и магнитоотражения естественного света в ферримагнитной шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , обладающей большими значениями магнитострикции при отсутствии свободных носителей заряда, наличии высокой прозрачности в ИК-области спектра и высокой температуры Кюри  $T_C = 812$  К [27], и сравнение с  $\Delta R/R$  в шпинелях с малой величиной магнитострикции.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследованные нами монокристаллы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  были выращены методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом [28]. Дополнительные отжиги кристаллов не проводились. Параметр кристаллической решетки равен  $a_0 = 8.38$  Å, что близко к значению  $a_0 = 8.39$  Å [29]. Оценка соответствия со-

става образцов формульной единице  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  проводилась методом рентгеновского микроанализа, описанного в работе [30]. На рис. 1 показана рентгенограмма кристалла. Анализ рентгенограмм, полученных в разных точках поверхности образцов, позволяет сделать заключение о том, что образцы являются однофазными и по химическому составу соответствуют формульной единице. Следует, однако, отметить, что определение содержания кислорода методом спектрального микроанализа затруднено из-за малой массы кислорода.

Намагниченность измерялась в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН на вибрационном магнитометре “Lake Shore 7400” в полях  $H \leq 17$  кЭ. Измерения магнитострикции проводились тензометрическим методом на образцах в форме пластины  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup> толщиной  $d = 400$  мкм. Плоскость пластины совпадала с плоскостью (001) кристалла. Во всех экспериментах магнитное поле было направлено вдоль плоскости пластины.

Для измерения коэффициента отражения  $R$  были изготовлены пластины меньших размеров ( $4 \times 4$  мм<sup>2</sup>) такой же ориентации. Одна сторона этих пластин сошлифовывалась до  $d = 220$  мкм и полировалась. На вставке рис. 1 представлено изображение поверхности образца, которая имеет шероховатость поверхности менее 1 мкм. Такие образцы пригодны для исследования коэффициента зеркального отражения в инфракрасной области спектра.

Пластины крепились клеем БФ4 к держателю в криостате с последующей просушкой термофоном при  $T = 100$ – $150$  °С. Коэффициент зеркального отражения вычислялся как  $R = I_s/I_{\text{Al}}$ , где  $I_s$  и  $I_{\text{Al}}$  — интенсивности естественного (неполяризованного) света, отраженного соответственно от образца и от Al-зеркала, которое использовалось в качестве эталона. Измерения  $R$  и  $\Delta R/R$  проводились при углах близких к нормальному падению света в ИК-диапазоне длин волн от 0.8 до 30 мкм при температурах  $T = 80$  К и  $T = 295$  К с относительной погрешностью 0.2%. Магнитное поле было направлено вдоль поверхности ориентированного образца.

## 3. НАМАГНИЧЕННОСТЬ И МАГНИТОСТРИКЦИЯ

Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  для различных ориентаций поля относительно кристаллографических осей показаны на рис. 2а. При  $T = 295$  К коэрцитивная сила составляет  $H_C = 80$  Э,

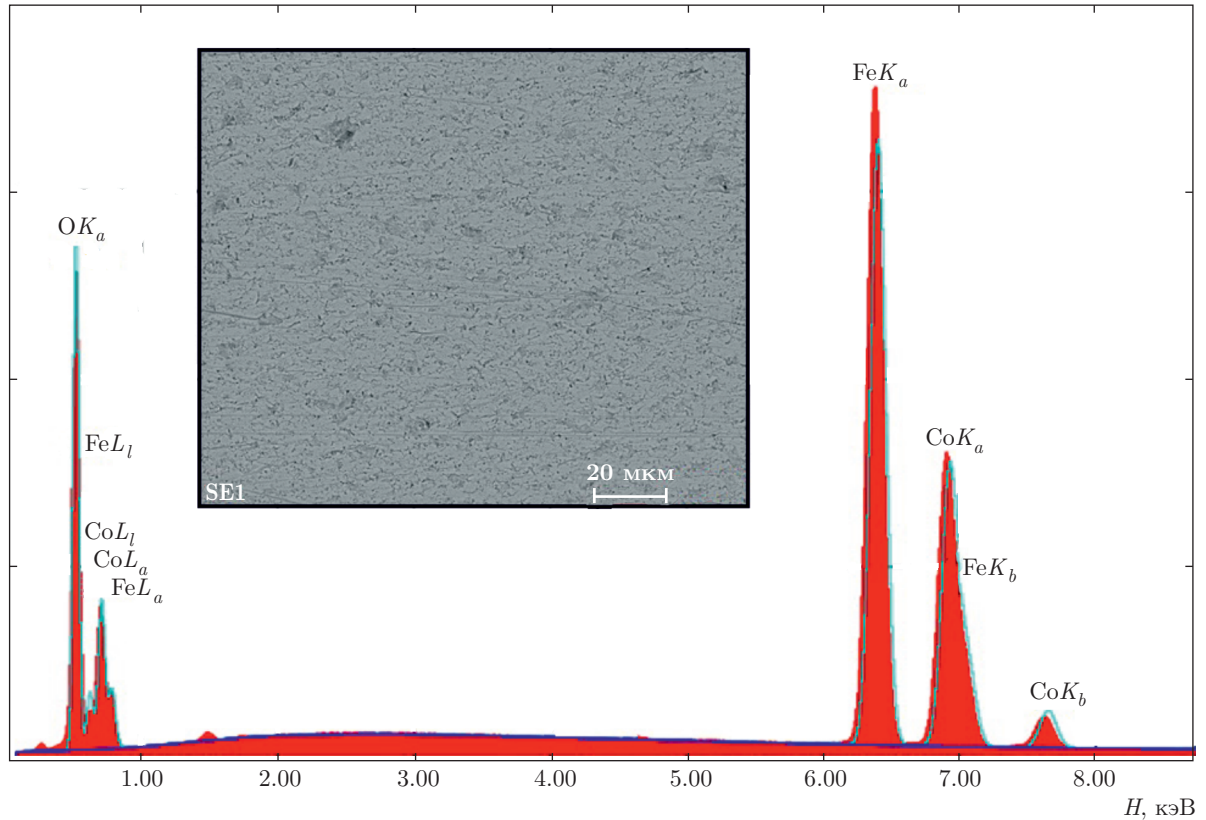


Рис. 1. Рентгенограмма монокристалла  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при  $T = 295$  К. На вставке — изображение поверхности кристалла по данным СЭМ

что близко к значению  $H_C$  для высококачественного монокристалла [29]. При направлении магнитного поля вдоль оси [100], которая является осью легкого намагничивания, техническое насыщение наступает при  $H \approx 3.4$  кЭ, а далее имеет место парапроцесс с линейным ростом вплоть до  $M = 82$  ед. СГСМ/г при  $H = 17$  кЭ. Это значение намагниченности близко к значению для монокристаллов такого же состава, исследованных в работах [29, 31].

При угле  $\varphi = 45^\circ$  между  $\mathbf{H}$  и осью [100], что соответствует направлению поля вдоль оси [110] кристалла, на кривой намагничивания видны две ступени. Первая ступень ( $M \sim 40$  ед. СГСМ/г) появляется при  $H \sim 0.8$  кЭ, а вторая — при  $H = 4$  кЭ, когда намагниченность образца достигает 78 ед. СГСМ/г. При  $\varphi = 90^\circ$ , т. е. при  $\mathbf{H} \parallel [010]$ , зависимость  $M(H)$  становится подобной случаю  $\mathbf{H} \parallel [100]$ , как и должно быть.

Наличие ступеньки при  $\mathbf{H} \parallel [111]$ , связанной с наведенной магнитоотрицанием кристаллографической магнитной анизотропии, наблюдалось в высоких полях  $H \sim 7$  Тл в нестехиометрическом

$\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  [31]. В «стехиометрических» монокристаллах  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ступенька имела место уже при  $H \approx 8$  кЭ [32]. В нашем случае — в гораздо меньших полях, порядка 0.8 кЭ. Мы связываем наличие двух ступеней на кривой намагничивания при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  с искажением кубической симметрии кристалла. Действительно, энергия анизотропии кубического кристалла имеет вид

$$E_{an} = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2) + K_2\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2,$$

где  $\alpha_{x,y,z}$  — направляющие косинусы вектора намагниченности. Направим ось  $z$  системы координат вдоль нормали к поверхности пластины, т. е. в направлении [001]. Поскольку вектор намагниченности вращается в плоскости (001),  $\alpha_z = 0$ . В этом случае проекция намагниченности  $M_H$  на направление магнитного поля в нашем эксперименте (поле в плоскости образца) является решением уравнения

$$\frac{H}{H_A} = 2m_H^3 - m_H \quad (1)$$

при  $H < H_A$ , где  $m_H = M_H/M_S$ ,  $M_S$  — намагниченность насыщения,  $H_A = 2K_1/M_S^2$  — поле анизотропии.

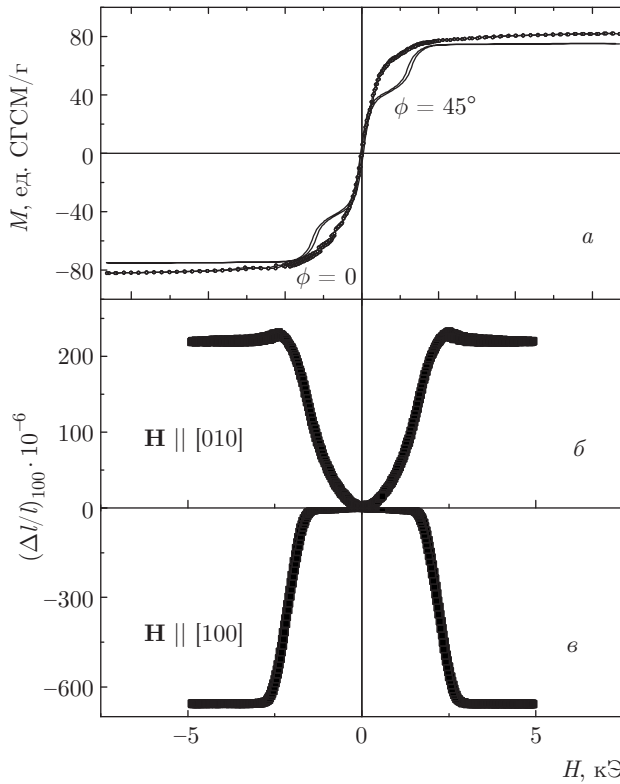


Рис. 2. а) Полевые зависимости намагниченности ( $M$ ) при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [110]$  ( $\varphi = 45^\circ$ ), б, в) магнитострикции  $(\Delta l/l)_{100}$  при  $T = 295$  К для монокристалла  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

тропии. Легко видеть, что никаких ступенек уравнение (1) не описывает. Таким образом, появление ступеньки при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  в нашем кубическом кристалле связано с искажением симметрии кристалла.

На рис. 2б и 2в показаны зависимости относительного изменения длины образца  $(\Delta l/l)$  вдоль направления  $[100]$  от величины и направления магнитного поля. Полевые зависимости магнитострикции при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [010]$  подобны зависимостям при  $T = 295$  К для не отожженных монокристаллов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [33], а величина  $(\Delta l/l)_{100}$  превышает значения для нестехиометрических и легированных монокристаллов [31, 34, 35]. В случае  $\mathbf{H} \parallel [010]$  знак  $(\Delta l/l)_{100}$  положительный, пологий параболический рост начинается с  $H = 0$  и достигает насыщения при  $H = 3$  кЭ (рис. 2б). При намагничивании вдоль оси  $[100]$  магнитострикция имеет отрицательный знак, резкий рост  $(\Delta l/l)_{100}$  начинается с  $H = 1.5$  кЭ, а насыщение (около  $-624 \cdot 10^{-6}$ ) достигается в поле  $H = 3$  кЭ (рис. 2в). Величина  $(\Delta l/l)_{100}(\mathbf{H} \parallel [010]) \approx +221 \cdot 10^{-6}$  в три раза меньше, чем при  $\mathbf{H} \parallel [100]$ .

Известно [36], что в случае кубического ферромагнетика относительное удлинение вдоль оси, заданной направляющими косинусами  $\beta_{x,y,z}$ , определяется выражением

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left( \alpha_x^2 \beta_x^2 + \alpha_y^2 \beta_y^2 + \alpha_z^2 \beta_z^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_x \alpha_y \beta_x \beta_y + \alpha_y \alpha_z \beta_y \beta_z + \alpha_z \alpha_x \beta_z \beta_x). \quad (2)$$

В нашем случае  $\alpha_z = \beta_y = \beta_z = 0, \beta_x = 1$ , поэтому  $(\Delta l/l)_{100} = \lambda_{100}$  при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $(\Delta l/l)_{100} = -\lambda_{100}/2$  при  $\mathbf{H} \parallel [010]$ . В исследованном нами кристалле  $(\Delta l/l)_{100}$  при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [010]$ , действительно, противоположны по знаку, но величина  $(\Delta l/l)_{100}$  при  $\mathbf{H} \parallel [010]$  меньше  $|\lambda_{100}|$  не в два, а в три раза. Следовательно, данные по магнитострикции, как и ступеньки на кривой намагничивания при  $\mathbf{H} \parallel [110]$ , указывают на наличие искажений кубической структуры образца.

#### 4. КОЭФФИЦИЕНТ ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА

##### 4.1. Спектр отражения при отсутствии магнитного поля

Спектр коэффициента зеркального отражения монокристалла  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при комнатной температуре (рис. 3а) формируется краем поглощения в коротковолновой области при  $\lambda < 2$  мкм и фоновыми полосами при энергиях  $E_1 = 609 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 16.4$  мкм) и  $E_2 = 413 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 24.2$  мкм), а также частотно независимой частью отражения ( $R \sim 14.7\%$ ) при длинах волн  $2 \text{ мкм} < \lambda < 7.5$  мкм, аналогично [37]. Удельное электросопротивление образцов при комнатной температуре составляло примерно  $10^5$  Ом·см, поэтому вклад свободных носителей отсутствует. Полоса  $E_1$  связана преимущественно с колебаниями ионов  $\text{Co-O}$  в октаэдрической подрешетке [38]. Ее длинноволновый край искажен дополнительным вкладом двух слабых по интенсивности фоновых линий, которые отчетливо проявляются в спектре оптической проводимости, рассчитанном методом Крамерса–Кронига из спектров отражения (рис. 4а). Положение дополнительных линий практически совпадает с энергиями фоновых полос при  $E(T_{1u}) = 466 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 21.5$  мкм) и  $E(E_u) = 534 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 18.7$  мкм), полученными в работе [39]. Полоса  $E_2$  преимущественно связана с колебаниями кислорода в тетраэдрической подрешетке [38]. Спектр из полос  $E_1$  и  $E_2$  описывается ИК-активными модами симметрией с  $T_{1u}$  [39]. Понижение температуры до  $T = 80$  К не меняет спектр отражения. Однако приложение магнитного поля приводит

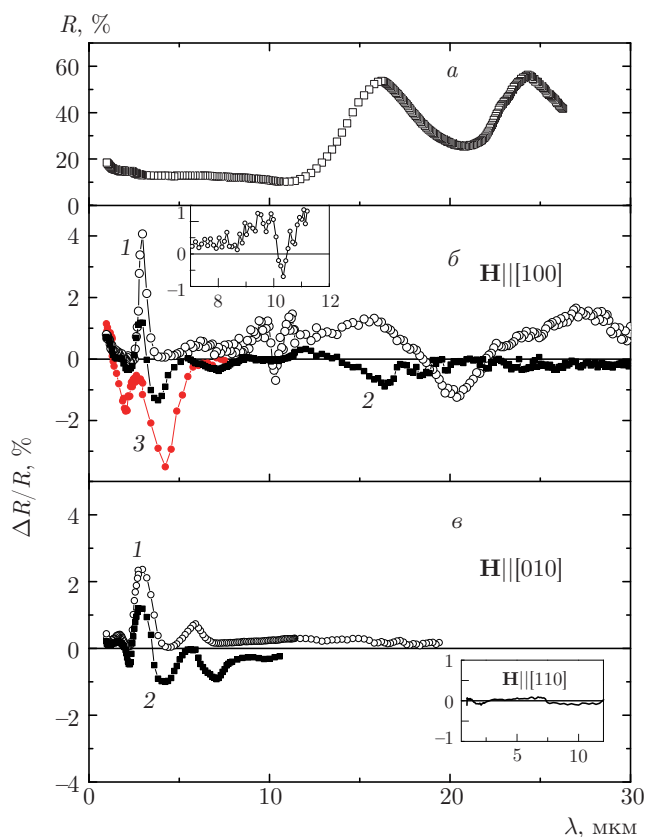


Рис. 3. Спектры отражения  $R$  при  $T = 295$  К (а) и магнитоотражения  $\Delta R/R$  для монокристалла  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  (б) и  $\mathbf{H} \parallel [010]$  (в): 1 —  $H = 3.6$  кЭ; 2 —  $H = 1.5$  кЭ,  $T = 295$  К; 3 —  $H = 2$  кЭ,  $T = 80$  К. На вставке б — увеличенная часть спектра  $\Delta R/R$  вблизи фоновой полосы, в — магнитоотражение при  $\mathbf{H} \parallel [110]$ ,  $H = 3.6$  кЭ,  $T = 295$  К

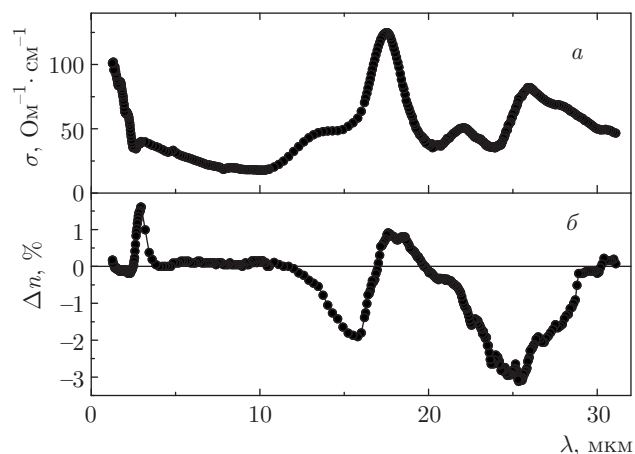


Рис. 4. Спектры оптической проводимости (а) и магнито-рефрактивного эффекта (б), рассчитанные методом Крамера–Кронига из спектров отражения для монокристалла  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при  $H = 3.6$  кЭ,  $T = 295$  К,  $\alpha = 0$

к заметному изменению спектра отражения вблизи края поглощения и в области фонованого спектра, т. е. появляется эффект магнитоотражения.

### 4.2. Спектр магнитоотражения

Величина магнитоотражения в магнитоотриционном монокристалле  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  может достигать примерно  $\pm 4\%$  (рис. 3б,в), а это величина одного порядка с данными для ферромагнитных шпинелей  $\text{Hg}(\text{Cd})\text{Cr}_2\text{Se}_4$  [14]. Однако в  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  эффект имеет место при  $T \ll T_C$ , т. е. в «глубокой» ферромагнитной области, как и в  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$   $p$ -типа, тогда как в  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$   $n$ -типа максимум  $\Delta R/R$  наблюдается вблизи температуры Кюри [14]. В  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$   $n$ - и  $p$ -типов в среднем ИК-диапазоне наличие  $\Delta R/R$  обусловлено преимущественно взаимодействием света с носителями заряда. В  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при отсутствии свободных носителей заряда эффект обусловлен тесной связью между магнитоотрикцией и магнитоотражением.

Вблизи края фундаментального поглощения при  $\lambda < 2$  мкм величина  $\Delta R/R$  при уменьшении длины волны растет, что, вероятно, связано со смещением края поглощения под действием магнитного поля. Известно, что край фундаментального поглощения с энергией  $E_g = 1.17$  эВ (порядка 1 мкм) формируется непрямими межзонными переходами из гибридных  $d\text{Co} + p\text{O}$ -состояний валентной зоны в точке  $X$  зоны Бриллюэна в  $d\text{Fe}$ -состояния зоны проводимости в точке  $\Gamma$  [40]. При понижении температуры он смещается в область малых длин волн (так называемый синий сдвиг) [40, 41]. В ферромагнитных шпинелях  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  имеют место красный сдвиг края поглощения и анизотропия оптических свойств, связанные с сильным обменным взаимодействием носителей заряда с локальными магнитными моментами и несферической формой валентной зоны шпинели  $p$ -типа [42, 43]. В  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  величина обменного взаимодействия существенно ниже, чем в ферромагнитных шпинелях, и анизотропия оптических свойств не связана напрямую с обменным взаимодействием, а является следствием деформации кристаллической решетки под действием магнитного поля, что ведет к изменению электронного спектра. Такой вывод находится в согласии с результатами зонного расчета для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [40]. Тем не менее положительный знак  $\Delta R/R$  указывает на то, что магнитное поле, по-видимому, приводит к красному сдвигу края поглощения. Однако подтвердить это заключение можно только после исследования спектров поглощения и магнитопоглощения.

Особый интерес представляет область длин волн  $2 \text{ мкм} < \lambda < 7 \text{ мкм}$ , поскольку в этой области величина и знак  $\Delta R/R$  зависят от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей, от величины поля и температуры. В этом интервале проявляются полосы  $\Delta R/R$ : две слабые при  $\lambda \sim 1.7 \text{ мкм}$ ,  $\lambda \sim 5.8 \text{ мкм}$  и одна интенсивная при  $\lambda \sim 2.9 \text{ мкм}$ . Наибольшей величины  $\Delta R/R$  достигает при ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$  (кривая 1 на рис. 3б). При  $\mathbf{H} \parallel [010]$  (кривая 1 на рис. 3в) магнитоотражение приблизительно в два раза меньше, чем при  $\mathbf{H} \parallel [100]$ . В полях, меньших поля насыщения (порядка 2.5 кЭ), при температуре  $T = 80 \text{ К}$  магнитоотражение становится отрицательным (кривые 2 и 3 на рис. 3б). При угле  $\varphi = 45^\circ$  между  $\mathbf{H}$  и осью  $[100]$  и комнатной температуре магнитоотражение на уровне чувствительности измерительной установки во всем спектральном интервале имеет лишь слабый эффект в виде излома вблизи края поглощения (вставка на рис. 3в).

Поскольку свет является неполяризованным, а нормаль к поверхности образца, вдоль которой распространяется свет, является осью четвертого порядка, коэффициент отражения от ориентации поля  $\mathbf{H}$  при насыщении должен зависеть следующим образом:

$$R = A + B\alpha_x^2\alpha_y^2, \quad (3)$$

где  $A$  и  $B$  зависят от длины волны и температуры. Очевидно, что магнитоотражение при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [010]$  должно быть одинаковым. В нашем случае это не так, что обусловлено нарушением кубической симметрии. Легко видеть, однако, что зависимость магнитоотражения от ориентации магнитного поля имеет тот же характер, что и  $(\Delta l/l)_{100}$ : при  $\mathbf{H} \parallel [110]$  величины  $(\Delta l/l)_{100}$  и  $\Delta R/R$  значительно меньше, чем при  $\mathbf{H} \parallel [100]$ . Следовательно, изменения коэффициента отражения при ориентации кристалла в магнитном поле обусловлены появлением деформации кристалла вдоль оси четвертого порядка вследствие магнитоотрикции.

Для случая нормального падения света изменение коэффициента отражения под действием магнитного поля дается выражением

$$\Delta R = [4(n^2 - k^2 - 1) \cdot \Delta n + 8nk \cdot \Delta k] / [(n + 1)^2 + k^2]^2, \quad (4)$$

где  $n$ ,  $k$ ,  $\Delta n$  и  $\Delta k$  — соответственно показатели преломления, поглощения, магниторефрактивный эффект и магнитопоглощение [17]. Однако полная об-

работка экспериментальных данных с помощью выражения (4) может быть проведена только после изучения спектров поглощения и эффекта магнитопоглощения естественного света для монокристаллов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Рассчитанный методом Крамерса – Кронига спектр оптической проводимости из спектров отражения для монокристалла  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  демонстрирует широкую полосу с максимумом при  $\lambda = 2.96 \text{ мкм}$  вблизи края фундаментального поглощения (рис. 4а). Ранее в спектрах поглощения  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  наблюдалась полоса при  $\lambda = 2.91 \text{ мкм}$ , которая, по мнению авторов [44], связана с упругими модами. Отметим, что подобные полосы существуют во многих сложных оксидах и определяются как инфракрасные полосы (midinfrared, MIR) поглощения. Резонно предположить, что наличие полос  $\Delta R/R$  в интервале  $2 \text{ мкм} < \lambda < 7 \text{ мкм}$  связано с изменением под действием поля и температуры интенсивности и положения MIR-полосы при  $\lambda = 2.96 \text{ мкм}$ , а также края фундаментального поглощения. Очевидно, эта полоса связана с глубокими примесными уровнями. Большая чувствительность этой полосы к величине и направлению магнитного поля указывает на то, что примеси должны занимать низкосимметричные позиции в элементарной ячейке. Природа этих примесных состояний в данный момент не известна и требует специального исследования.

При  $\lambda > 7 \text{ мкм}$  спектр  $\Delta R/R$  характеризуется особенностями, связанными со смещением под действием поля минимумов отражения вблизи фоновых полос. В окрестности минимума перед первой фоновой полосой низкоинтенсивная особенность  $\Delta R/R$  имеет место в узком интервале  $\Delta\lambda \sim 11\text{--}12 \text{ мкм}$ , причем величина  $\Delta R/R$  не превышает 1% (вставка на рис. 3б). Более выраженная особенность  $\Delta R/R$  со сменой знака проявляется в промежутке между первой (16.4 мкм) и второй (24.2 мкм) фоновыми полосами. Мы считаем, что основную роль здесь играют смещение и изменение интенсивности под действием поля двух слабых фоновых полос при  $\lambda(E_u) = 18.7 \text{ мкм}$  и  $\lambda(T_{1u}) = 21.5 \text{ мкм}$  (см. разд. 4.1). В случае  $\mathbf{H} \parallel [010]$  магнитоотражение при  $\lambda > 7 \text{ мкм}$  не превышает 0.4%, а при  $\varphi = 45^\circ$  стремится к нулю.

Таким образом, наиболее существенные изменения спектров магнитоотражения в магнитоотрикции ферромагнитных монокристаллах  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  происходят вблизи края фундаментального поглощения, в области полосы примесного поглощения и в области фоновых спектров.

Отсутствие вклада свободных носителей заряда в  $\Delta R/R$  позволило провести оценку магнито-рефрактивного эффекта (МРЭ)  $\Delta n = (n_H - n_0)/n_0$ , где  $n_H$  и  $n_0$  — показатели преломления в поле и без поля (рис. 4б). Оценка проводилась методом Крамерса – Кронига при использовании экспериментальных данных для коэффициента зеркального отражения в отсутствие и при наличии магнитного поля. Мы выделили спектральную область существования МРЭ  $4 \text{ мкм} < \lambda < 12 \text{ мкм}$ . Величина  $\Delta n$  оказалась порядка  $+1.5 \cdot 10^{-3}$  при  $H = 3.6 \text{ кЭ}$  ( $H \parallel [100]$ ) и  $T = 295 \text{ К}$ . Она на порядок величины выше теоретически предсказанного магнитоотрицательного вклада в  $\Delta n$  для ортоферрита  $\text{YFeO}_3$  [23]. Вместе с тем, магнитоотрицательность в  $\text{YFeO}_3$  на порядок величины меньше, чем в  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [45]. Это указывает на то, что МРЭ в магнитоотрицательном кристалле  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  связан с магнитоупругими свойствами.

### 4.3. Полевые зависимости магнитоотражения

Магнитоотражение, как и магнитоотрицательность, является четным эффектом по полю и определяется изменением диагональных компонент ( $\epsilon_d$ ) тензора диэлектрической проницаемости. Сравнивая данные, представленные на рис. 2 и рис. 5, мы видим, что имеется отчетливая корреляция между полевыми зависимостями  $\Delta R/R$  и  $(\Delta l/l)_{100}$  (рис. 5). Наиболее отчетливо подобие  $\Delta R/R(H)$  и  $(\Delta l/l)_{100}$  проявляется вблизи края фундаментального поглощения и MIR-полосы.

Согласно [40], дно зоны проводимости  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  находится в точке Г, а потолок валентной зоны — в точке X зоны Бриллюэна, причем зоны являются невырожденными. Смещение дна зоны проводимости определяется абсолютной величиной намагниченности и изменением объема решетки

$$u = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz},$$

где  $u_{ij}$  — тензор деформации. В нашем случае  $T \ll T_C$ , поэтому изменением величины намагниченности в области парапроцесса можно пренебречь. Компоненты тензора деформации зависят от ориентации вектора намагниченности относительно кристаллографических осей. Если формула (2) справедлива, то изменения объема не происходит, т.е.  $\Delta u = 0$ . Небольшие искажения нашего кристалла  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  вряд ли могут изменить ситуацию сколько-нибудь заметно, поэтому в области парапроцесса изменением положения дна зоны проводимости мы будем пренебрегать.

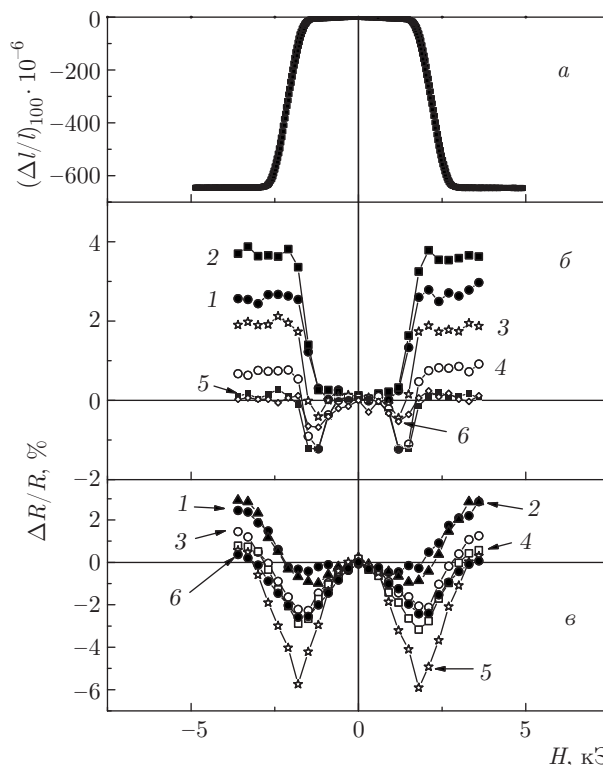


Рис. 5. Полевые зависимости магнитоотрицательности  $(\Delta l/l)_{100}$  (а) и магнитоотражения  $\Delta R/R$  (б) при  $H \parallel [100]$  и  $T = 295 \text{ К}$ . На рис. б: кривые 1 —  $\lambda = 2.72 \text{ мкм}$ , 2 —  $2.96 \text{ мкм}$ , 3 —  $3.2 \text{ мкм}$ , 4 —  $3.4 \text{ мкм}$ , 5 —  $4.02 \text{ мкм}$ , 6 —  $7.1 \text{ мкм}$ . На рис. в:  $\Delta R/R$  при  $T = 80 \text{ К}$ , кривые 1 —  $\lambda = 2.5 \text{ мкм}$ , 2 —  $2.72 \text{ мкм}$ , 3 —  $2.96 \text{ мкм}$ , 4 —  $3.2 \text{ мкм}$ , 5 —  $3.4 \text{ мкм}$ , 6 —  $3.61 \text{ мкм}$  для монокристалла  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

В случае валентной зоны ситуация является более сложной. Во-первых, для точки X зоны Бриллюэна оператор взаимодействия электрона со спином s с локализованным спином S,  $H_{int} = -J_{\alpha\beta} S^\alpha s^\beta$  ( $\alpha$  и  $\beta$  — декартовы индексы) должен описываться тензором эффективных масс  $m_{\alpha\beta}$  и матрицей  $J_{\alpha\beta}$ , не пропорциональной единичной. Например, для экстремума, лежащего на оси [100], должны выполняться соотношения  $m_{yy} = m_{zz} \neq m_{xx}$  и  $J_{yy} = J_{zz} \neq J_{xx}$ . Обычно указанное взаимодействие во всех известных авторам случаях удается описать с помощью одной константы, считая  $J_{yy} = J_{zz} = J_{xx}$ . Например, это верно в случае оксида европия  $\text{EuO}$ , в котором дно зоны проводимости лежит в точке X [4, 46], как и потолок валентной зоны в  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Мы будем полагать равенство  $J_{yy} = J_{zz} = J_{xx}$  выполненным и в исследуемой шпинели и пренебрегать изменением положения потолка дна валентной зоны за счет анизотропии обменного взаимодействия электронов с локализованными спинами.

Смещение потолка валентной зоны, расположенного на оси  $X$ , при деформации дается выражением

$$\Delta\varepsilon_v = \Xi_d u + \Xi_u u_{xx}, \quad (5)$$

где  $\Xi_d$  и  $\Xi_u$  — деформационные константы [47]. Пренебрегая изменением объема, для области парапроцесса при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  получаем

$$\Delta\varepsilon_v = \Xi_u \lambda_{100}. \quad (6)$$

Магнитоотражение можно определить как

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E - \Delta\varepsilon_v) - R(E)}{R(E)} \approx -\frac{d \ln R(E)}{dE} \Delta\varepsilon_v. \quad (7)$$

Вблизи края поглощения при  $E = 1$  эВ ( $\lambda \approx 1$  мкм) производная  $d \ln R(E)/dE$  примерно равна  $0.5 \text{ эВ}^{-1}$ . Величина  $\Xi_u$ , как правило, составляет 10–20 эВ [47], полученное значение  $\lambda_{100} \approx 6.6 \cdot 10^{-4}$ , следовательно, величина  $\Delta R/R$  должна составлять 0.3–0.7%. Действительно, вблизи края поглощения экспериментальные значения  $\Delta R/R \sim 0.8\%$ , что согласуется с рассчитанными данными при  $\Xi_u = 20$  эВ.

Конкуренция вкладов разного знака, связанных с изменением под действием поля интенсивности и положения МПР-полосы при  $\lambda = 2.96$  мкм, а также «хвоста» края фундаментального поглощения в области длин волн  $3 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 4.5 \text{ мкм}$ , приводит к сложному ходу полевых зависимостей магнитоотражения в интервале магнитных полей от 0.8 до 2.5 кЭ. Другими словами, при фиксированной длине волны можно управлять знаком и величиной эффекта  $\Delta R/R$  в монокристалле  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  изменением только магнитного поля (см., например, кривые 3–6 на рис. 5). Подобный вид полевых зависимостей  $\Delta R/R$  в магнитных оксидах ранее не наблюдался.

В случае  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $T = 295$  К наилучшая корреляция полевых зависимостей  $\Delta R/R(H)$  и  $(\Delta l/l)_{100}$  имеет место в области высокоэнергетического края МПР-полосы (рис. 5а и 5б). Резкий рост  $\Delta R/R(H)$  и  $(\Delta l/l)_{100}$  начинается с  $H \approx 1.7$  кЭ, насыщение ( $\Delta R/R_{max} = 4\%$  при  $\lambda \sim 3$  мкм) имеет место при  $H \geq 2.5$  кЭ. Очевидно, что  $\Delta R/R(H)$  меняется только тогда, когда меняется  $(\Delta l/l)_{100}$ . Из подобия полевых зависимостей  $\Delta R/R(H)$  и  $(\Delta l/l)_{100}(H)$  можно сделать вывод о том, что полоса магнитоотражения в области МПР-полосы непосредственно связана с возникновением магнитоупругих деформаций в кристалле  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при приложении внешнего магнитного поля. Такой вывод совпадает с выводом, сделанным в работе [44].

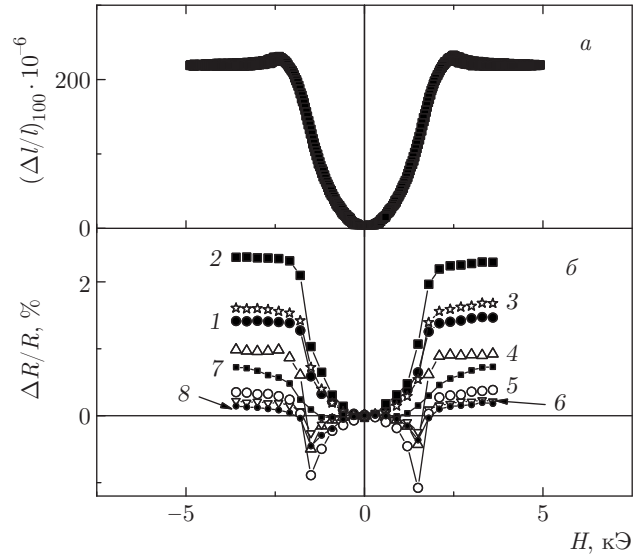


Рис. 6. Полевые зависимости магнитоотражения  $(\Delta l/l)_{100}$  (а) и магнитоотражения  $\Delta R/R$  (б) при  $\mathbf{H} \parallel [010]$  и  $T = 295$  К: кривые 1 —  $\lambda = 2.5$  мкм, 2 — 2.96 мкм, 3 — 3.4 мкм, 4 — 3.6 мкм, 5 — 3.83 мкм, 6 — 5.03 мкм, 7 — 5.9 мкм, 8 — 15.8 мкм для монокристалла  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

При угле  $\varphi = 45^\circ$  ( $\mathbf{H} \parallel [110]$ ) величина  $\Delta R/R$  при  $T = 295$  К близка к нулю в полях до 4 кЭ и сравнима с уровнем шума установки.

При понижении температуры до  $T = 80$  К в области максимума полосы при  $\lambda = 2.96$  мкм интенсивность  $\Delta R/R$  уменьшается в два раза (рис. 5в), эффект становится заметным уже в слабых полях, а рост  $\Delta R/R$  становится более плавным. Такое изменение  $\Delta R/R$  при  $\lambda = 2.96$  мкм, скорее всего, связано с тем, что при уменьшении температуры величина  $K_1$  увеличивается в четыре раза. При увеличении длины волны ( $\lambda \geq 2.96$  мкм) усиливается роль отрицательного вклада ( $\Delta R/R \approx -6\%$ ) в результате изменения под действием температуры и поля края поглощения вблизи фундаментальной полосы, дающего вклад и в магнитоотражение. Насыщение  $\Delta R/R$  происходит в полях выше 3.6 кЭ.

В случае  $\mathbf{H} \parallel [010]$  при  $T = 295$  К величина  $\Delta R/R$ , как и магнитоотражательная способность (рис. 6а и 6б), насыщается в тех же полях  $H \geq 2.5$  кЭ ( $\lambda \sim 3$  мкм), что и для  $\mathbf{H} \parallel [100]$ . Однако величина насыщения  $\Delta R/R = 2.3\%$  при  $\lambda = 2.96$  мкм практически в два раза ниже, чем для  $\mathbf{H} \parallel [100]$ . Наилучшая корреляция полевых зависимостей  $\Delta R/R(H)$  и  $(\Delta l/l)_{100}$  имеет место в области высокоэнергетического края МПР-полосы.



Таким образом, в монокристаллах  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  характер поведения полевой зависимости  $\Delta R/R$  при различных ориентациях поля относительно кристаллографической оси [100] ферритов в области края поглощения и MIR-полосы подобен характеру поведения полевой зависимости магнитоотрицания.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В магнитоотрицательной монокристаллической ферритмагнитной шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  обнаружен и исследован эффект магнитоотражения света (порядка 4% в поле  $H = 2.5$  кЭ) в широкой ИК-области спектра от 0.8 мкм до 30 мкм, связанный с изменением под действием магнитного поля края поглощения в области фундаментальной полосы, полосы примесного поглощения и фононного спектра.

Установлено наличие корреляции между полевыми зависимостями магнитоотражения в естественном свете и магнитоотрицания ( $\Delta I/I$ )<sub>100</sub>. Влияние поля на оптические свойства является опосредованным: магнитное поле приводит к сильной деформации кристаллической решетки, а та, в свою очередь, приводит к изменению спектра отражения. Изменения коэффициента отражения в магнитном поле обусловлены появлением вследствие магнитоотрицания деформации кристалла вдоль оси четвертого порядка, что согласуется с имеющимися данными о зонной структуре  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Оценка величины деформационного потенциала для валентной зоны  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  дает величину  $\Xi_u = 20$  эВ.

Сложный характер полевой зависимости  $\Delta R/R$  обусловлен конкуренцией вкладов, связанных с изменением под действием поля края фундаментального поглощения, интенсивности и положения MIR-полосы в области примесного поглощения при  $\lambda = 2.96$  мкм, а также фононного спектра при  $\lambda > 7$  мкм. MIR-полоса связана с глубокими примесными уровнями, чувствительность этой полосы к величине и направлению магнитного поля указывает на то, что примеси должны занимать низкосимметричные позиции в элементарной ячейке.

Исследованная шпинель  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  с сильной магнитоотрицательностью характеризуется значительным магниторефрактивным эффектом в области длин волн  $4 \text{ мкм} < \lambda < 12 \text{ мкм}$ : изменение коэффициента преломления  $\Delta n$  составляет  $+1.5 \cdot 10^{-3}$  в полях насыщения при  $\mathbf{H} \parallel [100]$  при комнатной температуре.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО (тема «Спин», № 01201463330),

программы УрО РАН (№ 18-10-2-3), программы Министерства науки и образования РФ (грант № 14.Z50.31.0025) и РФФИ (грант № 18-02-00013).

## ЛИТЕРАТУРА

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**, 75 (2011).
3. S. Methfessel and D. S. Mattis, *Magnetic Semiconductors, Handbook for Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1968).
4. E. L. Nagaev, *Physics of Magnetic Semiconductors*, Mir, Moscow (1983).
5. Г. А. Смоленский, В. В. Леманов, Г. М. Недлин, М. П. Петров, Р. В. Писарев, *Физика магнитных диэлектриков*, Наука, Ленинград (1974).
6. Ф. Ф. Сизов, Ю. И. Уханов, *Магнитооптические эффекты Фарадея и Фогта в применении к полупроводникам*, Наукова Думка, Киев (1979).
7. R. K. Wilardson and A. C. Beer, *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, New York, London (1967).
8. Е. Р. Мустель, В. Н. Парыгин, *Методы модуляции и сканирования света*, Наука, Москва (1970).
9. Дж. К. Сьютс, *Зарубежная Радиоэлектроника* **12**, 53 (1973).
10. V. V. Gudkov and J. D. Gavenda, *Magnetoacoustic Polarization Phenomena in Solids*, Springer-Verlag, New York (2000).
11. С. Г. Овчинников, УФН **159**, 869 (1999).
12. D. Bonnerberg, K. A. Hempel, R. A. Lefer, T. R. McGuire, M. Paulus, H. von Philipsborn, M. Rubinstein, M. Sugimoto, L. Treitinger, and R. Vautier, in *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds*, ed. by K.-H. Hellwege and A. M. Hellwege, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980).
13. K. Ohgushi, Y. Okimoto, T. Ogasawara, S. Miyasakai, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 034713 (2008).
14. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, Н. Г. Бебенин, Р. И. Зайнуллина, Е. В. Мостовщикова, Н. А. Виглин, Е. А. Ганьшина, Г. С. Зыков, В. А. Федоров, Т. К. Менщикова, А. А. Бучкевич, ЖЭТФ **148**, 503 (2015).

15. A. Granovsky, Yu. Sukhorukov, E. Gan'shina, A. Telegin, in: *Magnetophotonics: from Theory to Applications*, ed. by M. Inoue, M. Levy, and A. V. Barishev, Springer-Verlag, Berlin, New York (2013).
16. R. K. Ahrenkiel, S. L. Lyu, and T. J. Coburn, *J. Appl. Phys.* **46**, 894 (1975).
17. S. D. Smith, in *Encyclopedia of Physics: Light and Matter* Ia, ed. by S. Flugger, L. Genzel, Vol. XXV/2a, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1967).
18. G. Busch and P. Wachter, *Phys. Condens. Mat.* **5**, 232 (1966).
19. I. M. Tsidilkovski, *Band Structure of Semiconductors*, Int. Ser. Sci. Sol. St., Pergamon Press (1982).
20. Ю. П. Сухоруков, А. В. Телегин, А. П. Носов, В. Д. Бессонов, А. А. Бучкевич, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 398 (2016).
21. J. Ferre and G. A. Gehring, *Rep. Progr. Phys.* **47**, 513 (1984).
22. Г. А. Смоленский, Р. В. Писарев, И. Г. Синий, *УФН* **116**, 231 (1975).
23. А. С. Москвин, Д. Г. Латышов, В. Г. Гудков, *ФТТ* **30**, 413 (1988).
24. Е. А. Ганьшина, А. В. Зенков, Г. С. Кринчик, А. С. Москвин, А. Ю. Трифионов, *ЖЭТФ* **99**, 274 (1991).
25. Н. Г. Бебенин, *ФТП* **25** 1661 (1991).
26. В. Г. Кравец, *Опт. спектр.* **19**, 944 (2006); V. G. Kravets and L. V. Prokopenko, *Opt. Spectr.* **95**, 293 (2003).
27. С. Круничка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, Мир, Москва (1976).
28. Л. М. Летюк, А. М. Балбашов, Д. Г. Крутогин, А. В. Гончар, И. Г. Кудряшкин, А. М. Салдуней, *Технология производства материалов магнитоэлектроники*, Металлургия, Москва (1994).
29. W. H. Wang and X. Ren, *J. Cryst. Growth* **289**, 605 (2006).
30. М. М. Криштал, И. С. Ясников, В. И. Полуниин, А. М. Филатов, А. Г. Ульянчиков, *Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения*, под ред. М. М. Криштал, Серия «Мир физики и техники», Техносфера, Москва (2009).
31. R. Sato-Turtelli, M. Kriegisch, M. Atif, and R. Grosinger, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **60**, 012020 (2013).
32. P. K. Perthel and R. W. Keilig, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* **5**, 109 (1963).
33. R. M. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams, *Phys. Rev.* **99**, 1788 (1955).
34. R. C. Kambale, K. M. Song, C. J. Won, K. D. Lee, and N. Hur, *J. Cryst. Growth* **340**, 171 (2012).
35. D. Bonnenberg, E. L. Boyd, B. A. Calhoun, V. J. Follen, W. Gräper, A. P. Greifer, C. J. Kriessman, R. A. Lefever, T. R. McGuire, M. Paulus, G. H. Stauss, R. Vautier, and H. P. J. Wijn, *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds in "Landolt-Bornstein"*, Vol. III/4b, ed. by K. H. Hellwege and A. M. Hellwege, Springer-Verlag, Berlin (1970), p. 367.
36. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
37. М. И. Данил'кевич, Г. В. Литвинивич, and В. И. Науменко, *J. Appl. Spectr.* **24**, 38 (1976).
38. R. D. Waldron, *Phys. Rev.* **99**, 1727 (1955).
39. R. Bujakiewicz-Koronska, L. Hetmanczyk, B. Garbarz-Gios, A. Budziak, A. Kalvane, K. Bormanis, and K. Druzbecki, *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 1137 (2012).
40. B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, H. Sims, Q.-C. Sun, M. K. Yurtisigi, S. K. Sarker, A. Gupta, W. H. Butler, and J. L. Musfeldt, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 082406 (2013).
41. 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).
42. M. I. Auslender and N. G. Bebenin, *Sol. St. Comm.* **69**, 961 (1989).
43. M. I. Auslender, E. V. Barsukova, N. G. Bebenin, B. A. Gizhevskii, N. N. Loshkareva, Yu. P. Sukhorukov, and N. M. Chebotaev, *ЖЭТФ* **68**, 139 (1989).
44. A. Rahman, A. Gafur, and A. R. Sarker, *Int. J. Innov. Res. Adv. Eng.* **2**, 99 (2015).
45. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левин, *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках*, Наука, Москва (1979).
46. N. G. Bebenin, *Sol. St. Comm.* **55**, 823 (1985).
47. K. Seeger, *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (2004).