

09.1

Эффект Фарадея в феррит-шпинели CoFe_2O_4 в ИК-диапазоне

© А.В. Телегин, Ю.П. Сухоруков, В.Д. Бессонов, С.В. Наумов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: telegin@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2019 г.

В окончательной редакции 20 марта 2019 г.

Принято к публикации 20 марта 2019 г.

Изучены спектральные, температурные и полевые зависимости эффекта Фарадея в инфракрасном диапазоне спектра для монокристаллов ферритмагнитной шпинели CoFe_2O_4 . Показано, что магнитооптическая добротность CoFe_2O_4 меняется от -60 до $+20^\circ/\text{dV}$ в области от 1.5 до $10 \mu\text{m}$ и слабо зависит от температуры в интервале от 200 до 300 K . Предложены физические механизмы, ответственные за формирование эффекта Фарадея.

Ключевые слова: эффект Фарадея, ферритмагнитная шпинель, ИК-диапазон, магнитоотрицательность.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.12.47912.17768

Изучение оптических и магнитооптических (МО) свойств магнетиков позволяет получать детальную информацию об их электронном спектре и физических механизмах МО-явлений, что во многих случаях представляет большой практический интерес. Типичным примером таких материалов являются феррит-шпинели, обладающие значительными по величине МО-эффектами (см. работы [1,2] и ссылки в них). Среди них особое место занимает феррит-шпинель CoFe_2O_4 , которая имеет аномально большие константы магнитной анизотропии $K_1 \sim 3 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [3] и магнитоотрицательности $\lambda_{100} \approx 620 \cdot 10^{-6}$ [4] вблизи комнатных температур. Константы K_1 и λ_{100} существенно превышают аналогичные параметры других ферритмагнитных шпинелей. Ранее было показано, что механические деформации оказывают существенное влияние на магнитоэлектрические [5], магнитные [6] и оптические [1] свойства феррит-шпинелей. Обнаружение гигантских магнитоупругооптических эффектов в CoFe_2O_4 в ИК-области спектра позволило создать новое направление на стыке спинтроники и стрейнтроники — стрейн-магнитооптика (strain-magneto-optics) [7]. Вместе с тем „традиционные“ МО-эффекты в поляризованном свете для ферритмагнитных шпинелей имеют близкие значения в видимой области спектра [1]. Можно было ожидать наличие особенностей, связанных с магнитоупругими свойствами CoFe_2O_4 , в ИК-области спектра. Однако эффект Фарадея (ЭФ) для этой шпинели в ИК-области изучен слабо. В настоящей работе исследован ЭФ в ИК-диапазоне спектра и проведен анализ магнитооптической добротности монокристаллов CoFe_2O_4 с целью определения пригодности феррит-шпинели для создания магнитооптических устройств, управляемых магнитным полем.

Монокристаллы CoFe_2O_4 ($a_0 = 8.380 \text{ \AA}$) были выращены методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом. Методом рентгеновского микроанализа установлено, что кристаллы являются однофазными и соответствуют формульной единице CoFe_2O_4 . Образ-

цы были приготовлены в виде пластин с плоскостью (001) размером $4 \times 4 \text{ mm}$ и толщиной $d = 100 \mu\text{m}$. Удельное электросопротивление кристаллов составило $\rho \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, что является характерной величиной для подобного соединения [8]. Удельное фарадеевское вращение (F) измерялось по однолучевой методике при угле между плоскостями поляризации поляризатора и анализатора $\theta = 45^\circ$. Магнитное поле было направлено перпендикулярно плоскости образца и вдоль направления распространения света — фарадеевская геометрия эксперимента. Спектры F измерялись на призмном спектрометре в диапазоне длин волн $1.5 \leq \lambda \leq 10 \mu\text{m}$, температурном интервале от 80 до 360 K и полях до $H = 7.5 \text{ kOe}$. Оценка фарадеевского вращения осуществлялась исходя из изменения интенсивности света по закону Малюса $F = (1/d) \cdot 1/2 \cdot \arcsin(2\Delta I/I_0)$ в полях насыщения $H = 6.5 \text{ kOe}$, где I_0 — интенсивность света на фотоприемнике при параллельных плоскостях поляризации поляризаторов и вращении, равном нулю, ΔI — изменение интенсивности прошедшего через образец излучения при коммутации поля. Вклад эллиптичности в эффект Фарадея не учитывался ввиду малости измеряемых величин. Намагниченность монокристаллов измерялась в полях до 12 kOe на вибрационном магнитометре Lake Shore 7400.

На рис. 1, а представлен спектр коэффициента поглощения (K) монокристалла CoFe_2O_4 , который необходим для оценки важного технического параметра — магнитооптической добротности $\Psi = 2F/K$ (вставка на рис. 1, б). Спектр характеризуется резким ростом при $\lambda < 2 \mu\text{m}$, связанным с краем фундаментального поглощения при $E_g = 1.18 \text{ eV}$ ($\sim 1 \mu\text{m}$), полосой примесного поглощения при $\lambda_1 = 2.6 \mu\text{m}$, образованной переходами из валентной зоны в донорные состояния $V_O + 3d(\text{Fe}^{3+})$, а также широкой полосой примесного поглощения, центрированной при $\lambda_6 = 12.5 \mu\text{m}$. Широкая полоса обладает тонкой структурой с максимумами при $\lambda_2 = 6.1 \mu\text{m}$, $\lambda_3 = 7 \mu\text{m}$, $\lambda_4 = 8.4 \mu\text{m}$ и $\lambda_5 = 10 \mu\text{m}$, предположительно связанны-

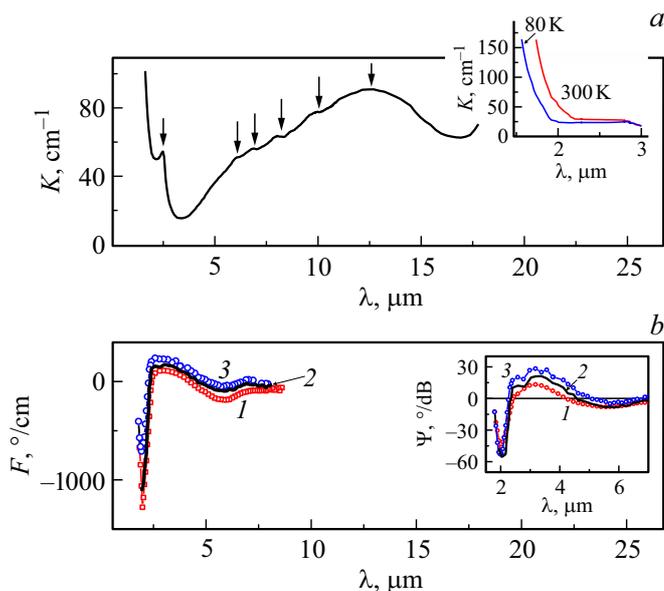


Рис. 1. *a* — спектр поглощения K монокристалла CoFe_2O_4 при $T = 295$ К, *b* — спектры удельного фарадеевского вращения F при $H = 7.5$ кОе и $T = 295$ (1), 193 (2) и 80 К (3). Стрелками отмечены полосы поглощения (см. обсуждение в тексте). На вставках спектры поглощения K (*a*) и спектры магнитооптической добротности Ψ (*b*) при различных температурах.

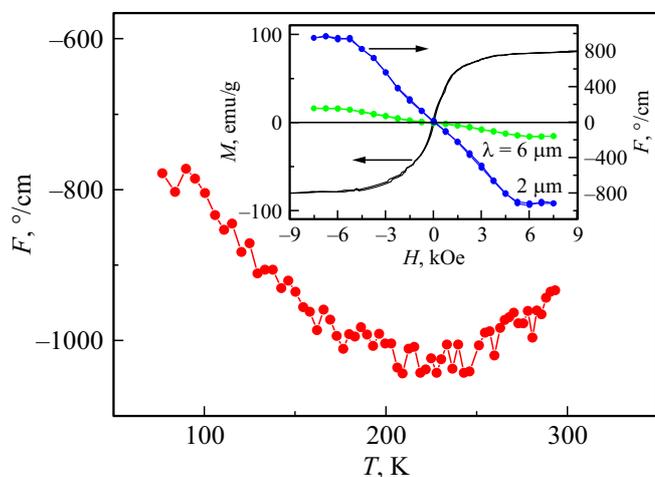


Рис. 2. Температурная зависимость удельного фарадеевского вращения F в поле $H = 7.5$ кОе при $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$ для монокристалла CoFe_2O_4 . На вставке — полевые зависимости намагниченности M (линия) и удельного фарадеевского вращения F для разных длин волн (линии с символами) при $T = 295$ К.

ми с неконтролируемыми примесями и дефектностью катионной подрешетки [9]. Край поглощения в феррите обусловлен непрямыми межзонными переходами из гибридованных d -состояний Co и p -состояний O валентной зоны в точке X зоны Бриллюэна в d -состояния Fe зоны проводимости в точке Г [10]. При понижении температуры (вставка на рис. 1, *a*) край испытывает „си-

ний“ сдвиг на 0.08 eV. Рост поглощения при $\lambda > 15 \mu\text{m}$ обусловлен взаимодействием света с оптическими фононами.

Величина ЭФ в ИК-области спектра в CoFe_2O_4 (рис. 1, *b*), обладающем большой величиной магнитострикции, сравнима со значениями эффекта в шпинелях с малой величиной магнитострикции [11–13]. Таким образом, наличие магнитострикции не оказывает заметного влияния на ЭФ в CoFe_2O_4 . Спектры ЭФ формируются отрицательным экстремумом ($F \approx -1250^\circ/\text{cm}$) при $\lambda = 1.9 \mu\text{m}$, который, согласно [12], связан с переходами из Co^{2+} - в Fe^{3+} -состояния. С увеличением длины волны в спектре появляется положительный максимум ($F \approx +120^\circ/\text{cm}$) при $\lambda \approx 3 \mu\text{m}$. Его положение близко к примесной полосе поглощения ($\lambda_1 = 2.6 \mu\text{m}$), а величина эффекта на два порядка меньше, чем в случае межзонных переходов в шпинелях [1], что является характерным для ЭФ, связанных с магнитными примесными состояниями [14]. При $\lambda > 5 \mu\text{m}$ эффект вновь становится отрицательным и достигает $\sim -190^\circ/\text{cm}$ при $\lambda \approx 6 \mu\text{m}$ и $T = 295$ К и далее монотонно уменьшается по абсолютной величине до $\sim -98^\circ/\text{cm}$ при $\lambda \approx 9 \mu\text{m}$. В этом спектральном диапазоне присутствуют три полосы примесного поглощения (см. выше). Мы предполагаем, что отрицательный ЭФ при $5 < \lambda < 9 \mu\text{m}$ также связан с магнитными примесными состояниями в кристалле. Однако для доказательства этого положения необходимы детальные исследования влияния легирования и отжига на оптические и магнитооптические свойства CoFe_2O_4 .

Исследования ЭФ в различных шпинелях показали наличие в них положительного вклада, связанного с гиротропией тензора магнитной проницаемости, не зависящего от частоты: $F = 0.106ngM_s$, где n — показатель преломления, g — фактор спектроскопического расщепления, M_s — намагниченность насыщения (см. работу [1] и ссылки в ней). Однако чтобы зафиксировать этот вклад в CoFe_2O_4 , необходимо провести сложные экспериментальные измерения при $\lambda > 10 \mu\text{m}$. Тем не менее из вставки к рис. 1, *a* видно, что при понижении температуры до 80 К происходит „синий“ сдвиг края поглощения, который сопровождается уменьшением ЭФ при $\lambda = 1.9 \mu\text{m}$ (кривые 2 и 3 на рис. 1, *b*). Одновременно уменьшается ЭФ при $\lambda > 5 \mu\text{m}$, что можно объяснить проявлением вклада положительного частотно-независимого эффекта Фарадея.

Вставка на рис. 1, *b* демонстрирует спектры магнитооптической добротности $\Psi(\lambda)$ кристалла CoFe_2O_4 при трех температурах. По форме они подобны спектрам ЭФ. Важным фактом является то, что при комнатной температуре величина Ψ в ИК-области спектра может достигать больших значений от -60 до $+20^\circ/\text{dB}$, сопоставимых и превышающих известные данные для других магнитооптических материалов [15]. Таким образом, ферритмагнитная шпинель CoFe_2O_4 может использоваться в качестве магнитооптических элементов в

различных оптических устройствах ближнего и среднего ИК-диапазона.

На рис. 2 представлена температурная зависимость ЭФ, измеренная вблизи отрицательного экстремума при $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$. Из рисунка видно, что заметное уменьшение эффекта почти на 25% от максимальной величины происходит только при $T < 170 \text{ K}$. Линейное уменьшение ЭФ в феррит-шпинели при понижении температуры до $T = 80 \text{ K}$ связано с температурным сдвигом края фундаментального поглощения [9]. В этой же области температур ($80 < T < 170 \text{ K}$) имеет место насыщение константы магнитной анизотропии K_1 в CoFe_2O_4 [2,16]. Температурно-независимый ход ЭФ в диапазоне $170 \leq T \leq 300 \text{ K}$ может быть связан с взаимной компенсацией вкладов температурного сдвига края поглощения и температурного хода K_1 . На вставке к рис. 2 приведены полевые зависимости намагниченности M и ЭФ для различных длин волн, которые хорошо коррелируют друг с другом. Кривая $M(H)$ демонстрирует затянутый рост и наличие слабого парапроцесса в полях $H > 5 \text{ kOe}$, что может быть связано с процессами перемагничивания доменов и погрешностью в ориентации магнитного поля относительно нормали к пластинке кристалла. Намагниченность насыщения CoFe_2O_4 при комнатной температуре составляет $4\pi M_s \approx 5 \text{ kG}$ [3]. В этих же полях происходит насыщение ЭФ при разных длинах волн (рис. 2). Таким образом, в фарадеевской геометрии эксперимента в поле $H > 5 \text{ kOe}$ образцы CoFe_2O_4 можно считать однородно намагниченными, а измерения спектров F и Ψ , а также температурной зависимости ЭФ — проведенными для однородно намагниченных кристаллов.

Для оценки магнитооптической добротности монокристаллов ферритмагнитной феррит-шпинели CoFe_2O_4 проведено исследование коэффициента поглощения и фарадеевского вращения линейно поляризованного света в инфракрасной области спектра и температурном интервале от 80 до 295 К. Показано, что магнитооптическая добротность шпинели может достигать больших значений от -60 до $+20^\circ/\text{dB}$ в спектральном диапазоне $1.5\text{--}10 \mu\text{m}$ в магнитных полях $H > 5 \text{ kOe}$. Спектры эффекта Фарадея и магнитооптической добротности формируются интенсивными фундаментальными переходами из Co^{2+} - в Fe^{3+} -состояния при $\lambda = 1.9 \mu\text{m}$ и низкоинтенсивными переходами при $\lambda > 2.5 \mu\text{m}$, связанными с магнитными примесными состояниями. Температурное поведение ЭФ может быть связано с температурным изменением положения края поглощения и насыщением константы анизотропии. Наличие высокой магнитооптической добротности позволяет рекомендовать CoFe_2O_4 в качестве функционального материала для различных оптических устройств ИК-диапазона.

Благодарности

Авторы благодарят за магнитные измерения ЦКП ИФМ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“ № АААА-А18-118020290104-2) при поддержке программы УрО РАН № 18-10-2-37.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Zvezdin A.K., Kotov V.A. Modern magneto-optics and magneto-optical materials. Bristol: Institute of Physics Publ., 1997. 381 p.
- [2] Сухоруков Ю.П., Бебенин Н.Г., Телегин А.В., Носов А.П. // ФММ. 2018. Т. 119. № 12. С. 1229–1235.
- [3] Круничка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. 504 с.
- [4] Buzorth R.M., Tilden E.F., Williams A.J. // Phys. Rev. 1955. V. 99. N 6. P. 1788–1799.
- [5] Муслимов А.Э., Буташии А.В., Каневский В.М. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 16. С. 57–66.
- [6] Лалетин В.М., Поддубная Н.Н. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 2. С. 60–67.
- [7] Sukhorukov Yu.P., Telegin A.V., Bebenin N.G., Nosov A.P., Bessonov V.D., Buchkevich A.A. // Solid State Commun. 2017. V. 263. P. 27–30.
- [8] Белов К.П., Белявчикова М.А., Левитин Р.З., Никитин С.А. Редкоземельные ферромагнетики и антиферромагнетики. М.: Наука, 1965. 519 с.
- [9] Сухоруков Ю.П., Телегин А.В., Бебенин Н.Г., Бучкевич А.А., Носов А.П., Бессонов В.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. В. 1. С. 47–52.
- [10] Holinsworth B.S., Mazumdar D., Sims H., Sun Q.-C., Yurtisigi M.K., Sarker S.K., Gupta A., Butler W.H., Musfeldt J.L. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. N 8. P. 082406.
- [11] Ohgushi K., Okimoto Y., Ogasawara T., Miyasakai S., Tokura Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. V. 77. N 3. P. 034713.
- [12] Zanmarchi G., Bongers P.F. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 1. P. 1230–1231.
- [13] Peeters W.L., Martens J.W.D. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 11. P. 8178–8180.
- [14] Smith S.D. Magneto-optics in crystals // Encyclopedia of physics: light and matter Ia. V. XXV/2a / Eds S. Flugger, L. Genzel. N.Y.: Springer-Verlag, 1967. P. 234–318.
- [15] Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
- [16] Kriegisch M., Ren W., Sato-Turelli R., Müller H., Grössinger R., Zhang Z. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. N 7. P. 07E308.