УДК 537.632.5

МАГНИТООТРАЖЕНИЕ СВЕТА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ХРОМХАЛЬКОГЕНИДНОЙ ШПИНЕЛИ

¹Телегин А.В., ¹Сухоруков Ю.П., ²Фёдоров В.А., ²Менщикова Т.К., ^{1,3}Кругликов Н.А.

¹Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: telegin@imp.uran.ru; ²Институт неорганической химии им. Курнакова, Москва, e-mail: fedorov@igic.ras.ru; ³Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, e-mail: nick@imp.uran.ru

Рассмотрен эффект магнитоотражения естественного света в инфракрасном диапазоне для монокристаллов шпинелей HgCdCr₂Se₄. Изучена взаимосвязь магнитооптических свойств и электронной зонной структуры шпинелей. Впервые показана анизотропия эффекта магнитоотражения в шпинели, связанная с анизотропией магнитосопротивления. Рассмотрены механизмы, ответственные за формирование оптических и магнитооптических свойств шпинелей в неполяризованном свете в ИК-диапазоне спектра, сделаны оценки по теории магнеторефрактивного эффекта для манганитов.

Ключевые слова: магнитоотражение, отражение, шпинели, электронная структура, магнитооптические эффекты, монокристаллы, инфракрасный (ИК) диапазон

MAGNETOREFLECTION OF LIGHT IN SOLID SOLUTIONS OF CHROMIUM-CHALCOGENIDE SPINEL

¹Telegin A.V., ¹Sukhorukov Y.P., ²Fedorov V.A., ²Menshikova T.K., ^{1,3}Kruglikov N.A.

¹M.N. Miheev institute of Metal Physics UB of RAS, Ekaterinburg, e-mail: telegin@imp.uran.ru; ²Kurnakov Institute of Inorganic Chemistry, Moscow, e-mail: fedorov@igic.ras.ru; ³Ural Federal University, Ekaterinburg, e-mail: nick@imp.uran.ru

The effect of magnetoreflection of natural light in singlecrystals of spinel HgCdCr₂Se₄ for infrared spectral range was considered. We have studied the correlations between magnetooptical properties and electron band structure of spinel. Anisotropy of magnetoreflection effect connected with anisotropy of electroresistance was detected in spinel for the first time. The mechanisms responsible for optical and magnetooptical properties of spinel for natural infrared radiation were considered. The magnetoreflection was estimated in the framework of the theory developed for magnetorefractive effect in magnatics.

Keywords: magnetoreflection, reflection, spinel, electron band structure, magnetooptical effects, singlecrystals, infrared (IR) range

Сильное взаимодействие электронов проводимости и магнитной подсистемы в ферромагнитных селенхромитовых шпинелях ACr₂Se₄ приводит к появлению гигантских магнитооптических эффектов Фарадея, Керра, Фохта, магнитного линейного и кругового дихроизма и т.д. [7, 10]. В общем случае их оптические и магнитооптические свойства определяются зонной структурой, сдвигом края поглощения, взаимодействием излучения с носителями заряда, их концентрацией, типом проводимости шпинели и т.д. [1,6]. Важным фактом является то, что изменение оптических свойств шпинелей под действием магнитного поля происходит не только в поляризованном, но и в естественном свете.

В [5] для HgCr₂Se₄ впервые было обнаружено гигантское магнитопоглощение (магнитопропускание) естественного излучения в ИК-диапазоне спектра. Нужно отметить, что эффекты Керра и Фарадея в шпинелях в ИК-диапазоне малы. Было показано, что при формировании спектров магнитопропускания существенную роль играет изменение электронной структуры шпинелей при замещении Hg-Cd. Вместе с тем, изменение отражательной способности в $Hg_{1-x}Cd_xCr_2Se_4$ ($0x \le 1 \le 0$) в магнитном поле в расчетах не учитывалось и в экспериментах на момент начала работы не проверялось. Кроме того, анализ данных по магнеторефрактивному эффекту в магнетиках [8] показал, что для магниторезистивных материалов может наблюдаться резонансо-подобный максимум в магнитоотражении в области $\varpi\tau\sim1$, связанный со взаимодействием света с носителями заряда. Дополнительно в шпинелях возможно наблюдение резонансных явлений, связанных с вкладом сдвига края поглощения, и анизотропии эффекта магнитоотражения, связанного с анизотропией сопротивления [9].

С целью экспериментальной проверки сделанных предположений в работе изучена эволюция спектров отражения и магнитоотражения в широкой ИК-спектральной области для ряда монокристаллов Hg_{1-x}Cd_xCr₂Se₄. Результаты работы интересны для установления взаимосвязи изменений оптических свойств магнетиков с изменением электронной структуры и выяснения механизмов формирования их магнитооптических свойств в неполяризованном свете.

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH № 12, 2015

Материалы и методы исследования

Монокристаллы $HgCr_2Se_4$ и $CdCr_2Se_4$ были выращены методом химических транспортных реакций. Образцы монокристаллов толщиной d~200 мкм (плоскость [111]) обладали р-типом проводимости. Для сравнения был также взят монокристалл $HgCr_2Se_4$ с п-типом проводимости. Коэффициент отражения света (R), падающего под углом примерно $5-7^{\circ}$ к нормали на поверхность кристалла, измерялся на автоматизированной криомагнитной установке на базе монохроматора ИКС-21М в области длин волн $0.8 \le \lambda \le 35$ мкм, в температурном интервале от 80 до 300 К, в магнитных полях до H = 4 кЭ (выше поля насыщения), направленных вдоль поверхности кристалла. Температурные зависимости измерялись в режиме отогрева со скоростью ~1-3 град./мин.

Результаты исследования и их обсуждение

А. Спектры отражения и магнитоотражения Спектры коэффициента отражения R изученных монокристаллов HgCr₂Se₄ и CdCr₂Se₄ в ИК-диапазоне при комнатной температуре (в парамагнитной области) (рис. 1) согласуются с литературными данными для этих составов. Спектры описываются дисперсионной частью в области энергий E > 1 эВ ($\lambda < 1$ мкм), частотно-независимым спектром отражения ($R \approx 27\%$) в среднем ИК-диапазоне, а также фононным спектром при длинах волн больше 30 мкм.

Появление свободных носителей заряда в шпинелях в ферромагнитной области (T_c = 129 К для CdCr₂Se₄ и 109 К для HgCr,Se₄) приводит к увеличению поглощения и отражения света и проявлению в спектрах отражения плазменного минимума при частоте $v_p = v_{min} (\varepsilon_{\infty}/(\varepsilon_{\infty}-1))^{1/2} \approx 1750$ см⁻¹ = 5,7 мкм (для $\varepsilon_{\infty} = 10,5$) для образца р-типа HgCr.Se при T = 80 K (для сравнения v_р≈775 см^{-1⁴}= 12.9 мкм для n-HgCr₂Se₄) (рис. 1). Выше плазменного минимума коэффициент отражения имеет квазидрудевский характер. Различие в v_р и в характере спектров отражения исследуемых образцов в сравнении с литературными данными, возможно, обусловлено дефектностью поверхности и разной концентрацией носителей заряда.



Рис. 1. Спектры отражения монокристаллов HgCr₂Se₄ и CdCr₂Se₄ при 300 К и монокристаллов HgCr₂Se₄ с разным типом проводимости при T = 80 К



Рис. 2. Спектры магнитоотражения в фохтовской геометрии эксперимента для монокристаллов $Hg_{1x}Cd_{2x}Cr_{2}Se_{4}$ при T = 80 K и H = 3 кЭ (для x = 0 кривая 1 для H|| [110] и 1' – для $H \perp [110]$, для n-HgCr_2Se_{4} при $T = T_{C}$ – кривая 2, для x = 1 – кривая 3). На вставке справа – спектр магнитоотражения для x = 1

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ № 12, 2015 Внешнее магнитное поле, приложенное в плоскости образца, изменяет R шпинели, т.е. появляется эффект магнитоотражения $\Delta R/R = (R(H)-R(0))/R(0)$ естественного (неполяризованного) света (рис. 2).

В спектрах магнитоотражения исследуемых монокристаллов вблизи края поглощения (λ < 4 мкм) наблюдается особенность со сменой знака. Такие особенности обычно возникают при смещении полос в спектрах в результате какого-либо внешнего воздействия. Поскольку данная сингулярность имеет место в области края поглощения (ширина запрещенной зоны шпинели HgCr₂Se₄ E₂ \approx 0,43 \Rightarrow B при T = 80 К), её можно связать с «красным» сдвигом под действием магнитного поля [6]. При $\lambda > 4-5$ мкм основную роль в магнитооптических свойствах шпинелей играет взаимодействие света со свободными носителями заряда. Магнитоотражение в HgCr₂Se₄ достигает максимума ~ 3,5 % при $\lambda \approx 7,5$ мкм, далее уменьшается и, начиная с $\lambda \approx 15$ мкм, снова растёт (рис. 2). Такое поведение $\Delta R/R$ теоретически может быть объяснено в рамках теории магнеторефрактивного эффекта, развитой для магнетиков с большим магнитосопротивлением [8]. Согласно этой теории максимум эффекта достигается при условии ωτ~1, где ω-частота падающего излучения, т – время релаксации носителей заряда. Согласно [2], в случае р-типа шпинели эффективная масса дырок равна $\approx 0.5 \text{ m}_0$, а подвижность $\mu = e \cdot \tau / m^* \approx 15 \text{ см}^2 / (B \cdot c)$. Следовательно, время релаксации $\tau = 4.3 \cdot 10^{-15}$ с, так что для наших образцов ωτ ~ 1,1 (для ω ~10¹⁴), что, в общем, согласуется с выводами теории.

Наблюдаемая в спектрах $\Delta R/R$ слабая полоса с минимумом при 6 мкм, вероятно, связана с изменением отражения в области плазменной частоты под действием магнитного поля. Отметим, что для n-HgCr₂Se₄ данная особенность выражена слабее. Рост $\Delta R/R$ шпинелей при $\lambda > 12-15$ мкм может быть обусловлен смещением минимума отражения вблизи первой фононной полосы под действием магнитного поля, как это имело место в манганитах с колоссальным магнитосопротивлением [8]. Надо отметить, что и в поглощении, и в магнитопропускании света данные особенности обычно не проявляются. Обращает на себя внимание также то, что магнитоотражение имело положительный знак. Физические причины такого явления пока остались невыясненными.

Как видно из рис. 2, величина и знак $\Delta R/R$ существенно зависят от направления магнитного поля H относительно кристаллографических осей для р-типа шпинели. Например, спектр $\Delta R/R$ при H||(110) поч-

ти «зеркален» спектру при Н \perp (110), а при угле 45 градусов (на рисунке не показано) между направлением поля и осью (110) величина магнитоотражения близка к нулю. Такое поведение $\Delta R/R$ можно объяснить эллипсоидальностью поверхности валентной зоны р-шпинели [6]. В спектре $\Delta R/R$ кристалла n-HgCr₂Se₄ слабая зависимость $\Delta R/R$ от направления кристаллографических осей относительно магнитного поля наблюдается только в области края фундаментального поглощения.

При замещении сохраняется р-тип проводимости кристаллов, что указывает на слабое изменение валентной зоны шпинелей. В то же время, несмотря на близость ионных радиусов и постоянных решёток для HgCr₂Se₄ и CdCr₂Se₄, при замещении происходит существенная перестройка электронного спектра, что проявляется, например, в линейной зависимости температуры Кюри T_с от концентрации ионов Cd и в спектральных и температурных зависимостях магнитопропускания [5]. Замещение Нд ионами Сd приводит к уменьшению вклада взаимодействия света с носителями заряда, уменьшению $\Delta R/R$ и к смещению начала роста эффекта. В кристалле CdCr₂Se₄ заметный эффект магнитоотражения (до + 1 % в поле 3.5 кЭ) наблюдается только вблизи края (рис. 2), что связано с влиянием магнитного поля на край поглощения и межзонные переходы ($\varepsilon_{a} \approx 1,28$ эВ при T = 80 К). Важным следствием суммарного действия различных механизмов на $\Delta R/R$ монокристаллов HgCdCr₂Se₄ является смену знака эффекта в определённых спектральных интервалах (рис. 2). Данные вклады по-разному ведут себя как функции температуры и направления магнитного поля относительно кристаллографических осей образцов, поэтому их анализ в общем случае достаточно сложен.

Б. Температурные и полевые зависимости магнитоотражения

В области длин волн $\lambda > 3$ мкм спектры $\Delta R/R$ для исследованных шпинелей формируются взаимодействием света с носителями заряда. Температурные зависимости $\Delta R/R$ подобны температурным зависимостям намагниченности и магнитосопротивления [4] и достигают максимума при T < T_C (рис. 3). Согласно теории [8] в магнетиках с гигантским магнитосопротивлением в области взаимодействия света с носителями заряда магнитоотражение пропорционально изменению сопротивления под действием поля.

$$\Delta R/R = -(1-R) \cdot \Delta \rho / \rho \cdot k^2 \cdot (3n^2 - k^2 - 1) / \{(n^2 + k^2)[(1-n)^2 + k^2]\},\$$

где n и k показатели преломления и поглощения соответственно. Анализ магнитоотра-

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH № 12, 2015 жения показал, что рассчитанная величина $\Delta R/R$ (сплошные кривые на рис. 3) не согласуется по порядку величины и имеет тот же знак, что и магнитосопротивление $\Delta \rho/\rho$.



Рис. 3. Температурные зависимости магнитоотражения образцов HgCr₂Se₄ с разным типом проводимости при H = 3 κЭ в геометрии Фохта, λ = 7 мкм. Вставка: полевая зависимость р-типа ипинели с x = 0 при λ = 7 мкм. Сплошные кривые – расчет по выражению (1)

Это может быть связано с тем, что в ферромагнитном состоянии характер температурной зависимости магнитосопротивления, а также $\Delta R/R$ в области взаимодействия света с носителями заряда, зависит от направления намагниченности относительно кристаллографических осей кристалла [6]. В многодоменном состоянии каждый домен характеризуется своим направлением намагниченности, так что измеряемые р и R представляют собой усреднённые величины. При включении магнитного поля электросопротивление и R оказываются зависящими от ориентации приложенного поля. Однако дефектность поверхности кристалла затрудняет перевод поверхностного слоя в однодоменное состояние, что приводит к размытию и уменьшению наблюдаемой величины $\Delta R/R$. Теория [8] не учитывает данных особенностей. Более точные оценки вкладов дефектности поверхности и объёма образцов может дать, например, сравнительное изучение поведения намагниченности, отражения и экваториального эффекта Керра.

Иное температурное поведение магнитоотражения наблюдается в n-HgCr₂Se₄, где зона проводимости является изотропной, но характеризуется сильным взаимодействием носителей с локализованными спинами [1, 6]. В результате в области взаимодействия света с носителями заряда, эффект достигает максимума ($\Delta R/R \sim 1\%$) вблизи T_{c} , как и магнитосопротивление (на рисунке не показано) за счет подавления магнитным полем флуктуаций магнитных моментов вблизи фазового перехода. Подобное поведение имело место и в манганитах [8]. Однако оценка эффектов по выражению (1) показала, что и в случае n-HgCr₂Se₄ при совпадении знака эффекта максимальная величина $\Delta R/R \sim 20\%$ на порядок выше экспериментальной. Это демонстрирует, что, несмотря на внешнюю схожесть механизмов эффектов в манганитах и шпинелях, использованная теория не применима.

Магнитоотражение является чётной функцией магнитного поля, см. вставку к рис. 3. Это свидетельствует о том, что для шпинелей HgCdCr₂Se₄ магнитооптические эффекты в неполяризованном свете связаны с изменением под действием магнитного поля диагональных компонент комплексной диэлектрической проницаемости, как это было показано в теоретической работе [6]. Насыщение $\Delta R/R$ достигается в сравнительно слабых полях ~0.5 кЭ (H_c~5 Э). Полевая зависимость ∆R/R для шпинели n-типа, измеренная при T = T_C (в области магнитного перехода), вследствие интенсивных магнитных флуктуаций не имеет насыщения в полях до 3.5 кЭ.

Работа была выполнена в рамках программы УрО РАН № 15-9-2-4 и гранта РФФИ № 13-02-00007.

Заключение

В работе исследовано магнитоотражение неполяризованного ИКизлучения в монокристаллах шпинелей $Hg_{1-x}Cd_{x}Cr_{2}Se_{4}$ x = 0 и 1. Показано, что в инфракрасной области спектра магнитоотражение достигает единиц процентов (от – 4% до + 3%) в поле 3.5 кЭ. Впервые показано, что величина и знак магнитоотражения существенно зависят от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей, что объясняется эллипсоидальностью поверхности валентной зоны р-типа шпинели. Знак и величина эффекта в шпинелях определяются сдвигом под действием магнитного поля края поглощения, взаимодействия света с носителями заряда и смещением минимума отражения вблизи первой фононной полосы. Поведение эффекта магнитоотражения также зависит от уровня замещения и типа проводимости шпинели, что связано с особенностями электронной структуры шпинели.

Список литературы

1. Ауслендер М.И., Барсукова Е.В., Бебенин Н.Г., Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Лошкарёва Н.Н., Чеботаев Н.М. Спектр поглощения, монокристаллов ферромагнитного полуповодника HgCdCr₂Se₄ n- и р-типов в магнитном поле // ЖЭТФ. – 1989. – Т. 95, – С. 247–252.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ № 12, 2015 2. Лошкарёва Н.Н., Сухоруков Ю.П., Гижевский Б.А., Чеботаев Н.М., Самохвалов А.А. Faraday-effect on charge-carriers in the magnetic semiconductor HgCr₂Se_{4//} Физика твердого тела. – 1988. – Т. 30, № 3. – С. 906–909.

3. Сухоруков Ю.П., Лошкарёва Н.Н., Телегин А.В., Мостовщикова Е.В., Магнитопропускание и магнитоотражение неполяризованного излучения в магнитных полупроводниках // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116, № 6. – С. 954–960.

4. Сухоруков Ю.П., Телегин А.В., Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Мостовщикова Е.В., Виглин Н.А., Ганьшина Е.А., Зыков Г.С., Федоров В.А., Менщикова Т.К., Бучкевич А.А. Оптические и магнитооптические эффекты в монокристаллах $Hg_{1,x}Cd_xCr_2Se_4$ (0 < x < 1) // ЖЭТФ. – 2015. – Т. 148, № 3. – С. 503–513.

5. Сухоруков Ю.П., Телегин А.В., Бебенин Н.Г., Патраков Е.И., Наумов С.В., Фёдоров В.А., Менщикова Т.К. Магнитопропускание неполяризованного ИК-излучения в фохтовской геометрии в монокристаллах $Hg_{1x}Cd_xCr_2Se_4$ (0 < x < 1) // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 98, № 6. – С. 353–356.

6. Auslender M.I., Bebenin N.G. On the band structure and anisotropy of transport properties of ferromagnetic semiconductors $CdCr_2Se_4$ and $HgCr_2Se_4$ // Sol. State Commun. 1989. Vol. 69, No 7. – P. 761–764.

7. Bonnenberg D., Hempel K.A., Lefever R.A. Spinels, Fe oxides, and Fe-Me-O compounds, in Magnetic and other properties of oxides and related compounds, ed. by K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege, Springer-Verlag. – Berlin; Heidelberg; New-York, 1980. – 758 p.

8. Granovsky A., Sukhorukov Yu., Gan'shina E., Telegin A. Magnetorefractive effect in magnetoresistive materials, in Magnetophotonics: From Theory to Applications. ed. by M. Inoe. A. Baryshev, M. Levy. Springer; Berlin, New-York, 2013. – 107 p.

9. Kostylev V. Gizhevskii B. Samokhvalov A., Chebotaev N. Anisotropy of magnetoresistance of p-type ferromagnetic semiconductor $HgCr_2Se_4$ // Physica Status Solidi B. 1990. Vol. 158, N 1. – P. 307–317.

10. Methfessel S., Mattis D.S. Magnetic semiconductors. Handbuch der physik, Bd. 18/1. – Berlin; Heidelberg; New York, 1968. – 192 p.