

# 11 Магнитный и диэлектрический отклик кобальт-хромовой шпинели $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ в терагерцевой области частот

© В.И. Торгашев<sup>1</sup>, А.С. Прохоров<sup>2,3</sup>, Г.А. Командин<sup>2</sup>, Е.С. Жукова<sup>2,3</sup>, В.Б. Анзин<sup>2</sup>, В.М. Таланов<sup>4</sup>, Л.М. Рабкин<sup>1</sup>, А.А. Буш<sup>5</sup>, М. Dressel<sup>6</sup>, Б.П. Горшунов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия

<sup>4</sup> Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск, Россия

<sup>5</sup> Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА), Москва, Россия

<sup>6</sup> 1.Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany

E-mail: gorshunov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2011 г.)

Методами субмиллиметровой спектроскопии и инфракрасной Фурье-спектроскопии исследована природа фононных и магнонных мод в мультиферроике  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  со структурой кубической шпинели. Впервые измерена температурная эволюция обменного оптического магнона в ферримагнитной ( $T_C = 94$  К) и двух низкосимметричных ( $T_S \approx 26$  К,  $T_{\text{lock-in}} = 14.5$  К) фазах  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  вплоть до  $T = 5$  К в нулевом магнитном поле. Показано, что зарегистрированный магнон не является ферримагнитным параметром порядка и, вероятнее всего, обусловлен прецессией спинов в подрешетках кобальта. В точках магнитных фазовых переходов осцилляторные параметры двух наиболее низкочастотных фононных мод проявляют аномальную температурную зависимость, что свидетельствует о значительном взаимодействии между магнитной и фононной подсистемами. На основании того, что параметр затухания фононной моды, обусловленной колебаниями тетраэдров  $\text{CoO}_4$ , при переходе  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  в состояние мультиферроика ( $T < T_S$ ) увеличивается на 25%, сделано предположение о структурных изменениях в решетке с потерей пространственной центральной симметрии среды.

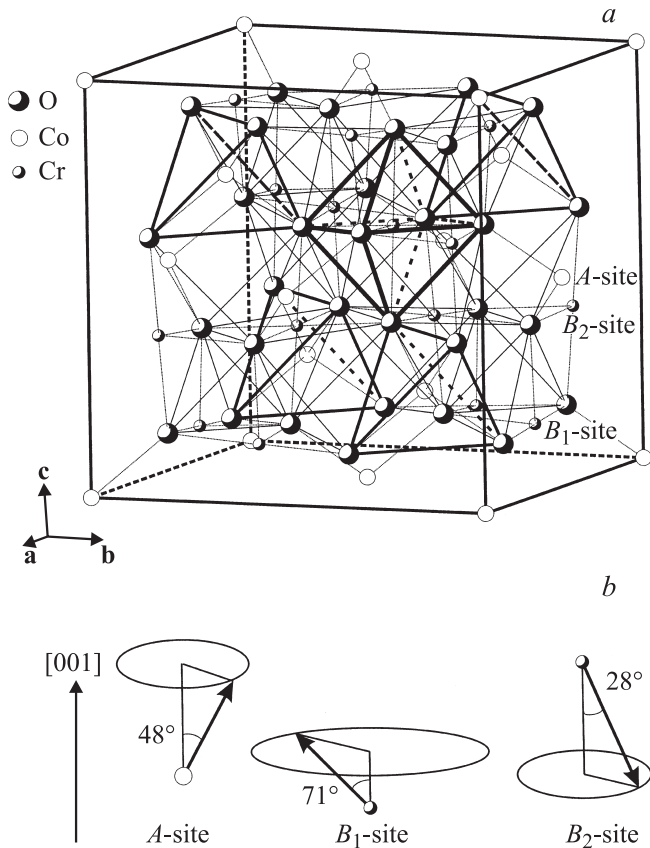
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00280-а).

## 1. Введение

Сегнетоэлектричество и магнетизм — два конкурирующих явления — в конкретных соединениях одновременно реализуются довольно редко, поскольку типичной причиной возникновения сегнетоэлектричества является наличие атомных смещений, а природа магнетизма связана с упорядочением магнитных моментов (спинов). Мультиферроики — соединения, в которых два типа упорядочения (зарядовое и магнитное) сосуществуют, — представляют как научный, так и значительный практический интерес [1]. В реальных системах с взаимодействующими спиновой, орбитальной и фононной подсистемами возникающие при низких температурах упорядочения могут носить весьма сложный характер. Природа соответствующих низкосимметричных упорядоченных состояний остается не вполне понятной. В хромите кобальта  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  мультиферроидное поведение при низких температурах было обнаружено сравнительно недавно [2–4] и сегодня активно исследуется.

Кристаллическая и магнитная структуры  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  показаны на рис. 1. В кубической парафазе  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$

принадлежит к структурному типу нормальной шпинели (рис. 1, *a*), в которой магнитные ионы  $\text{Co}^{2+}$  занимают позиции *A* (тетраэдрически координированные (*8a*)-позиции), а ионы  $\text{Cr}^{3+}$  расположены в позициях *B* (октаэдрически координированные (*16d*)-позиции) [5,6].  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  — типичный геликоидальный магнетик. При температуре 5 К спины ионов  $\text{Co}^{2+}$  и двух различных магнитных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  образуют тройную конусную структуру (рис. 1, *b*) с вектором распространения [*qq*0] ( $q \approx 0.63$ ). Полный магнитный момент складывается из ферромагнитной и спиральной компонент [6–8]. Ферромагнитная компонента, которая формирует дальний порядок ниже  $T_C \approx 94$  К, вызывает спонтанную намагниченность величиной около  $0.3 \mu_B/\text{f.u.}$  Спиральная несоразмерная компонента характеризует динамический ближний порядок, который возникает ниже примерно 50 К и быстро нарастает в области от  $T_S \approx 26$  К до  $T_{\text{lock-in}} \approx 14$  К, генерируя спонтанную электрическую поляризацию ниже 26 К ( $P_S \approx 2 \mu\text{C}/\text{m}^2$  при 8 К) [2]. Корреляционная длина  $\xi$  спиральной компоненты увеличивается по мере понижения температуры, достигая насыщения (примерно 31 Å, т. е. пять элементарных яче-



**Рис. 1.** Кубическая элементарная ячейка (a) и ориентация магнитных моментов (b) в низкотемпературной ( $T < T_S$ ) фазе  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ .

ек) ниже  $T_{\text{lock-in}}$  [7]. При этом несоизмерность  $q \approx 0.63$  исчезает, и структура может быть описана как длиннопериодическая с фиксированным соразмерным вектором модуляции  $\mathbf{q} = (2/3, 2/3, 0)$  [3,4,9,10]. Интересно, что, как установлено в [3,4], помимо этой модуляции при температурах ниже  $T_{\text{lock-in}}$  возникает дополнительная несоизмерность в магнитном упорядочении. Причина этой модуляции остается неясной, но можно предположить, что в  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ситуация напоминает „чертову лестницу“. Очевидно, что такие сложные магнитные свойства  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  обусловлены конкуренцией между обменными взаимодействиями (локальной нестабильностью согласно теории [5]) и геометрической фрустрацией спинов на B-позициях [7].

Магнитные, диэлектрические и термодинамические свойства  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  исследовались в работах [2,3,11,12]. Результаты этих работ сводятся к следующему. Нелинейное поведение намагниченности  $M(T)$ , наблюдаемое в интервале  $T_S < T < T_C$ , сменяется резким ее увеличением при  $T_S = 27$  К, что связывается (как и в более ранних работах [6,13]) с появлением конического спирального спинового порядка (рис. 1, b). Кроме того, на кривой температурной зависимости теплоемкости  $C(T)$  наблюдается резкий пик, сопутствующий фазовому переходу. Здесь же вдоль направления  $[\bar{1}10]$

имеет место аномалия диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  при одновременном возникновении электрической поляризации  $\mathbf{P}_{[\bar{1}10]}$ . Переход при  $T_{\text{lock-in}} \approx 14$  К является, по-видимому, переходом первого рода, поскольку все аномалии (хотя и небольшие по величине) скачкообразные и сопровождаются гистерезисными явлениями.

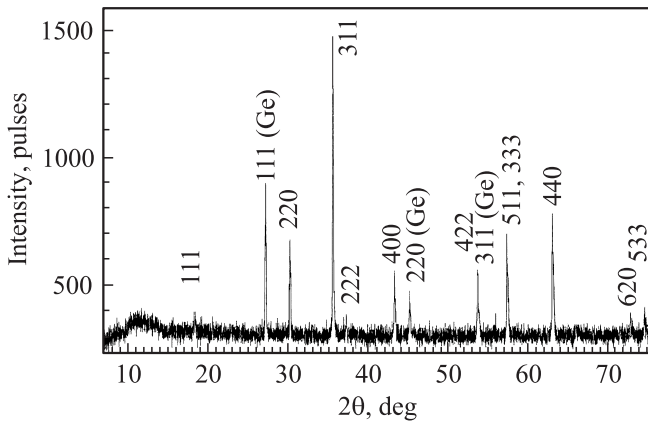
Как показано на рис. 1, b, вращение спиновых компонент происходит в плоскости (001), тогда как вектор спонтанной намагниченности  $\mathbf{M}$  ориентирован вдоль направления [001] (или эквивалентного ему). В этом случае, согласно модели спинового тока [14], вектор спонтанной поляризации  $\mathbf{P}$  параллелен оси  $[\bar{1}10]$  и перпендикулярен  $\mathbf{M} \parallel [001]$ , так как  $\mathbf{P} = a \mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ . Здесь  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_j$  — имеющие скос спины на двух соседних позициях ( $i$  и  $j$ ),  $\mathbf{e}_{ij}$  — вектор, соединяющий обе эти позиции и параллельный спонтанному току. Процессы переключения  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{P}$  подробно рассмотрены в работах [2,3].

Более сорока лет назад соединение  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  изучалось методом электронного спинового резонанса (ЭСР) [15,16]. Экстраполяцией к  $\mathbf{B} = 0$  из серии наблюдаемых резонансных частот в различных магнитных полях были определены температурные зависимости двух „внутренних критических частот“ —  $f_u$  и  $f_{\text{ex}}$ . Они соответствуют модам прецессии сети спинов при малых волновых векторах ( $\mathbf{k} \approx 0$ ). Моду  $f_{\text{ex}}$  (частота  $\nu \sim 300$  GHz) часто называют „обменным магнетоном“, а мода  $f_u$  отвечает обычной прецессии спинов. Полученное в [15,16] ненулевое значение для  $f_u$  ( $\nu \sim 10$  GHz) обусловлено анизотропией сил, действующих на спиновую подсистему. Отметим, что поведение моды  $f_{\text{ex}}$  в работе [16] было лишь рассчитано, но не наблюдалось экспериментально. Теоретический анализ этих мод, основанный на предположении о наличии ферримагнитной спиральной спиновой структуры, дан в работах [15–17]. В этот анализ были включены A–A-, B–B- и анизотропные взаимодействия. В работе [17] отмечаются следующие корреляции между данными ЭСР и результатами изучения намагниченности и нейтронных измерений.

1. Наблюдается резкое изменение наклона зависимости  $f_u(T)$  при  $T = 31$  К, т.е. вблизи температуры появления сверхструктурных рефлексов в нейтронных экспериментах [6,7] и вблизи излома температурной зависимости намагниченности [13].

2. В районе 20 К частота моды  $f_u$  резко возрастает (примерно от 16 до 42 GHz). Температура  $T = 20$  К близка к температуре  $T'_S$ , при которой, согласно [7], ширина спутанных сверхструктурных пиков уменьшается и выходит за рамки инструментального энергетического разрешения. Данный скачок частоты происходит также вблизи температуры, при которой зависимость корреляционной длины  $\xi(T)$  имеет излом [7]. Авторы [17] аномалию при  $T \approx 20$  К связывают с фазовым переходом первого рода. Отметим, что частота обменного магнетона  $f_{\text{ex}}$  стремится к нулевому значению по мере приближения температуры к  $T_C$  снизу.

Таким образом, температурное поведение возбуждений, наблюдаемых на фоне богатого набора магнитных



**Рис. 2.** Дифрактограмма порошка керамики  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  с добавлением в него в качестве внутреннего эталона порошка Ge (над рефлексами указаны их индексы Миллера в рамках кубической элементарной ячейки с  $a = 8.328(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

фазовых превращений хромита кобальта  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , оказывается весьма непростым. Цель настоящей работы состоит в изучении взаимосвязей между магнитными и структурными свойствами  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  путем измерений диэлектрических спектров в субмиллиметровой и инфракрасной (ИК) областях спектра.

## 2. Аттестация образца, детали эксперимента и моделирование спектрального отклика

Образцы  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  были приготовлены по обычной керамической технологии из исходных компонентов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (марки осч) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (чда) при температуре  $1400^\circ\text{C}$ . Они имели вид дисков диаметром  $10 \text{ mm}$  и толщиной  $1\text{--}2 \text{ mm}$ . Выполненный на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 рентгеновский фазовый анализ ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) показал однофазность образцов (рис. 2). Дифрактограмма порошка керамики однозначно индицируется в рамках кубической элементарной ячейки с  $a = 8.328(2) \text{ \AA}$ , пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ , что соответствует литературным данным по фазе  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  [18].

Измерения субмиллиметровых и ИК-спектров были выполнены при температурах от комнатной до  $5 \text{ K}$  с использованием двух спектрометров. В области частот  $1\text{--}200 \text{ THz}$  использовался инфракрасный Фурье-спектрометр Bruker IFS-113v, а на более низких частотах — терагерцевый спектрометр на основе ламп обратной волны (ЛОВ), детально описанный в работе [19]. Измеренные на двух спектрометрах спектры объединялись в широкополосные панорамы, которые и анализировались с целью получения информации о диэлектрических свойствах соединения. Дисперсионный анализ выполняется в несколько этапов. На первом этапе определялись осцилляторные параметры четырех (фактор-групповой анализ описан далее) фоновых мод,

„разрешенных“ кубической симметрией кристаллической решетки  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  для процессов ИК-поглощения первого порядка. При этом использовались модель аддитивных осцилляторов и модель связанных осцилляторов. Соответствующие выражения для комплексной диэлектрической проницаемости имеют следующий вид. Для аддитивных осцилляторов

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\epsilon_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $\Delta\epsilon_j$  — диэлектрический вклад в статическую диэлектрическую проницаемость,  $\nu_j$  — собственная частота,  $\gamma_j$  — затухание  $j$ -го осциллятора. Линии поглощения магнитного происхождения обрабатывались также с применением выражения (1), но с заменой в нем диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  на магнитную проницаемость  $\mu$ . Для связанных осцилляторов комплексная диэлектрическая проницаемость записывается как [20]

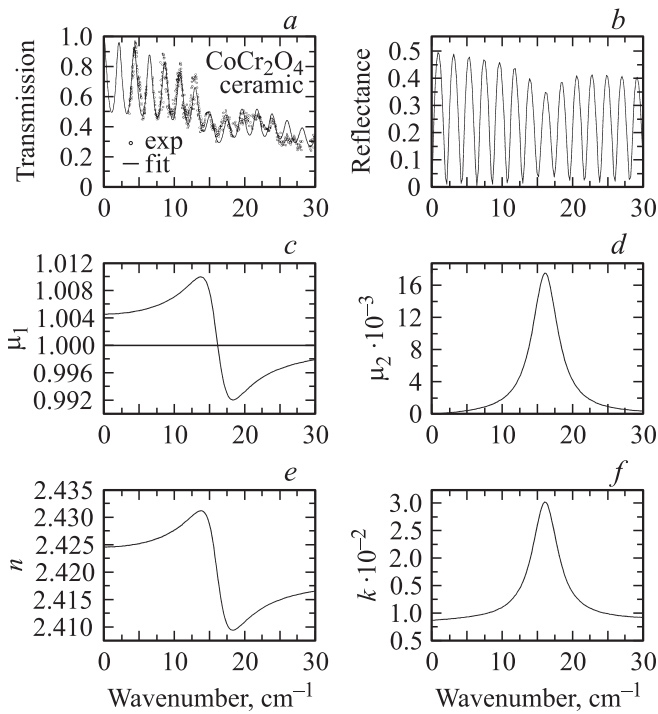
$$\epsilon(\nu) = \frac{s_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + s_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{s_1 s_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2}, \quad (2)$$

где  $j = 1, 2$ ;  $s_j = \Delta\epsilon_j \nu_j^2$  — сила  $j$ -го осциллятора с собственной частотой  $\nu$ ;  $\alpha$  и  $\delta$  — действительная и мнимая константы связи соответственно.

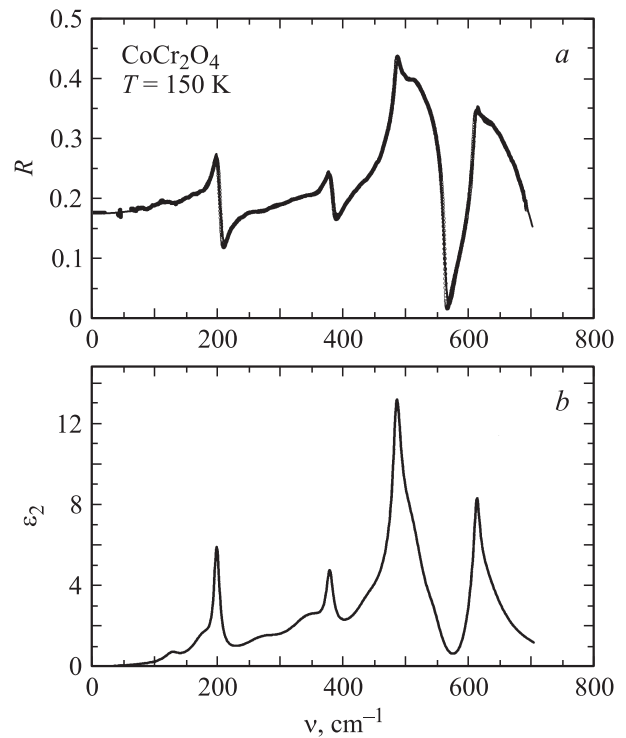
Примеры спектров, полученных для образца  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  с толщиной  $d = 0.96 \text{ mm}$ , представлены на рис. 3—5. Здесь точками показаны экспериментальные данные, а линиями — результаты обработки по методу наименьших квадратов с применением выражений (1) и (2), а также стандартных френелевских формул для коэффициентов отражения и пропускания слоистых сред.

Спектры пропускания плоскопараллельного образца  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  в наиболее низкочастотном субмиллиметровом диапазоне содержат характерные осцилляции (рис. 3, а), возникающие благодаря интерференции излучения при его многократном отражении от плоских граней образца (эффект Фабри–Перо). Математическая итерационная обработка осциллирующих спектров пропускания заканчивалась после достижения минимальной разницы между теоретической и экспериментальной интерферограммами (рис. 3, а, линия). После этого рассчитывался спектр отражения (рис. 3, б) для данной области частот, а также магнитные, диэлектрические и оптические характеристики материала (спектры комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей и коэффициента преломления). На рис. 3 представлены примеры конечных результатов такой процедуры в виде соответствующих спектров.

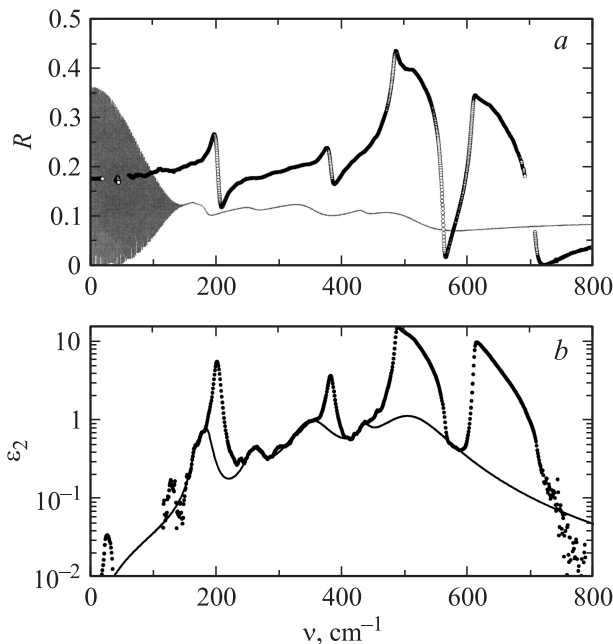
На следующем этапе анализа экспериментальных данных проводилась обработка спектров отражения излучения от полированной грани образца по методу наименьших квадратов. В качестве примеров на рис. 4 и 5 приводятся спектры отражения  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , измеренные при



**Рис. 3.** Спектр пропускания (точки) керамики  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  в субмиллиметровой области частот и его подгонка (линия) при температуре  $T = 5 \text{ K}$  (a); рассчитанный спектр отражения (b); действительная (c) и мнимая (d) части спектра комплексной магнитной проницаемости  $\mu^*(\nu)$ ; действительная (e) и мнимая (f) части спектра комплексного показателя преломления  $n^*(\nu)$ .



**Рис. 5.** a) Нормализованный спектр отражения (точки) и его подгонка (линия) при температуре  $T = 150 \text{ K}$  в керамике  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . b) Спектр мнимой части диэлектрической проницаемости, полученный в результате дисперсионного анализа.



**Рис. 4.** Демонстрация структурированного фона в спектрах отражения (a) и мнимой части диэлектрической проницаемости (b) керамики  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ .

температуре  $T = 150 \text{ K}$ . Анализ спектров отражения с использованием соотношений Крамерса–Кронига показал (рис. 4) присутствие четырех фоновых резонансов, располагающихся на фоне сложного структурированного „постамент“ (линии на рис. 4). Этот „постамент“ был смоделирован также с помощью выражения (1) и (2) и при анализе считался не зависящим от температуры. После добавления в процедуру подгонки четырех основных полярных фононов было получено хорошее соответствие измеренных и подогнанных спектров (точки и линия на рис. 5, a). При обработке ИК-спектров в качестве низкочастотной „привязки“ были использованы значения коэффициента отражения, рассчитанные по данным спектров субмиллиметрового пропускания описанным выше способом.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Природа фоновых полос поглощения в  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Хромит кобальта принадлежит к структурному типу нормальной шпинели с распределением атомов в рамках кубической пространственной группы  $Fd\bar{3}m$  ( $Z = 8$ ). В этой структуре кислородная подрешетка плотно упакована в fcc-элементарной ячейке (рис. 1, a). В тетраэдрических узлах располагаются катионы  $\text{Co}^{2+}$ , а ионы  $\text{Cr}^{3+}$  заполняют ок-

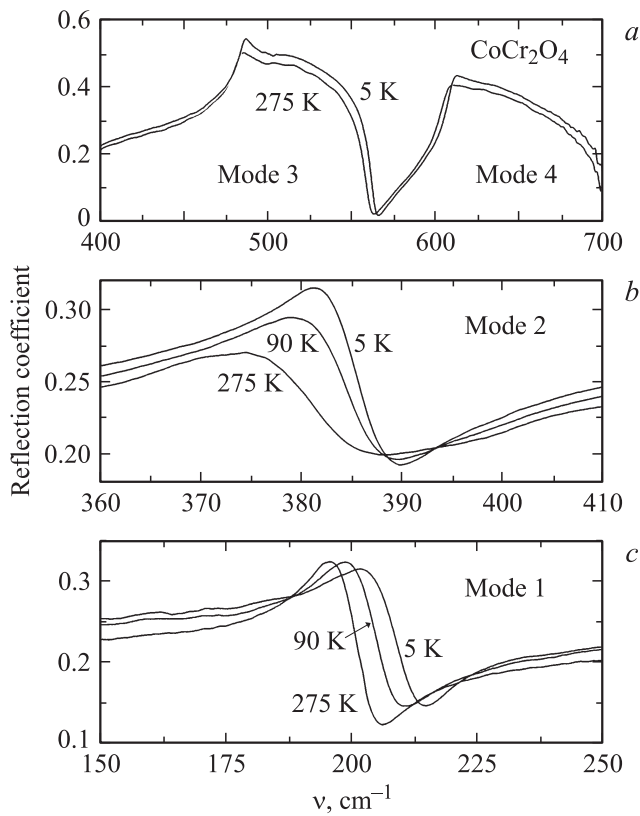


Рис. 6. Температурная эволюция четырех фоновых резонансов в керамике CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

тетраэдрически координированные позиции. Хотя кубическую элементарную ячейку заполняют 56 атомов ( $Z = 8$  — число формульных единиц), реально фактор-групповой анализ для распределения нормальных фоновых мод по типам симметрии должен быть проведен в примитивной ромбоэдрической ячейке, объем которой в 4 раза меньше (14 атомов). Как результат 42 колебательные степени свободы в центре зоны Бриллюэна ( $\Gamma$ -точка) распределены по типам симметрии следующим образом:  $\Gamma = 5F_{1u} + (A_{1g} + E_g + 3F_{2g}) + (2A_{2u} + 2E_u + F_{1g} + 2F_{2u})$ .

Моды типа  $A$  невырожденные, моды типа  $E$  соответствуют дважды вырожденным колебаниям, а моды типа  $F$  — трижды вырожденным колебаниям. Одна из пяти мод  $F_{1u}$  соответствует акустическим колебаниям, а оставшиеся моды  $4F_{1u}$  — полярным оптическим фоновым модам решетке, которые должны, согласно правилам отбора, наблюдаться в ИК-спектрах электродинамического отклика первого порядка. Пять мод ( $A_{1g}, E_g, 3F_{2g}$ ) активны в спектрах комбинационного рассеяния, оставшиеся семь мод ( $2A_{2u}, 2E_u, F_{1g}, 2E_{2u}$ ) неактивны в процессах поглощения и рассеяния света (silent modes).

На рис. 6 приведены ИК-спектры отражения CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, содержащие четыре хорошо выделенных резонанса. Профили двух высокочастотных интенсивных широких резонансов (моды 3 и 4, рис. 6, а) мало меняются с темпе-

ратурой, но их форма сильно искажена по сравнению с простыми лоренцианами. Отметим, что тетраэдры CoO<sub>4</sub> и октаэдры CrO<sub>6</sub> должны быть связаны как структурно (общие вершины на рис.1, а), так и динамически (симметрия всех мод одинакова —  $F_{1u}$ ; кроме того, полосы остаточных лучей в спектре отражения, по крайней мере в области частот 400–700 см<sup>-1</sup>, могут быть описаны только в рамках модели связанных лоренцианов (2), но не двумя аддитивными осцилляторами модели (1), см. рис. 6, а).

Строго говоря, применяемое в большинстве работ отнесение четырех ИК-активных полос в спектрах кубических шпинелей к колебаниям тетраэдрических CoO<sub>4</sub> или октаэдрических CrO<sub>6</sub> структурных групп не совсем правомерно без *ab initio* микроскопических расчетов динамики кристаллической решетки. Для CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> такие расчеты не проводились, поэтому для качественной интерпретации полученных нами спектров мы воспользуемся результатами систематических исследований аналогичных кубических нормальных шпинелей [21–25].

В работе [25] было показано, что частотное положение полос 3 и 4 в нормальных шпинелях почти не зависит от природы двухвалентного катиона. В то же время собственные частоты полос зависят от того, каким трехвалентным ионом заполнены октаэдрические позиции шпинельной структуры. Поэтому естественно считать, что поведение мод 3 и 4 определяется главным образом характером и силой связей Cr–O. Влияние динамики тетраэдров на эти моды незначительно. В работе [25] отмечается, что ширина высокочастотных полос поглощения существенно зависит от природы трехвалентного катиона, а для конкретного соединения — также и от условий синтеза образца. Кроме того, согласно [25], полосы 3 и 4 сильно асимметричны, и их асимметрия также зависит как от условий синтеза, так и от технологии получения образца (по-разному приготовленная керамика, монокристалл) [25]. Как видно из рис. 4–6, в нашем образце хромита кобальта такая асимметрия полос 3 и 4 также присутствует. Можно предположить, что асимметричная форма данных полос поглощения обусловлена гранулярностью образца. Действительно, поскольку кристаллиты в керамике ориентированы хаотически, излучение будет падать на их грани под разными углами, что обеспечивает условия для возбуждения „наклонных“ мод (частоты „наклонных“ мод непрерывно меняются при изменении их векторов распространения по отношению к кристаллографическим осям, и они имеют смешанный LO–TO-тип). Отметим также, что для шпинелей характерна некоторая степень беспорядка в заполнении окта- и тетрапоров. Все это должно приводить к нарушению правил отбора по импульсу, так что в целом наблюдаемый вид спектрального отклика, скорее всего, отражает однофононную плотность состояний от всей зоны Бриллюэна.

Положение и спектральная форма двух низкочастотных резонансов существенно меняются по мере понижения температуры (рис. 6, b и c). Эти резонансы

можно отнести к деформационным колебаниям тетраэдрических и октаэдрических комплексов структуры шпинели [21–25]. Смещения ионов в моде 2 (рис. 6, *b*) соответствуют сложным колебаниям, включающим совокупные движения атомов как тетраэдрических, так и октаэдрических комплексов структуры. Как отмечалось в [25], частота колебаний в этой моде зависит от природы трехвалентного катиона (его массы и ионного радиуса), а также, хотя и в меньшей степени, от массы двухвалентного катиона. Поэтому применительно к  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  можно считать, что в комплексной динамике моды 2 участвуют оба типа катионов структуры ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ) и кислород. Наконец, динамическое поведение моды 1 в основном определяется характером смещений в тетраэдре  $\text{CoO}_4$ . Понятно, что приведенная интерпретация является условной и должна быть проверена микроскопическими расчетами из первых принципов. Здесь лишь отметим работу [21], в которой были рассчитаны (в модели жестких ионов) межатомные силовые постоянные и значения частот для мод для  $\Gamma$ -точки зоны Бриллюэна. Вычисленные частоты полярных мод хорошо согласуются с данными нашего эксперимента, а значения силовых констант для связей  $\text{Co}-\text{O}$  и  $\text{Cr}-\text{O}$  (см. табл. I в [21]) подтверждают правильность приведенной выше качественной идентификации полос.

3.2. Температурные зависимости осцилляционных параметров фононов. На рис. 7 представлены температурные зависимости собственных частот  $\nu_j(T)$ , затуханий  $\gamma_j(T)$  и диэлектрических вкладов  $\Delta\epsilon_j(T)$  для двух низкочастотных фононных мод  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , полученные на основании обработки спектров отражения с помощью выражений (1) и (2). Аналогичные данные для двух более высокочастотных мод не приводятся ввиду их слабой температурной зависимости (рис. 6, *a*). Как видно, собственные частоты обеих мод повышаются по мере охлаждения образца, что естественно для динамики кристаллической решетки ангармоничного кристалла, но в точках магнитных переходов наблюдаются заметные аномалии. Еще резче аномальное поведение демонстрируют зависимости  $\gamma_j(T)$  и  $\Delta\epsilon_j(T)$ . Отметим, что в работе [26] при  $T_S \approx 26$  К и  $T_{\text{lock-in}} \approx 14$  К такие аномалии зарегистрированы не были. Вероятно, сверхобменные магнитные взаимодействия ( $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ ) оказывают влияние на фононную моду 1, которая, как обсуждалось выше, главным образом описывает деформацию связей  $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$  в тетраэдре  $\text{CoO}_4$ . Обратим также внимание на значительное (примерно на 25%) увеличение параметра затухания  $\gamma_1(T)$  моды 1 при температуре ниже  $T_S \approx 26$  К. Такое увеличение  $\gamma_1$  может быть связано либо с существенным изменением механизмов фононного распада моды при этом магнитном фазовом переходе, либо с расщеплением вырожденной моды 1 (симметрия  $F_{1u}$ ) на две или три компоненты с более низкой симметрией. По нашему мнению, последняя причина более вероятна.

Важно отметить, что при температурах ниже  $T_S \approx 26$  К в  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  возникает спонтанное сегнетоэлек-

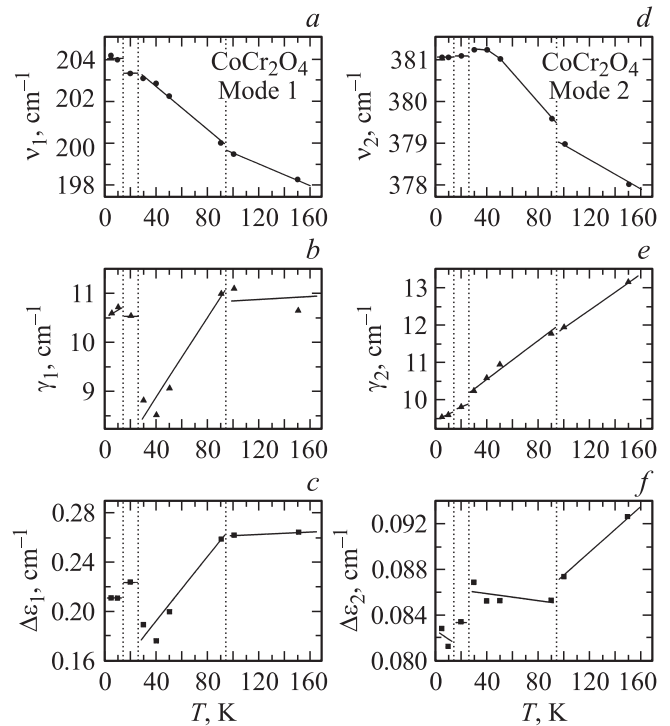


Рис. 7. Температурные зависимости осцилляционных параметров для двух низкочастотных фононных мод поляризации в  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ : собственной частоты  $\nu_j(T)$  (*a, d*), затухания  $\gamma_j(T)$  (*b, e*) и диэлектрического вклада  $\Delta\epsilon_j(T)$  (*c, f*) для моды 1 (*a-c*) и моды 2 (*d-f*) соответственно. Вертикальные пунктирные линии соответствуют точкам магнитных фазовых переходов.

тричество [2], наличие которого несовместимо с центросимметричной структурой кристаллической решетки  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Можно предположить, что структурные искажения решетки, которые должны приводить к появлению в образце спонтанной электрической поляризации, столь малы, что снятие вырождения моды 1 в нашем эксперименте не фиксируется из-за керамической природы образца (делающей невозможными поляризационные измерения). Для внесения ясности в этом вопросе требуется проведение прецизионных измерений спектров на монокристалле.

Отметим также, что волновой вектор  $\mathbf{q} = (qq0)$  ( $q \approx 0.63$ ), описывающий несоразмерную магнитную модуляцию, скачком меняет свое положение при  $T_{\text{lock-in}} \approx 14$  К, при этом возникающая ниже  $T_{\text{lock-in}}$  магнитная структура может быть описана как длиннопериодическая с соразмерным  $\mathbf{q} = (2/3, 2/3, 0)$  [3,4,9,10]. Точечная симметрия векторов  $[qq0]$  в обратной решетке кубической шпинели —  $C_{2v}$ . Очевидно, что и реализующаяся при  $T < T_{\text{lock-in}}$  длиннопериодическая соразмерная структура должна быть полярной и не может иметь более высокий класс симметрии, чем полярный орторомбический; возникающая при этом сегнетоэлектрическая поляризация является несобственной.

3.3. Оптические магноны в  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . На рис 3, *a* показан спектр пропускания (точки) образ-

ца  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , измеренный в субмиллиметровой области при температуре  $T = 5\text{ К}$ . В спектре виден минимум в районе  $16\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующий о наличии линии поглощения. Природа данной линии связана с

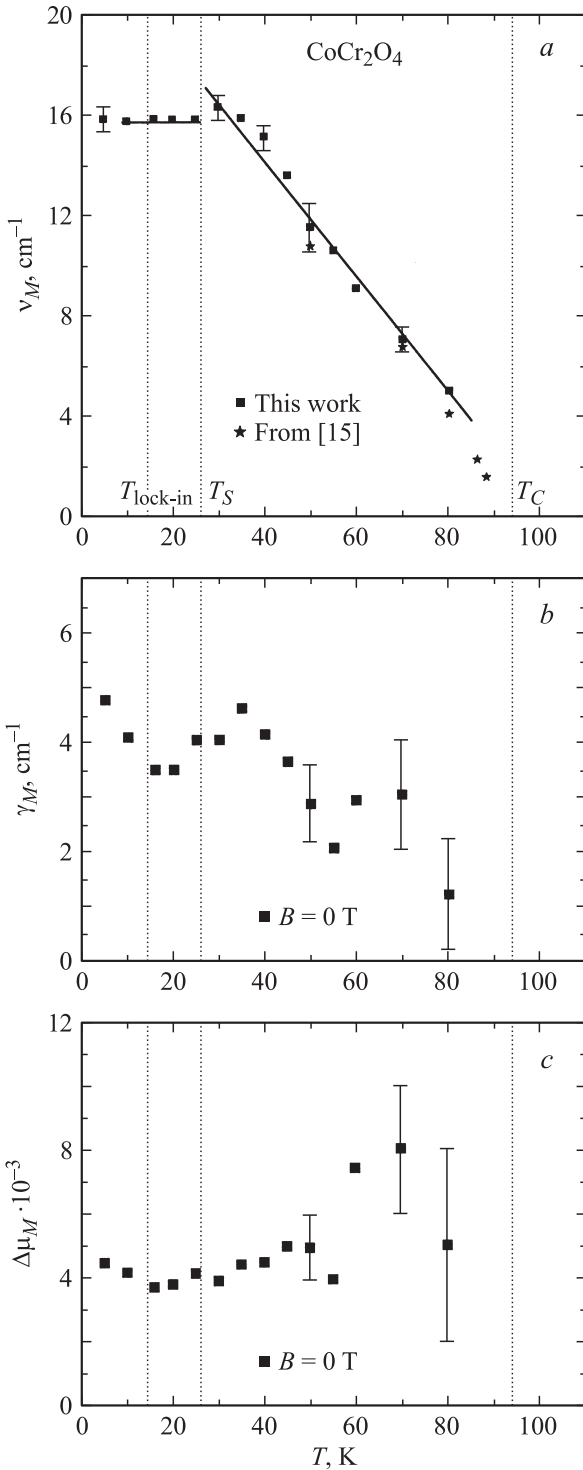
магнитной подсистемой  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , на это указывает ее чувствительность к внешнему магнитному полю (соответствующие результаты будут представлены в отдельной публикации). На рис. 3 показаны рассчитанные спектры действительной (c) и мнимой (d) частей комплексной магнитной проницаемости  $\mu^*(\nu) = \mu_1 + i\mu_2$ , действительной (e) и мнимой (f) частей комплексного показателя преломления  $n^*(\nu) = n + ik$ , а также спектр отражения (b). Температурные зависимости параметров магнитной линии поглощения представлены на рис. 8. Видно, что линия возникает ниже температуры ферромагнитного фазового перехода, происходящего при  $T_C \approx 94\text{ К}$ . Обращает на себя внимание почти линейная температурная зависимость ее собственной частоты  $\nu_M(T)$  (рис. 8, a) вплоть до температуры  $T_S \approx 26\text{ К}$ , при которой наблюдается скачок (излом) зависимости  $\nu_M(T)$ ; при дальнейшем понижении температуры (до  $5\text{ К}$ ) значение  $\nu_M(T)$  становится практически не зависящим от температуры и равным  $\nu_M = 16\text{ см}^{-1}$ . Параметр затухания  $\gamma_M(T)$  линии (рис. 8, b) в пределах экспериментальной погрешности практически не зависит от температуры, как и магнитный вклад  $\Delta\mu_M$  (рис. 8, c). Похожее поведение наблюдается и во внешних магнитных полях. При этом резонансная частота моды  $\nu_M(B)$  линейно растет с увеличением напряженности поля.

Обсудим возможную природу зарегистрированного магнитного возбуждения. Элементарные возбуждения магнитоупорядоченной системы представляют собой спиновые волны — магноны. При рассмотрении оптически активных магнонов следует учитывать лишь возбуждения с малыми волновыми векторами  $\mathbf{k}$ , т.е. возбуждения вблизи центра зоны Бриллюэна ( $\mathbf{k} \approx 0$ ), представляющие собой ферро-, антиферро- или ферри-магнитные резонансные моды. Механизм возникновения оптических активных магнонов в ферримагнетике, каковым является  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , заключается в следующем.

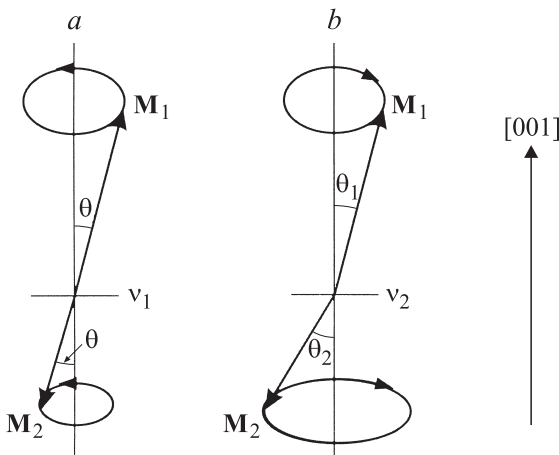
Ферримагнетизм возникает в упорядоченных магнитных системах с двумя или большим количеством подрешеток с антипараллельными и нескомпенсированными магнитными моментами. Неполная компенсация может возникать либо из-за разного числа идентичных ионов на каждой подрешетке, либо когда подрешетки скомпанованы из ионов разного типа, как это имеет место в случае с подрешетками  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Cr}^{13+}$  и  $\text{Cr}^{23+}$  в хромите кобальта. Согласно работам [27–30], уравнения движения для двухподрешеточного ферримагнетика во внешнем поле  $\mathbf{H}_0$  могут быть записаны как

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}_1}{dt} &= \gamma_1 \{ \mathbf{M}_1 \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{1A} - \lambda\mathbf{M}_2) \}, \\ \frac{d\mathbf{M}_2}{dt} &= \gamma_2 \{ \mathbf{M}_2 \times (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{2A} - \lambda\mathbf{M}_1) \}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь индексы 1 и 2 нумеруют две подрешетки,  $\mathbf{H}_{iA}$  — поле анизотропии, наведенное подрешеткой  $i$ . Поле анизотропии возникает вследствие магнитных диполь-дипольных взаимодействий, анизотропных обменных



**Рис. 8.** Температурные зависимости осцилляторных параметров (собственной частоты  $\nu_M(T)$  (a), затухания  $\gamma_M(T)$  (b) и вклада  $\Delta\mu_M(T)$  (c)) обменной спиновой моды при  $\mathbf{B} = 0$  в керамике  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Вертикальные пунктирные линии соответствуют точкам магнитных фазовых переходов.



**Рис. 9.** Эскиз резонансных мод ферритмагнетика, далекого от точки компенсации. *a* — низкочастотная мода, *b* — высокочастотная обменная резонансная мода.

взаимодействий и одноионной анизотропии, индуцированной кристаллическими полями, спин-орбитальных взаимодействий и т.д. Величина  $\lambda$  (в простейшем случае изотропная) отвечает за взаимодействие подрешеток преимущественно обменное. Ферритмагнитный резонанс во внешнем переменном поле происходит на частотах, которые можно найти из решений секулярного уравнения

$$\left(\frac{\nu}{\gamma_1} + \mathbf{H}_{1A} + \lambda \mathbf{M}_2 + \mathbf{H}_0\right) \left(\frac{\nu}{\gamma_2} - \mathbf{H}_{2A} - \lambda \mathbf{M}_1 + \mathbf{H}_0\right) + \lambda^2 \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2 = 0. \quad (4)$$

Если ферритмагнетик далек от режима компенсации, то  $|\lambda(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)| \gg H_0, H_{1A}, H_{2A}$ . Это приводит к двум хорошо определенным резонансным частотам

$$\begin{aligned} \nu_1 &= -\gamma_{\text{eff}}(H_0 + H_{\text{effA}}), \\ \nu_2 &= \lambda(\gamma_2 M_1 - \gamma_1 M_2) + \left(\frac{\gamma_2^2 M_1 - \gamma_1^2 M_2}{\gamma_2 M_1 - \gamma_1 M_2}\right) - \left(\frac{\gamma_2^2 M_1 H_{2A} + \gamma_1^2 M_2 H_{1A}}{\gamma_2 M_1 - \gamma_1 M_2}\right), \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\gamma_{\text{eff}} = \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1/\gamma_1 - M_2/\gamma_2}\right), \quad (6)$$

$$H_{\text{effA}} = \left(\frac{H_{1A} M_1 + H_{2A} M_2}{M_1 - M_2}\right). \quad (7)$$

Рис. 9 иллюстрирует природу обсуждаемых резонансов.

Мода  $\nu_1$  — обычный ферритмагнитный резонанс, соответствующий ситуации, когда антипараллельные магнитные моменты двух подрешеток прецессируют вокруг внешнего магнитного поля. Результатом такой прецессии будет прецессия результирующей намагниченности  $\mathbf{M}$  вокруг направления поля, как и в случае ферромагнетика. Низкочастотная мода  $\nu_1$  обычно наблюдается

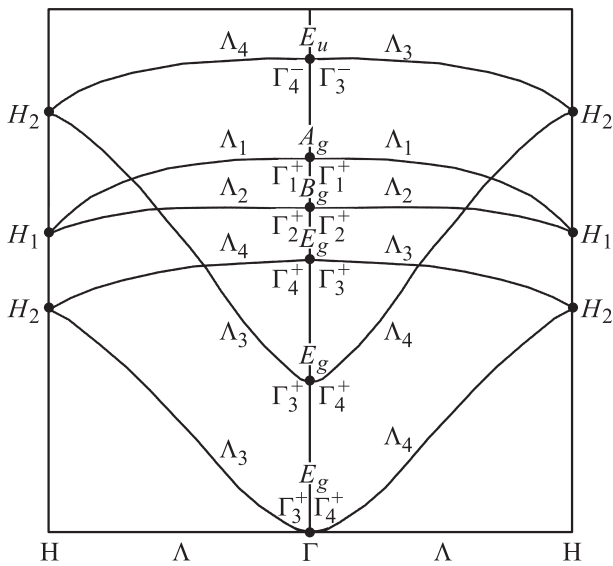
в микроволновой области, в то время как мода  $\nu_2$  имеет более высокую частоту и может наблюдаться и в ИК-диапазоне. У моды  $\nu_2$  моменты двух подрешеток не коллинеарны. Такой „обменный резонанс“ впервые обсуждался в работе [27]. Отметим, что частоты обеих мод  $\nu_1$  и  $\nu_2$  линейно зависят от напряженности внешнего поля  $H_0$  (см. (5)).

Для структуры шпинели спектр спиновых волн вычислялся в работах [27,31–36]. Предполагалось, что упорядоченная структура состоит из шести взаимопропендикулярных гранецентрированных кубических решеток, две из которых образованы позициями *A* и четыре позициями *B*. В результате магнитный спектр состоял из шести ветвей. Учет лишь ближайших обменных интегралов *AA*, *BB* и *AB* позволил решить секулярное уравнение для частот и определить закон дисперсии для длинноволновых мод. В работе [34] с использованием приближения спиновой группы была проведена симметричная классификация магнитных ветвей в магнетите вдоль нескольких направлений в зоне Бриллюэна. Спиновая группа  $G_s$  простого гамильтониана Гайзенберга (в котором игнорируется наличие тетраэдрического поля на *A*-позиции) есть прямое произведение пространственной части (с симметрией  $Fd\bar{3}m$ ) и спиновой части, соответствующей всем возможным вращениям спинов вокруг оси *Z* (легкая ось с симметрией  $C_\infty$ ). В точке  $\Gamma$  группа волнового вектора совпадает с  $G_s$ , и ее неприводимые представления обозначаются следующим образом. Если через  $\Gamma_i$  (следуя [37]) обозначить неприводимое представление группы  $O_h$  (точная группа для  $\Gamma$ -точки), то приводимые представления спиновой группы  $G_s$ , соответствующие точке  $\Gamma$ , могут быть обозначены символами  $\Gamma_i(m_s)$  ( $m_s = 0, \pm 1/2, \pm 1, \dots$ ). Для обозначения спиновых мод необходимо рассмотреть только представления с  $m_s = \pm 1$  [34]. Отметим, что операции пространственной части группы  $G_s$  действуют только на позиции спинов, т.е. соответствуют перестановкам подрешеток. Для спиновых волн шпинельной структуры вблизи нулевых волновых векторов ( $\mathbf{k} \approx 0$ ) получаем следующий набор магнитных мод:

$$2\Gamma_1^+ \oplus 2\Gamma_2^+ \oplus 3\Gamma_3^+ \oplus 3\Gamma_4^+ \oplus \Gamma_3^- \oplus \Gamma_4^-. \quad (8)$$

Отсюда следует, что ИК-активными могут быть только магноты симметрии  $\Gamma_3^-$  и  $\Gamma_4^-$ . Важно, что симметричные векторы, соответствующие  $\Gamma_3^-$  и  $\Gamma_4^-$ , являются также и собственными векторами для этих же мод, поскольку данные представления входят в разложение лишь один раз. Более того, как отмечено в [38], в этих модах прецессирует только один вид спинов: например, собственный вектор для моды  $\Gamma_3^- = 2^{-1/2}(0000000001 - 1)$  показывает, что в прецессии участвуют спины только *A*-позиций (ионов  $Co^{3+}$ ). На рис. 10 показана формальная схема дисперсионных зависимостей для магнот, распространяющихся в направлении  $\pm[001]$ , и дана их классификация согласно (8) наряду с обычной спектроскопической симметричной символикой неприводимых представлений.





**Рис. 10.** Схема дисперсионных зависимостей для магнонов в структуре шпинели, распространяющихся вдоль направления [001]. Симметричная классификация мод дана согласно [34,36]. Приведены также спектроскопические символы для неприводимых представлений точечной группы  $C_{4h}$ , соответствующей центру зоны Бриллюэна тетрагональной магнитной ячейки. Точки зоны Бриллюэна:  $H$  [ $\mathbf{q} = 2\pi/a(001)$ ],  $\Lambda$  [ $\mathbf{q} = 2\pi/a(00\eta)$ ,  $0 < \eta < 1$ ],  $\Gamma$  [ $\mathbf{q} = (000)$ ]. Хотя симметричный анализ спиновых волн выполнен (см. (8)), реально классификацию ветвей можно провести только на основании либо модельных вычислений, либо экспериментального исследования дисперсионных ветвей (например, методом неупругого нейтронного рассеяния). Отметим, что при учете анизотропии самая нижняя ветвь при  $\mathbf{q} = 0$  может иметь нулевую частоту.

В заключение отметим, что, хотя обнаруженная нами магнитная мода и близка по частоте модам ЭСР (рис. 8, а), нельзя однозначно утверждать их идентичность, поскольку симметрия мод ЭСР неизвестна, а частоты оптических магнонов могут быть близки. Можно утверждать, что обнаруженный нами ИК-активный магнон нельзя рассматривать как параметр порядка для ферримагнитного фазового перехода. Соответствующий параметр порядка в ферримагнитной фазе ( $T < T_C$ ) должен преобразоваться по полносимметричному представлению магнитной группы, т.е. по представлению  $\Gamma_1^+$  из (8). Такой магнон активен в рассеянии света и может быть зарегистрирован методами рамановской спектроскопии. Проведение соответствующих экспериментов — весьма насущная потребность.

#### 4. Заключение

Методами субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии и инфракрасной Фурье-спектроскопии в диапазоне частот  $5-7000\text{ cm}^{-1}$  и в интервале температур от 5 до 300 К в нулевом магнитном поле измерены спектры пропускания и отражения керамических образцов хромита ко-

бальта  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и выполнен их дисперсионный анализ с применением лоренцевых моделей дисперсии для линий поглощения света.

Зарегистрирована и впервые исследована при температурах вплоть до гелиевых магнитная мода, исчезающая из спектров выше температуры магнитного фазового перехода при  $T_C = 94\text{ K}$  и классифицированная как „обменная мода“ ферримагнитного резонанса. Определены температурные зависимости параметров моды. Обнаружено, что собственная частота  $\nu_M(T)$  линейно повышается с уменьшением температуры в интервале  $T_S < T < T_C$  и испытывает небольшой скачок в точке фазового перехода  $T \approx 26\text{ K}$ . Установлено, что переход в длиннопериодическую фазу ( $T_{\text{lock-in}} = 14.5\text{ K}$ ) практически не сказывается на температурной зависимости параметров моды. Показано, что с симметричной точки зрения мода не является параметром порядка ферримагнитного фазового перехода и, вероятнее всего, соответствует прецессии спинов в подрешетках кобальта.

На кривых температурных зависимостей параметров фоновых мод — собственных частот, затуханий и диэлектрических вкладов — обнаружены аномалии в точках магнитных фазовых переходов  $T_C = 94\text{ K}$ ,  $T_S \approx 26\text{ K}$ ,  $T_{\text{lock-in}} = 14.5\text{ K}$ , свидетельствующие о значительной связи между фоновой и спиновой подсистемами. Установлено, что при фазовом переходе в мультиферроидное состояние ( $T < T_S$ ) параметр затухания наиболее низкочастотного полярного фонона (мода 1) увеличивается примерно на 25% (от 8.5 до  $10.5\text{ cm}^{-1}$ ). Предполагается, что это может быть обусловлено снятием трехкратного вырождения данной моды за счет понижения кристаллической симметрии до нецентросимметричной.

Авторы благодарят А.В. Пронина за проведение обработки магнитных спектров.

#### Список литературы

- [1] C. Ederer, N.A. Spaldin. *Nature Mater.* **3**, 849 (2004).
- [2] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207 204 (2006).
- [3] Y.J. Choi, J. Okamoto, D.J. Huang, K.S. Chao, H.J. Lin, C.T. Chen, M. van Veenendaal, T.A. Kaplan, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 067 601 (2009).
- [4] L.J. Chang, D.J. Huang, W.-H. Li, S.-W. Cheong, W. Ratcliff, J.W. Lynn. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 456 008 (2009).
- [5] D.D. Lyons, T.A. Kaplan, K. Dwight, N. Menyuk. *Phys. Rev.* **126**, 540 (1962).
- [6] N. Menyuk, K. Dwight, A. Wold. *J. Phys. (Paris)* **25**, 528 (1964).
- [7] K. Tomiyasu, J. Fukunaga, H. Suzuki. *Phys. Rev. B* **70**, 214 434 (2004).
- [8] T.A. Kaplan, N. Menyuk. *Phyl. Mag.* **87**, 3711 (2007); *Corrigandum*: **88**, 279 (2008).
- [9] R.J. Plumier. *J. Appl. Phys.* **39**, 635 (1968).
- [10] S. Funahashi, Y. Morii, H.R. Child. *J. Appl. Phys.* **61**, 4114 (1987).
- [11] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M.A. Hayward, Th. Proffen, R. Seshadri. *Phys. Rev. B* **74**, 024 413 (2006).

- [12] N. Mufti, A.A. Nugrohol, G.R. Blake, T.T.M. Palstra. *J. Phys.: Cond. Matter* **22**, 075902 (2010).
- [13] K. Dwight, N. Menyuk. *J. Appl. Phys.* **40**, 1156 (1969).
- [14] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [15] J.J. Stickler, H.J. Zeiger. *J. Appl. Phys.* **39**, 1021 (1968).
- [16] S. Funahashi, K. Siratori, Y. Tomono. *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 1179 (1970).
- [17] J.J. Stickler. Spin resonance in spiral-spin structure compounds. Doctoral Thesis. Massachusetts Institute of Technology (1968).
- [18] G. Casado, P. Rasines. *Polyhedron* **5**, 787 (1986).
- [19] G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Topics Appl. Phys.* **74**, 51 (1998).
- [20] A.S. Barker, J.J. Hopfield. *Phys. Rev.* **135**, A 1732 (1964).
- [21] A.K. Kushwaha. *Chin. J. Phys.* **47**, 355 (2009).
- [22] H.D. Lutz, B. Muller, H.J. Steiner. *J. Solid. State Chem.* **90**, 54 (1991).
- [23] R.D. Waldron. *Phys. Rev.* **99**, 1727 (1955).
- [24] H.D. Lutz, M. Feher. *Spectrochim. Acta A* **27**, 357 (1971).
- [25] J. Preudhomme, P. Tarte. *Spectrochim. Acta A* **27**, 1817 (1971).
- [26] S. Bordacs, D. Varjas, I. Kezsmarki, G. Mihaly, L. Baldassarre, A. Abouelsayed, C.A. Kuntscher, K. Ohgushi, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077205 (2009).
- [27] J. Kaplan, C. Kittel. *J. Chem. Phys.* **21**, 760 (1953).
- [28] R.K. Wangsness. *Phys. Rev.* **91**, 1085 (1953).
- [29] R.K. Wangsness. *Phys. Rev.* **93**, 68 (1954).
- [30] S. Geshwind, L.R. Walker. *J. Appl. Phys.* **30**, 163S (1959).
- [31] M. Tinkham. *Phys. Rev.* **124**, 311 (1961).
- [32] T.A. Kaplan. *Phys. Rev.* **109**, 782 (1958).
- [33] M.L. Glasser, F.J. Milford. *Phys. Rev.* **130**, 1783 (1963).
- [34] W.F. Brinkman, R.J. Elliott. *Proc. R. Soc. A* **294**, 343 (1966).
- [35] F. Ninio, F. Keffer. *Phys. Rev.* **165**, 735 (1968).
- [36] V.C. Sahni, G. Venkataraman. *Adv. Phys.* **23**, 547 (1974).
- [37] L.P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner. *Phys. Rev.* **50**, 58 (1936).
- [38] R.J. Elliott, M.F. Thorpe. *Proc. Phys. Soc.* **91**, 903 (1967).