# ПЕРЕХОДЫ ВЕРВЕЯ В СПЕКТРАХ РАМАН РАССЕЯНИЯ НАНОПЛЕНОК (Ni-Zn) ФЕРРИТОВ

И.Ф. ЮСИБОВА, Ш.Н. АЛИЕВА, Т.Р. МЕХТИЕВ

Институт Физики НАНА, пр. Г. Джавида 131, AZ-1143, Баку, Азербайджан Shahla-aliyeva22@rambler.ru

Анализ спектров Раман рассеяния тонких пленок  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (x = 0, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75) позволяет предположить, что формируемый в результате электронной делокализации d-электрона Fe<sup>+2</sup> иона на два ближайших Fe<sup>+3</sup> иона анизотропный магнитный полярон малого радиуса, является причиной возникновения второй группы спектральных максимумов. Изменение толщины тонкой пленки вдоль волны зарядовой плотности совместно с орбитальным упорядочением приводит к "выталкиванию" заряда на поверхность пленки и наблюдаемый сильный максимум второй группы Раман спектра соответствует зарядовой щели ~0,11eV между узлами катионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> октаэдрической подрешетки. Полученные результаты согласуется с экспериментальными результатами по малоугловому рассеянию нейтронов, ЭПР исследований, и др.  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ферритов.

Ключевые слова: колебательная спектроскопия; магнитные подрешетки; ферримагнетики; тонкие пленки; s-d -обмен PACS: 41.20Gz;42.72Ai

### введение

Исследования Раман спектров рассеяния нанопорошков Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ферритов (x=0, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 1.0), опубликованные в работе [1], установили в наличие максимумов, связанных с существованием слабой магнитной подрешетки и коррелирующих с изменениями полной спиновой концентрации [2] в различных составах Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Анализ этих исследований базировался на предположении, о существовании в этих ферритах не только подсистемы, связанной с катионами (Fe<sup>2+</sup> и  $Fe^{3+}$ ), а также необходимость учёта влияния s-d-[3], обменного взаимодействия который при учитывает положительном s-d-обмене магнитополяронные состояния, а в случае отрицательного s-d-обмена - не только локализацию электронов проводимости, но И частичное экранирование магнитных моментов атомов в результате ориентации спинов электронов проводимости антипараллельно спинам этих атомов.

Раман спектры нанотолщинных пленок отличаются от объемных образцов, как следствие существования высокой доли атомов на поверхности пленок, а также однодоменного строения, приводящего к суперпарамагнетизму. Заметим, что Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ферриты относятся к Яфел-Киттел-типу следовательно, определенных [4,5]И, при концентрационных замещениях направление магнитных моментов ионов в октаэдрическом окружении перестает быть строго коллинеарным.

Анализ МСМ профилей Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ферритов [2] подтвердил наличие на поверхностяхтонких пленок всех составов магнитных неоднородностей, размер которых зависел от состава, уменьшаясь достигая минимума при x=0.6, и далее вновь увеличиваясь, подобно изменениям концентрации ионов  $Fe^{3+}$ , коррелирующим с зависимостью намагниченности насыщения. В составах с x=0.3÷0.7, в ЭПР спектрах также наблюдались температурные изменения спиновых концентраций в подрешетках, приводящие к спиновой переориентации.

Предположение о существовании магнитных в  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ возбуждений ферритах было высказано в работе [6] при изучении малоуглового рассеяния нейтронов при низких температурах в составах с x = 0.60, 0.68, 0.75. Наблюдалась высоко полевая восприимчивость, характерная для неколлинеарной магнитной структуры, И возникновение интенсивного малоуглового рассеяния во всём температурном интервале ниже температуры Кюри, причем дисперсионные кривые спиновых волн, вследствии значительной плотности состояний магнитных возбуждений, имели энергетическую щель порядка 0,15meV. Наличие слабой магнитной составляющей было установлено в мессбауэрских  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4[7].$ исследованиях

В настоящей публикации представлены результаты экспериментальных исследований Раман спектров нанотонких пленок Ni <sub>1-х</sub> Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> разных составов.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Тонкие пленки  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , где  $\mathbf{x} =$ 0.0;0.25;0.4;0.5;0.6;0.75;1.0 получались путем напыления с разных вольфрамовых нагревателей исходных компонентов NiO, ZnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подогретую до температуры 300°С сапфировую пластинку диаметром 12мм [8]. Полученную пленку отжигали при температуре 850 °С в течение двух часов. Толщина всех полученных пленок составляла приблизительно 40 нм. Качество пленок контролировались по рентгеновским дифрактограммам, на конфокальном атомном силовом микроскопе и оптическим методом. Было показано, что искажения решетки, возникающие вследствие отклонения от стехиометрии, мало влияют на Раман спектры.

Детальное исследование X-гау методом процессов образования пленок  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ферритов показало, что их формирования, как и в случае технологии [9], проходит три стадии: на первой - образуется  $ZnFe_2O_4$ , при этом остаются в свободном состоянии часть NiO и  $Fe_2O_3$ ; далее начинается

процесс встраивания ионов  $Ni^{2+}$  в решетку  $ZnFe_2O_4$  и образуются пленки с избыточным против стехиометрии содержанием Ni; на третьей стадии окончательно формируется состав пленки. Анализ АСМ профилей Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> тонких пленок (Рис.1) ферритов подтвердил наличие на поверхностях тонких пленок магнитных неоднородностей, размер которых уменьшался при х≤0.6, и увеличивался при 0.6≤х≤1 (Рис.1). Все наблюдаемые изменения хорошо согласуются с изменениями содержания катионов Fe<sup>3+</sup> [1] в состава Ni <sub>1-х</sub> Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> пленок. Пространственная группа симметрии тонких пленок соответствует  $Fd\overline{3}m$ .



*Рис. 1* АСМ профили поверхности: 1. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2. Ni<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 3. Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 4.Ni<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> тонких пленок и гистограммы распределений микронеоднородностей

#### РАМАН-СПЕКТРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ФЕРРИТОВ

Раман-спектры тонких пленок  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ферритов всех составов исследовались в одномодовом режиме на Раман-спектрометре 3D Confocal Laser Microspectroscopy System Nanofinder 30 (TokyoInstruments, Japan) в области спектра от 50сm<sup>-1</sup>до 2000сm<sup>-1</sup> с разрешением 1сm<sup>-1</sup>. Источником возбуждения служил лазер YAGNd ( $\lambda$ =532нм), с возможностью изменения мощности излучения от 0,1mW до 10mW.

Из теории симметрии следует, что в кристаллах с пространственной группой симметрии *FD*3*m* должны наблюдаться 12 Раман-активных мод типа  $(A_{1g}+E_g+3F_{2g})$ . Колебания  $A_{1g}$  зависит только от катионов Fe, Ni и Zn (массы ионов Fe, Ni и Zn намного превышают массу иона кислорода и, следовательно, колебания ионов кислорода относительно тяжелых ионов металлов, практически не влияют на положения тяжелых ионов, при замещении  $Fe^{2+}$  на  $Zn^{2+}$  или  $Ni^{2+}$  в тетраэдрическом и октаэдрическом фрагментах шпинели  $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ будет наблюдаться сдвиг спектральных линий в сторону меньших частот). Принимая во внимание геометрию экспериментов, спектры поляризационного комбинационного рассеяния тонких пленок Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в наших исследованиях соответствовали конфигурациям «ХХ» и «Х<sub>0</sub>Х<sub>0</sub>», где х - поляризация падающего излучения, [100], а х<sub>0</sub> поляризация рассеянного света [110] вдоль направлений куба. Как показано в [10], в нашем случае должны наблюдаться (A<sub>1g</sub> + E<sub>g</sub>) в спектрах Раман рассеяния с поляризацией «ХХ» и (А1g + Eg + 3F<sub>2g</sub>) - с поляризацией «Х<sub>0</sub>Х<sub>0</sub>».

На рисунке 2 представлены Раман спектры тонких пленок  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . Здесь a - x=0; b - bx=0.25; *c* - x=0.4; *d* - x=0.5; *e* - x=0.6; *f* - x=0.6 (другая шкала интенсивности, используемая лпя детализации); g – x=0.75; h – 3: ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 4: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 1 - тонкая пленка; 2 - порошок. Во всех экспериментах излучения лазерного возбуждения мошность постоянной. поддерживалась Эксперименты установили наличие в тонких пленках двух групп спектральных полос. Первая группа, содержащая пики слабой интенсивности, соответствовала колебаниям решетки, интерпретация которых дана ранее в [1]. Спектры Раман рассеяния при увеличении толщины пленки становятся похожими на спектры порошков. Во вторую группу Раман максимумов мы назначили два максимума, аналоги которых в спектрах нанопорошков и массивных образцах, соответствующих составу, очень слабы по интенсивности (см. Рис.2). Заметим, что максимумы второй группы также были видны в спектрах Раман рассеяния NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в поляризации z (xy) z [13], но не дали их интерпретации. Интенсивности максимумов второй группы уменьшаются с увеличением толщины вплоть до экстинция. пленки Кроме того. увеличиваются размеры магнитных неоднородностей. Интенсивность спектральных максимумов второй группы достигает максимума в составе x = 0,6 (Рис. 2е), зависит от толщины тонких пленок и от размера и концентрации неоднородностей на поверхности тонких пленок (Рис. 2 и 3b).

Отметим, что вторая группа максимумов наблюдается в тонких пленках всех изученных композиций Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Как следует из рис.3а, положение основного максимума практически не зависит от мощности возбуждающего лазерного излучения до 8 мВт. На рис.3, б показано сравнение: 1 - интенсивности основной максимума второй группы и 2 - величины «d» неоднородностей (см. Также рис. 2), что указывает на взаимосвязь между этими зависимостями. На рис.3в показана подробная картина влияния изменений «х» на интенсивности (1) и волновых чисел максимумов (2 - проекции 1-кривых плоскость xy) в диапазоне спектров на комбинационного рассеяния (600  $\times$  1000) см<sup>-1</sup> тонких пленок Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Рис.2 Спектры Раман-рассеяния нанотолщинных пленок разных составов Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ферритов. здесь *a* − x=0; *b* − x=0.25; *c* − x=0.4; *d* − x=0.5; *e* − x=0.6; *f* − x=0.6 (разные шкалы интенсивности используются для детализации); *g* − x=0.75; *h* − 3: ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 4: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 1 − тонких пленок; 2 − порошков. Во всех экспериментах мощность излучения лазерного возбуждения поддерживалась постоянной.



*Puc.3* (*a*) Влияние изменения мощности возбуждающего излучения на интенсивность и положение максимума 872 cm<sup>-1</sup> Раман спектра тонкой пленки Ni<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O4; (*b*) сравнение положений максимума (красная линия) и размера "d" неоднородностей (синяя линия); (*c*) влияние изменения "x" на интенсивности (1) и волнового числа максимумов (2проекции 1 линии на плоскость xy) в диапазоне (600 ÷ 1000) cm<sup>-1</sup>

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано на рис.1, спектры Раман рассеяния тонких пленок сильно отличаются от спектров нанопорошков одних и тех же составов Ni 1-х Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Проверка предположения о нагреве пленки Ni 0.4 Zn 0.6 Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> проводилась путем изучения смещения максимума 890 см<sup>-1</sup> при изменении мощности лазера от 1 мВт до 8 мВт (рис.3а).Оценка поверхностной температуры пленки путем вычисления выражения  $T = \frac{F_0 d \sqrt{\pi}}{2K}$ , где  $F_0$  - плотность излучения; d - радиус пучка, равный 0,25 мкм; K коэффициент теплопроводности, показал, что в нашем случае температурными эффектами можно пренебречь [11]. Экспериментальные исследования также показали, что природа спектральных максимумов трудно объяснить с точки зрения хаотически распределенных вакансий и дефектов в структуре тонких пленок. Отметим, что динамика положения И интенсивностей максимумов непосредственно связана с изменениями содержания ионов Zn в исследованных композициях. Ион Zn <sup>+ 2</sup> имеет больший ионный радиус, чем Ni  $^{\rm +2}$  и Fe  $^{\rm +3}.$ образом, очевидно, Таким возникновение структурных искажений. Если максимумы в Раман спектрах являются результатом беспорядка, то можно ожилать увеличения ИХ относительных интенсивностей с увеличением содержания Zn в композициях. Однако все эти максимумы расширены и имеют низкую интенсивность. Таким образом, максимумы в спектре комбинационного рассеяния являются результатом не случайного распределения катионов Fe и Ni в В-подрешетке, а указывают на малую площадь порядка их размера. С другой стороны, интенсивности максимумов аномально различны в тонких пленках разных составов Ni1-<sub>x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Эти максимумы были очень слабыми или отсутствовали в порошках. Это, например, максимальная длина разрешенной линии 872 см<sup>-1</sup> (x = 0,6), интенсивность которой достигает ~ 7.10<sup>3</sup> в пленке Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 2 и 3b).

Отметим, что наличие магнитных микронеоднородностей (рис.1) подтверждает интерпретацию работы авторов [6], в которой сказано, что в неоднородной структуре магнитного феррита из-за повышенной плотности состояний входящие и локализованные вблизи стенок области возникают длинноволновые магнитные возбуждения. Для концентраций х = 0,60, 0,68, 0,75 при низких температурах наблюдается высокополевая восприимчивость неколлинеарной магнитной структуры и интенсивное малоугловое рассеяние в результате неоднородностей с *z*-проекцией магнитных магнитных моментов. Определено наличие энергетической щели в дисперсионной кривой магнитных возбуждений.

Размеры микронеоднородностей, их концентрация и расстояния между ближайшими соседними отличаются для разных составов. Следовательно, в них меняются обменные спиновые колебания, которые экспериментально подтверждены ЭПР исследованиями, представленными в [2], в которых температурная зависимость концентраций спина на разных подрешетках композиций  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  показала наличие перехода Морена [2]. Таким образом, в нашем случае было бы естественно учесть влияние магнитных микронеоднородностей на Раман спектрах.

Известно, что процесс изменения содержания ионов Zn в структуре Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> феррита, представляется в виде  $(Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})[Ni_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4$ , то есть изменение содержания Zn в А-подрешетке приводит к согласованному изменению содержания катионов Fe в А- и В-подрешетках. Естественно, такой процесс сопровождается изменениями зарядовых и спиновых распределений и, следовательно, сверх- и двойных обменных взаимодействий с участием катионов никеля и железа. Рассмотрим кристаллическую структуру  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  на примере ее структурного аналога Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, который состоит из четырех (001) слоев. содержащих кислородные анионы И октаэдрические ионы железа, тетраэдрические ионы узлы подрешетки А расположены на половине расстояния между этими слоями. Узлы R располагаются в строках в направлении (110). В плоскостях (001) строки чередуются, в каждом следующем слое они поворачиваются на ±90° по отношению к нижнему, по винтовой оси. Магнитными ионами в  $Fe_3O_4$  являются  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  с электронными конфигурациями d5 и d6, которые находятся в состоянии с высоким спином, что означает, что 5d-электроны образуют замкнутую подсистему. Спин дополнительного электрона на  $Fe^{2+}$ противоположен другим спинам 5d-электронов. Сильные сверхобменные взаимодействия между Fe<sup>3+</sup> катионами в октаэдрических (B) И тетраэдрических (А) узлах решетки обеспечивается перекрытием 3d-орбиталей Fe с промежуточными кислородными 2р-орбиталями под углом ≈125°. Наиболее важным взаимодействием между ионами железа на октаэдрическом участке является двойное обменное взаимодействие. Это взаимодействие основано на переносе электронов между  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Поскольку спин дополнительного электрона Fe<sup>2+</sup> противоположно направлен к электронам Fe<sup>3+</sup>, перенос электронов возможен только тогда, когда оба иона выровнены ферромагнитно, что увеличивает делокализацию дополнительного электрона, тем самым уменьшая его кинетическую энергию и благоприятствуя ферромагнитному выравниванию.

Хорошо известно, что процессы двойного обмена между катионами никеля и железа (Ni<sup>2+</sup> *⇒*  $Fe^{3+}$ ) более затруднены, чем между катионами железа  $(Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+})$  [14], то наблюдаемые особенности изменения максимумов второй группы с изменением содержания цинка в составах могут быть интерпретированы В рамках результатов исследований резонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей (RIXS) в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [14]. структурного аналога Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, из которых следует, что изменение толщины тонкой пленки вдоль волны зарядовой плотности, то есть в направлении [001], совместно с орбитальным упорядочением должно привести к "выталкиванию" заряда на ~0.11eV. поверхность пленки И энергия

максимуму соответствующая сильному второй группы Раман спектра представляет зарядовую щель между занятыми и свободными узлами ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в октаэдрических узлах. Изменение ширины зарядовой щели, которая в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> равна 0,145 eV, результатом тетрагонального является янтеллеровского искажения октаэдров Fe<sup>2+</sup>O<sub>6</sub> Bподрешетки, снимающего вырождение t<sub>20</sub>-орбиталей при движении от симметрии O<sub>h</sub> до симметрии D<sub>4h</sub>, и приводящего к появлению спин-орбитальных ddэкситонов. Заметим, что в отсутствие спинорбитальной связи эффективное энергетическое расщепление  $\Delta t_{2g}$  между  $d_{xv}$  и  $d_{vz} = d_{zx}$  создается, если четыре связи Fe-O в плоскости ху удлиняются. При электроны распределяются этом, по узлам, состоящими из одного Fe<sup>2+6</sup> и двух узлов Fe<sup>3-6</sup>. Заметим, что шестой d-электрон со спином вниз не локализован на одном ионе Fe<sup>+2</sup>, а частично переходит от своего Fe<sup>+2</sup> донора на два ближайших Fe<sup>+3</sup> иона, играющих роль акцепторов. Как указано в работе [14], в результате такой электронной делокализации и, соответственно, смещений катионов и соседних анионов формируется анизотропный магнитный полярон малого радиуса, который наблюдается в максимумах второй группы спектра Раман рассеяния в тонких пленках Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Детальный анализ Раман спектра в области длин волн от 600 см<sup>-1</sup> до 1000 см<sup>-1</sup> (Рис. 3с) указывает, что в области сильного максимума второй группы во всех составах (х≤0,75) обратной шпинели наблюдаются изменения, в сторону уменьшения длины волны максимума без изменения группы симметрии  $Fd\overline{3}m$ .

Эти результаты согласуются с тримероновым механизмом перехода Вервея<sup>[14]</sup>, который по существу является процессом упорядочения тримеронов. В области температуры перехода Вервея, единичная ячейка удваивается вдоль направления z, а диагонали первой кубической элементарной ячейки становятся гранями низкотемпературной элементарной ячейки, то есть пространственная группа симметрии кристалла меняется<sup>[15]</sup>.

Частота и ширина линии Раман активного фонона при 872 см<sup>-1</sup> на Рис.2 показывают резкое увеличение частоты с сопутствующим резким падением в ширине линии при температуре  $T_B$ . Симметрия этого колебания в кубической фазе равна  $A_{1g}$ , что соответствует синфазным колебаниям ионов кислорода, образующих тетраэдры, окружающие ионы Fe в A позициях. Следуя интерпретациям [15], мы предполагаем, что данный фонон непосредственно связан со структурными изменениями при переходе Вервея.

Известно [16], что преобразование монокристалла магнетита в, например, состав ( $Ni_{0.6}Fe^{2+}_{0.4}$ ) $Fe^{3+}_2O_4$  ведёт к подавлению структурного фазового перехода Вервея ( $T_B\sim119$  К), характерного для магнетита. Заметим, что, если на в нашем случае переход Вервея должен наблюдаться как в инфракрасном, так и в спектрах Раман рассеяния и, как указывается в работе [15], в Раман спектре, например, магнетита можно увидеть по меньшей мере 17 новых фононных мод. Аналогичная ситуация наблюдается в инфракрасных и Раман спектрах тонкой пленки  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  феррита (рис.4).



*Рис 4*. ИК (1) и Раман (2) спектры тонкой пленки Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> феррита

#### вывод

Спектры Раман рассеяния тонких пленок Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> содержат две группы максимумов. Первая группа соответствует хорошо известным колебаниям кристаллической решетки. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что формируемый результате В электронной делокализации d-электрона Fe<sup>+2</sup> иона на два ближайших Fe<sup>+3</sup> иона анизотропный магнитный полярон малого радиуса, является причиной возникновения второй группы спектральных максимумов. Изменение толщины тонкой пленки вдоль волны зарядовой плотности, то есть в направлении [001], совместно с орбитальным упорядочением приводит к "выталкиванию" заряда на поверхность пленки ~0.11eV. и энергия соответствующая сильному максимуму второй группы Раман спектра представляет зарядовую щель между узлами катионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> октаэдрической Наблюдаемое изменение подрешетки. ширины зарядовой щели возникает результате в тетрагонального ян-теллеровского искажения Fe<sup>2+</sup>O<sub>6</sub> В-подрешетки, октаэдров снимающего t<sub>2g</sub>-орбиталей вырождение при движении ОТ симметрии O<sub>h</sub> к симметрии D<sub>4h</sub>. Таким образом,

- [1] S. Aliyeva, S. Babayev, T. Mehdiyev, JRS 2018; 49 (2), 271
- Sh.N. Aliyeva, Y.N. Aliyeva, A.I. Nadjafov, I.S. Hasanov, E.K. Huseynov, T.R. Mehdiyev, PSS (c) 2015; 212, 615
- [3] *K.L. Belov*, Phys.-Usp. 1993; 163, 53.
- [4] *K. Leung, B.J. Evans, A.H. Morrish*, Phys. Rev. B 1973; 8, 29
- [5] W.F. Pong, Y.K. Chang, M.H. Su, H.J. Lin, G.H. Ho, P.K. Tseng, T.M. Uen, G. Meigs, C.T. Chen, J. Phys. B 1995; 208&209, 781.
- [6] U.N. Mikhaylov, V.A. Kazantsev, Phys. Solid State 2010; 52, 894
- [7] V.G. Kostishyn, B.K. Ostafiychuk, V.V. Moklyak, A.V. Nuriev, J. Mater. Electron. Eng. 2013; 4, 22.
- [8] O. Fruchart, P.O. Jubert, M. Eleoui, F. Cheynis, B. Borca, P. David, V. Santonacci, A. Lionard, M. Hasegawa, C. Meyer, J. Phys.: Condens. Matter 2007; 19, 053001-1
- [9] N.N. Scholtz, K.A. Piskarev, Ferrimagnetic materials for radio-frequencies, Publishing House Energy, Moscow, 2013

существование локального связь поля тетрагонального искажения c магнитными возбуждениями в магнетите и, по нашему мнению, в  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ферритах, И таким обоазоме. существование магнитных поляронов В этих материалах определяется ян-теллеровским искажением.

Величина энергетической щели равная 0.109meV, определенная из спектров Раман рассеяния, согласуется по величине с найденной в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов [6], а также с наблюдаемой в ЭПР спектрах  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ферритов [2] разных составов спиновой переориентации, возникновения магнитных неоднородностей и неколлинеарной магнитной структуры, особенности температурной зависимости концентрации и ориентации спинов ионов Fe<sup>3+</sup>, находящихся в скошенных и суперпарамагнитном состояниях.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики-Грант № EIF-BGM-3-BRFTF- 2+/ 2017-15/04/1

- [10] V.G. Ivanov, M.V. Abrashev, M.N. Iliev, M.M. Gospodinov, J. Meen, M.I. Aroyo, Phys. Rev. B 2010; 82, 024104
- [11] J.F. Ready, Effects of high-power laser radiation, New York–London:Academic Press, 1971. 468p.
- [12] Michael Hoppe Magnetic, structural, and electronic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrathin films Schlüsseltechnologien / Key Technologies Band/ Volume 118 ISBN 978-3-95806-122-4
- [13] P.R. Graves, C. Johnston, J. J. Campani, Mat. Res. Bull. 1988; 23, 1651
- [14] H.Y. Huang, Z.Y. Chen, R.-P. Wang, F. M. F. de Groot, W. B. Wu, J. Okamoto, A. Chainani, J.-S. Zhou, H.-T. Jeng, G.Y. Guo, Je-Geun Park, L.H. Tjeng, C.T. Chen, D.J. Huang, Nature Communications 2017; 8, 15929
- [15] L.V. Gasparov, D.B. Tanner, D.B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo, L. Forro, Phys. Rev. B12 2000; 62, 7939
- [16] П.П. Горбик, И.В. Дубровин, Н.В. Абрамов IV Межд. научная конф. НАНСИС «Наноразмерные системы, строение, свойства, технологии», 19-22 ноября 2013 г., Киев, Украина, с.77