

*Посвящается памяти Ф.И. Федорова*

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ ДЕФЕКТНОСТИ ОБРАЗЦОВ ГРАНАТА $Y_3Fe_5O_{12}$ РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ С ИХ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

© 2011 г. И. Д. Ломако

*ГНПО “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению”*

*E-mail: omnitel2010@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.04.2010 г.

Исследованы кинетические, оптические и диэлектрические свойства монокристаллических образцов граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  разной степени структурного совершенства. Установлено, что отношение интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния образцов характеризует концентрацию электронов проводимости в неоднородных магнитных образцах. Выявлена корреляция физических свойств образцов с характером их структурной неоднородности.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Малодфектные кристаллы иттрий железисто-граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  (ИФГ) имеют высокую оптическую прозрачность, большие значения удельного фарадеевского вращения в ИК-диапазоне и обладают превосходными СВЧ-параметрами. Разработка СВЧ и магнитооптических устройств тесно связана с выявлением в реальных кристаллах с помощью единого механизма закономерностей физических свойств, обусловленных процессами роста, внедрением технологических примесей и дефектами структуры. В литературе, несмотря на огромное число работ, связанных с исследованием свойств и нарушений стехиометрии кристаллов со структурой граната, отсутствуют сообщения, где эти вопросы рассматривались бы с учетом кристаллографической ориентации образцов [1, 2].

Известно, что при выращивании кристаллов ИФГ из раствора в расплаве, согласно фазовой диаграмме [3], в структуре обнаруживается незначительный дефицит ионов кислорода. В структуре граната энергетически выгодно образование анионных вакансий с изменением заряда части ионов Fe, размещенных в октаэдрических позициях [4]. Впервые термин “электронные дефекты” употребили Метселар и Хьюбертс [5] для количественной оценки примесного состояния в кристаллах ИФГ. Исследуя процессы проводимости в ИФГ, авторы предположили, что должно происходить образование кислородных вакансий  $V_O$ , причем последние действуют как природные доноры, число которых неизвестно [6].

По мнению Нагаева [7], свободные электроны находятся вблизи дефектов, при этом электроны

проводимости в основном движутся по магнитным катионам, а дырки – по немагнитным анионам.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей формирования оптических, кинетических и диэлектрических свойств магнитоупорядоченных сложных оксидов со структурой граната, а также выявление механизма, объясняющего физические свойства кристаллов.

### **ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Исследуемые образцы ИФГ представляют собой пластинки, вырезанные параллельно кристаллографическим плоскостям (110), (111) и (100) размером  $6 \times 7 \times (1.5–2.6)$  мм. В качестве критерия оптического качества образцов используется коэффициент поглощения  $\alpha$  (для  $\lambda = 1.3$  мкм). Основные характеристики исследованных образцов приведены в таблице. Величина  $\alpha$  рассчитывалась по стандартной формуле с учетом коэффициента отражения и показателя преломления  $n = 2.3$ . В окне прозрачности величина  $\alpha$  определяется неконтролируемым внедрением примесей и структурными несовершенствами образцов (дислокациями, междоузельно-вакансионными комплексами и дефектами нестехиометрии).

Выращивание монокристаллов  $Y_3Fe_5O_{12}$  в идентичных условиях из раствора в расплаве с использованием кристаллообразующих ( $Y_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) и растворителей ( $BaO$ ,  $BaF_2$ ,  $B_2O_3$ ) одного класса чистоты может выявить тенденции изменения физических свойств, обусловленных процессами роста, особенностями внедрения примесей, имеющих разные магнитные и валентные состояния [8–10]. В трех неэквивалентных катионных под решетках кристаллов граната содержатся ионы

## Характеристика исследованных образцов ИФГ

Образец	Ориентация	$\alpha$ , $cm^{-1}$	$k/nk$	Ln (Ba/Y)	Доминирующие примеси	O, мас. %
7	110	0.4	0.0472	-8.375	Mn, Ba	25.45
41	110	1.27	0.0427	-4.71	$V_O$ , Mn, Ba	25.3
32-НО	не ориентирован	7.2	0,0418	-4.125	Ba	24.72
43	110	3,6	0,0447	-7.131		24.35
50"	110	6.91	0.043	-5.75	Ba	24.96
51	110	10.2	0.038	$\leq -9.0$		23.64
52	110	5.15	0.049	-6.72	Sm, V, Ba	24.7
50	110	13.2	0.042	-6.016	Pt, Ba	26.37
40	100	0.8	0.0415	$\leq -9.0$		23.8
3	100	2.3	0.053	-7.94	Sm, V, Ba	25.17
42	111	0.9	0.0439	-4.75	Ba	26.16
44	111	1.07	0.045	-4.195	Ba	25.96
34	111	6.16	0.052	$\leq -9.0$	Sm	23.94
46	111	10	0.036	$\leq -9.0$		24.3

Fe, Mn, Sm, Ba, Pt, V разной валентности и с неодинаковым магнитным состоянием. Это обстоятельство при наличии даже ничтожной концентрации вакансий способствует динамическому упорядочению валентности ионов и упорядочению электропроводности путем перескока электронов.

Внедрение в додекаэдрические позиции двухвалентных ионов (Ba, Ca), имеющих большой ионный радиус, благоприятствует образованию вакансий в катионных узлах других позиций. На каждый примесный атом приходится одна вакансия, которую обозначим  $V_O$  [11].

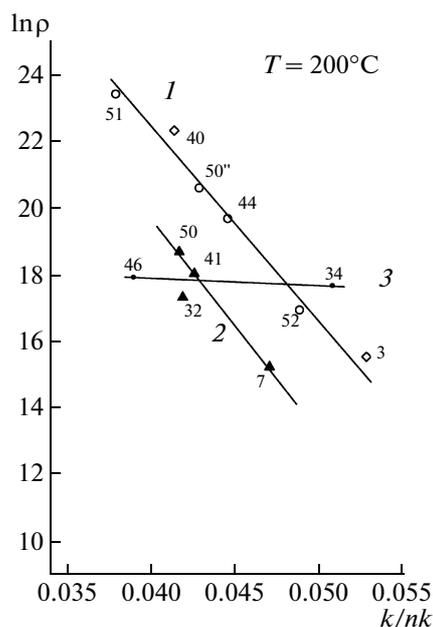
Относительное содержание катионов Mn и весовое отношение основных катионов Y/Fe и кислорода (O) определено нейтронно-активационным анализом на небольших образцах (7–20 мг) произвольной формы [8]. Погрешность определения концентрации кислорода варьируется в пределах 7–10%.

Специально для выявления закономерностей изменения физических свойств в зависимости от состава отобраны образцы ИФГ разной степени совершенства, имеющие значения коэффициента поглощения  $\alpha$  от 0.4 до 17  $cm^{-1}$ . Изучено влияние нарушений стехиометрии на конкурирующий характер взаимодействия примесных ионов (Ba, Mn, Sm) и величину коэффициента поглощения  $\alpha$ . Наибольшая однородность в распределении основных катионов (Y, Fe), а также ионов Ba выявлена в плоскости (110) образцов, что обусловлено небольшой скоростью роста грани (110) и равномерным внедрением малых и больших концентраций ионов Ba. Образцы, содержащие довольно большое количество ионов Ba в додекаэдрической подрешетке, но внедренные сравни-

тельно равномерно по толщине пластины, характеризуются малыми значениями  $\alpha < 1.3 cm^{-1}$ .

Для определения отношения интенсивностей когерентного и некогерентного рентгеновского рассеяния  $k/nk$ , которое, на наш взгляд, характеризует концентрацию электронных дефектов в реальном образце [10], использован метод энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭД РФА). Метод основан на измерении характеристического рентгеновского излучения (РИ), возникающего в образце в результате облучения его РИ от источника возбуждения  $Am^{241}$  [12]. Метод отличается хорошей точностью – погрешность составляет ~0.3%. ЭД РФА имеет широкий диапазон определяемых элементов (от  $K^{19}$  до  $U^{92}$ ).

Именно упругое (когерентное) рассеяние можно рассматривать как рассеяние на атомных остовах (остовные электроны плюс ядро). Поскольку масса атомного остова намного превышает эквивалентную массу рентгеновского фотона, взаимодействие РИ с остовами этих ионов происходит без отдачи последних, упруго. Это означает, что рассеянный фотон будет когерентен с падающим. Исходя из корпускулярных представлений о рентгеновских квантах, все электроны аниона кислорода, за исключением 1s-электронов, и внешние электроны катионов отнесем к условно свободным; РИ они рассеивают некогерентно, так как эквивалентная масса фотона всего в 10 раз меньше массы электрона. Взаимодействие в данном случае будет неупругим, с передачей части энергии от фотона к электрону и поэтому длина волны фотонов увеличивается [13]. Используемая аббревиатура ( $k/nk$ ) обусловлена тем, что с помощью ЭД РФА регистрируются спектры некогерентного ( $nk$ ) и когерентного ( $k$ )



**Рис. 1.** Зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  от параметра  $k/nk$  ( $T = 200^\circ\text{C}$ ): 1 — для образцов с ориентацией (100) и (110); 2 — с ориентацией (110) и не ориентированного; 3 — с ориентацией (111).

рентгеновского рассеяния исследуемого образца. Величины отношений площадей пиков  $nk/k$  являются паспортными данными для каждого образца ИФГ с учетом индивидуального «ансамбля» примесных ионов (Ba, Mn, Sm, Pt и др.) разной валентности, вакансий кислорода и других дефектов структуры. Параметр  $k/nk$  является безразмерной величиной и позволяет количественно идентифицировать концентрацию электронных дефектов по толщине ферромагнитного кристалла [10].

Методом ЭД РФА получена информация о количественном содержании основных и примесных ионов (исключая легкие элементы, например бор) в образцах разной кристаллографической ориентации. Чтобы получить информацию о степени неоднородного распределения дефектов по толщине образца ИФГ, измерения проводились для двух противоположных сторон образца.

Электрические свойства магнитных полупроводников, в частности иттриевых гранатов и манганитов со структурой перовскита в основном определяются механизмом рассеяния носителей заряда (тока). Перенос заряда в кристаллах происходит через дефектные центры. Для уточнения механизма переноса заряда в ИФГ-кристаллах важно знать, какие примеси и в какой концентрации внедрены в конкретном образце, чтобы выяснить, какие носители вносят доминирующий вклад в значения удельного электрического сопротивления  $\rho$  и величины термоЭДС  $\theta$ .

ТермоЭДС измерялась на установке с платиновыми электродами, прижатыми к галлий-индиевым электродам, нанесенным на образец с по-

мощью ультразвукового паяльника. Измерения ЭДС проводились с помощью электрометра. Градиент температур составлял  $5\text{--}15^\circ\text{C}$ , температура фиксировалась хромель-алюмелевыми термопарами. Скорость нагрева составляла  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , а охлаждения — примерно  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Циклы измерений повторялись 4 раза [9].

Методики исследования диэлектрических свойств образцов ИФГ в ИК-диапазоне описаны в [14, 15]. В данной работе будут использованы отношения  $\epsilon_2/\epsilon_1$ , где  $\epsilon_2$  — мнимая, а  $\epsilon_1$  — действительная составляющие диэлектрической проницаемости для  $\lambda = 10$  мкм. Также будет использован параметр диэлектрической анизотропии, который имеет вид  $(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ .

Ранее было выявлено, что наиболее дефектными по степени неоднородного распределения как основных элементов Y и Fe, так и примесных ионов являются кристаллографические направления [111]. Отчасти это объясняется тем, что грани (111) растут со скоростью, превышающей в 2 раза скорость роста грани (110) [16]. Для быстрорастущих граней (111) наблюдается неоднородность по точечным дефектам, которая связана с захватом примесей и конкурирующим характером их взаимодействия (Ba—Mn, Sm—Y, Pt—Fe). Кроме того, перенос заряда в образцах с ориентацией (111) происходит через наиболее искаженные октаэдрические подрешетки, занятые катионами Fe.

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ИФГ

Параметр  $k/nk$  важно знать для объяснения кинетических свойств ИФГ, которые обусловлены как неоднородным распределением низкоразмерных структурных дефектов, так и характером доминирующей примеси в образце. В данном случае параметр  $k/nk$  используется для количественной оценки концентрации электронных дефектов в образцах ИФГ: чем меньше в них примесей и других структурных нарушений, тем меньше величина  $k/nk$ . Значения  $k/nk$  для исследуемых образцов варьируются от 0.036 до 0.053. Используя одинаковое время воздействия РИ (5 мин) на образцы, при анализе их свойств экспериментатор автоматически получает достоверную информацию о концентрации электронов проводимости.

На рис. 1 представлена зависимость от параметра  $k/nk$  величины удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) партии образцов ИФГ. Значения  $\ln \rho$  образцов разной степени оптического и структурного качества приведены для  $T = 200^\circ\text{C}$ . На кривой 1 представлены данные для образцов ИФГ двух ориентаций: (100) и (110). Образцы с плохой прозрачностью 50" и 51 ( $\alpha > 6.9 \text{ см}^{-1}$ ) имеют заметно различающиеся величины  $k/nk$  (0.043 и 0.038 соответственно). Для этих образцов наблюдается физически обоснованный результат: с

уменьшением концентрации электронов проводимости величина  $\rho$  резко возрастает. На кривой 1 также приведены данные для образцов 52 (110) и 3 (100), содержащих в качестве доминирующей примеси ионы Sm. Эти образцы имеют большие значения  $k/nk$  и соответственно малые величины  $\ln \rho$ . На кривой 2 отображены данные для трех образцов с ориентацией (110) и одного неориентированного. Закономерно, что для них с ростом концентрации электронов проводимости величина  $\rho$  заметно уменьшается. Лучший по прозрачности образец 7 имеет минимальное значение  $\rho$ , поскольку для него  $k/nk = 0.0472$ , что обусловлено внедрением ионов Mn. Выявленные закономерности логически и с точки зрения физических принципов вполне обоснованы и не содержат противоречий. На кривой 3 представлены данные для образцов ИФГ с ориентацией (111). Для быстрорастущих граней (111) наблюдается резкая неоднородность по точечным дефектам, которая связана с захватом технологических примесей, конкурирующим характером взаимодействия катионов (Ba—Mn, Sm—Y), стимулируя образование дислокаций. Внедрение в додекаэдрическую подрешетку ионов Ba, имеющих большой ионный радиус и стабильную валентность (+2), стимулирует образование в соседних окта-, тетра- и додекаэдрических позициях четырехвалентных катионов Mn, V, Fe или изменение зарядового состояния анионов кислорода в структуре граната. Ионы Mn, имеющие магнитный момент и проявляющие переменную валентность, так же, как и ионы Sm, внедрены крайне неоднородно как в плоскости, так и по толщине образца 7. Ионы  $Mn^{2+}$  ( $r = 1.10 \text{ \AA}$ ), имеющие меньший ионный радиус по сравнению с ионами  $Ba^{2+}$ , успешно конкурируют с последними за внедрение в додекаэдрические позиции вместо ионов  $Y^{3+}$  [17].

Значения  $\ln (Ba/Y)_{cp}$  в образцах ИФГ изменяются в широком диапазоне, вследствие этого часть ионов Mn, Sm, Fe, O изменяют свою валентность для сохранения электрической нейтральности молекул  $Y_3Fe_5O_{12}$  [6]. Количественная оценка распределения Ba/Y по толщине образца важна как для целей совершенствования и оптимизации технологии выращивания монокристаллов ИФГ, так и выбора монокристаллов для конкретного применения в приборах магнито- и оптоэлектроники [18]. Образцы ИФГ — 41, 42, 44 и 32-НО, характеризующиеся максимальными значениями  $\ln(Ba/Y)$ , имеют хорошую прозрачность, причем для трех первых образцов величина  $\alpha \leq 1.27 \text{ см}^{-1}$  (таблица). Большая концентрация пассивной примеси (ионов Ba) мало влияет на значения  $k/nk$ . Весомый вклад в величину  $k/nk$  вносят магнитоактивные катионы, проявляющие переменную валентность — Mn и Sm, несмотря на их незначительную концентрацию.

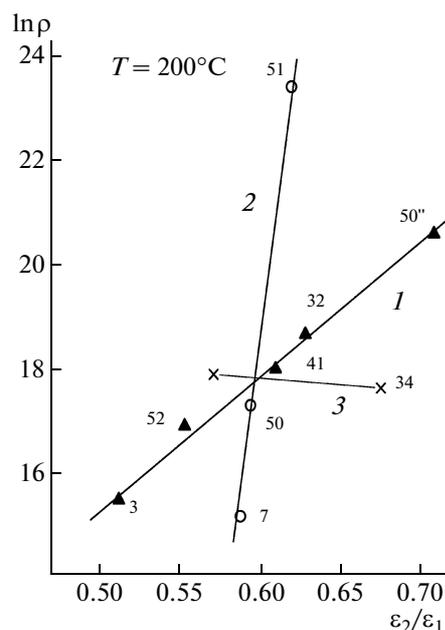


Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  от параметра  $\epsilon_2/\epsilon_1$  ( $T = 200^\circ\text{C}$ ): 1 — для образцов с ориентацией (100), (110) и не ориентированного; 2 — (110); 3 — (111).

Образцы ИФГ с ориентацией (111) имеют минимальные значения  $\ln \rho$  ввиду того, что перенос заряда в них происходит через наиболее дефектные периодические цепочки связей ПЦС-111, которые совпадают с направлением оси легкого намагничивания. В структуре граната ОЛН стимулируют появление дислокаций, вокруг которых появляются объемные заряды, обладающие цилиндрической симметрией [19].

Выявлена корреляционная связь между отношением  $\epsilon_2/\epsilon_1$  и величинами  $\ln \rho$ , приведенными на рис. 2 для  $T = 200^\circ\text{C}$ . Отношение  $\epsilon_2/\epsilon_1$  определяет диэлектрические потери в среде. Данные для трех образцов с ориентацией (110) и одного неориентированного приведены на кривой 1. Хорошо видно, что для этих образцов при изменении аргумента в больших пределах значения  $\ln \rho$  возрастают линейно. На кривой 2 представлены данные для трех других образцов с ориентацией (110). Эти образцы при сравнительно близких значениях  $\epsilon_2/\epsilon_1$  имеют существенно различающиеся величины  $\ln \rho$  (примерно на 7 порядков в масштабе натуральных логарифмов). Для образца 7, имеющего в качестве доминирующей примеси ионы Mn, значение параметра  $k/nk = 0.0472$ , значение  $\rho$  минимально. В образце 51 не выявлено примесей, параметр  $k/nk = 0.038$ , величина  $\rho$  максимальна. Кривая 3 содержит сведения для образцов с ориентацией (111), достаточно дефектных *a priori*. Отметим, что кривые 1, 2 и 3 пересекаются в одной точке, что обусловлено влиянием единого механизма неоднородного распределения низкоразмерных структурных дефектов (приме-

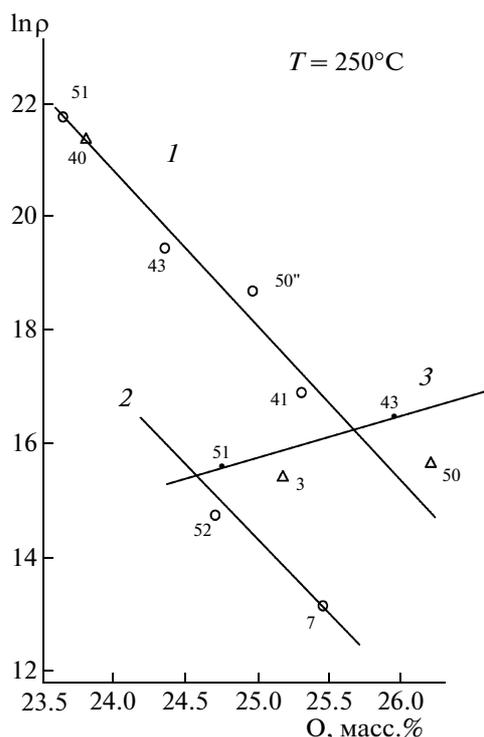


Рис. 3. Зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  от концентрации кислорода (мас. %): 1 – для образцов с ориентацией (110); 2 – (110); 3 – (111) и (100).

сей с разным валентным и магнитным состоянием, вакансий и т.д.) вдоль кристаллографических направлений [110] и [111].

В качестве примера пассивной примеси рассмотрим ионы  $Pt^{4+}$ , которые являются доминирующими в образце 50 (110) (рис. 2, кривая 2). Этот образец имеет плохую прозрачность ( $\alpha = 13.2 \text{ см}^{-1}$ ). Ионы  $Pt^{4+}$ , занимающие тетраэдрические позиции вследствие малого ионного радиуса, являются примесью-донором. Ранее обнаружено, что образец 50 содержит в значительном количестве ионы Ва, но это не мешает ему иметь величину  $\rho$ , сопоставимую с величиной  $\rho$  для образцов 34 (111) и 52 (110), которые характеризуются неплохой прозрачностью ( $\alpha \leq 6.2 \text{ см}^{-1}$ ).

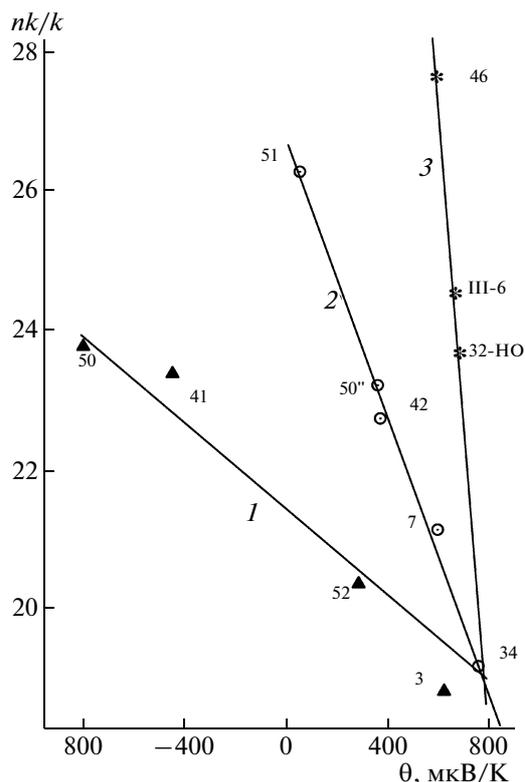
Проанализируем корреляцию между значениями  $\ln \rho$  и концентрацией кислорода, содержащегося в образцах ИФГ, поскольку дефицит ионов О влияет на диэлектрические свойства и параметр  $nk/k$  [15]. На кривой 1 (рис. 3) представлены данные для шести образцов ИФГ с ориентацией (110). На кривой 3 воссозданы данные для более дефектных образцов – двух образцов с ориентацией (111) и одного – с (110). Для образцов всех ориентаций выявлена общая тенденция: чем меньше концентрация анионов кислорода в образце, тем большее значение  $\ln \rho$  ему соответствует.

Из анализа таблицы можно заключить, что внедрение небольшой концентрации катионов бария ( $\ln Ba/Y \leq -6$ ) несущественно ухудшает оп-

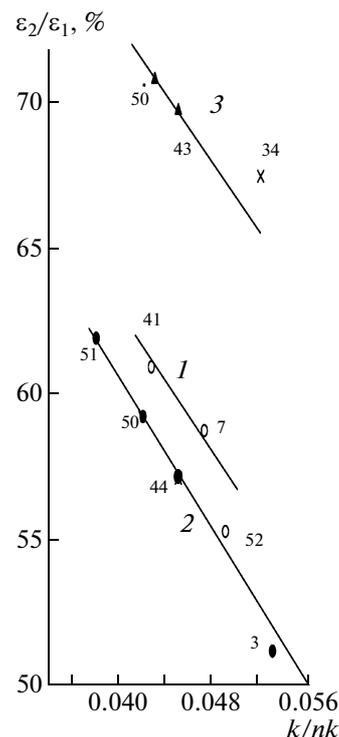
тическую прозрачность образцов. Другой вариант влияния катионов Ва на характеристики образцов ИФГ проявляется, когда их концентрация значительна. Большие по размеру ионы  $Ba^{2+}$  ( $r = 1.56 \text{ \AA}$ ) при внедрении в додекаэдрические подрешетки вместо ионов  $Y^{3+}$  ( $r = 0.96 \text{ \AA}$ ) вносят значительные деформационные искажения в решетку кристалла [10]. Помимо этого, в соседних додека-, окта- и тетраэдрических позициях появляются катионы с зарядом +4, чтобы сохранить нейтральность в молекуле  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Очевидно, что внедрение большой концентрации  $Ba^{2+}$  приводит к неравномерному или градиентному распределению их по толщине образца. Так, степень неоднородного распределения основной технологической примеси –  $\Delta(Ba/Y)$  изменяется для образцов ИФГ от 12% (внедрение микропримесей Mn, 7-й образец), 20% (внедрение катионов Sm, 52-й образец) до 60% (градиентное внедрение  $Pt^{4+}$  в тетраэдрические позиции, 50-й образец). Кроме неизбежной технологической примеси – ионов  $Ba^{2+}$ , происходит внедрение катионов Mn, V – микропримесь  $Fe_2O_3$ , ионов Sm – микропримесь  $Y_2O_3$  в разных концентрациях и непредсказуемых сочетаниях из-за конкурирующего характера их взаимодействия в реальном образце. Самый дефектный среди образцов ИФГ с ориентацией (110) – 50-й, который имеет  $\alpha = 13.2 \text{ см}^{-1}$ ,  $n$ -тип проводимости и характеризуется градиентным распределением как доминирующей, так и технологической примеси. Рост концентрации катионов  $Ba^{2+}$  в кристаллах граната сопровождается увеличением вакансий и изменением валентного состояния катионов Fe, а также анионов О. Образцы 50 и 41 с ориентацией (110) характеризуются максимальными концентрациями  $Ba^{2+}$ , большим содержанием кислорода и малыми значениями  $\ln \rho$  (рис. 3, таблица).

Рассмотрим корреляцию между величиной  $nk/k$  для исследуемой партии образцов ИФГ и значениями термоЭДС  $\theta$ , приведенными при  $T = 250^\circ\text{C}$  (рис. 4). Большая часть исследуемых образцов ИФГ имеет  $p$ -тип проводимости (исключение составляют образцы 50 и 41 (110) и 40 (100) при  $T \leq 150^\circ\text{C}$ ) [9]. Проводимость  $p$ -типа в кристаллах граната может реализоваться с участием кислородных вакансий, захвативших по два и/или одному электрону от покинувших решетку атомов кислорода. Такая вакансия  $\Delta^{2-}$  будет представлять полярон малого радиуса (примерно  $0.5\text{--}0.75 \text{ \AA}$ ) [15].

На кривой 1 рис. 4 приведены данные для трех образцов с ориентацией (110) и 3(100). Одним из вариантов объяснения наличия доноров в 41-м образце может служить тот факт, что ионы Fe, замещающие катионы Y в большой по размеру додекаэдрической подрешетке, могут быть двухвалентными. В этом случае для выравнивания элек-



**Рис. 4.** Зависимость параметра  $nk/k$  от значений термоЭДС  $\theta$  ( $T = 250^\circ\text{C}$ ): 1 – данные для образцов 50, 41 (110), 52, 3 (100) (темные треугольники) и 34 (111); 2 – 51, 50'', 7 (110), 42, 34 (111) (светлые кружки); 3 – 46, III-6, 34 (111), 32-НО (темные звезды).



**Рис. 5.** Выявлена корреляция между диэлектрическими параметрами  $\epsilon_2/\epsilon_1$  и величинами  $k/nk$  для исследуемых образцов ИФГ. 1 – данные образцов 52, 50 и 51 (110), 44 (111), 3 (100) (светлые кружки); 2 – 7, 41 (110); 3 – 50'', 43 (110) и 34 (111) (темные символы).

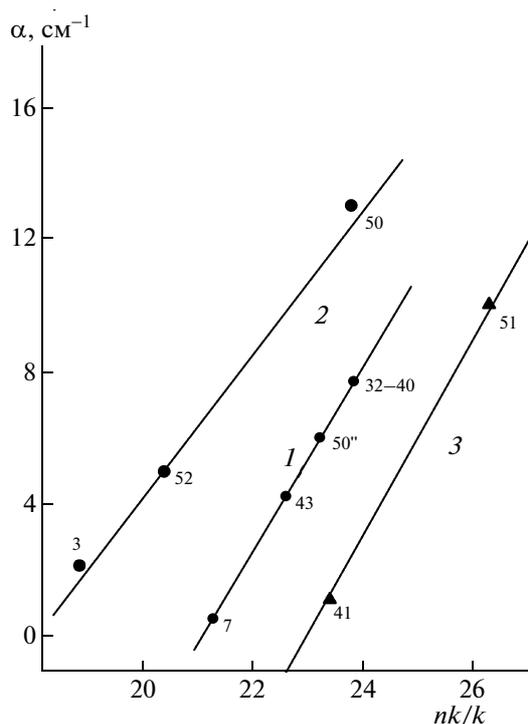
трической нейтральности часть ионов Fe, расположенных в тетраэдрической подрешетке, будут четырехвалентными наряду с трехвалентным состоянием большинства ионов Fe. Согласно Крупичке, ферриты, в которых одновременно присутствуют двух- и трехвалентные катионы Fe, обладают проводимостью  $n$ -типа [6]. Именно в образцах с ориентацией (110) в ПЦС-001 содержатся додека- и тетраэдрические подрешетки, чередующиеся с анионами кислорода, обуславливая наличие доноров. Отметим, что образцы 41(110) и 42 (111) изготовлены из одного кристалла, и в обоих в ПЦС-111 чередуются октаэдрические и додекаэдрические позиции катионов, во всем температурном диапазоне наблюдаются только положительные величины  $\theta$ .

На кривой 2 представлены данные для образцов ориентаций (110) и (111). Наблюдается обратная линейная зависимость величины  $nk/k$  от значений термоЭДС. Сведения для образцов 46, III-6, 34 (111) и 32-НО представлены на кривой 3. Кривые 1, 2 и 3 пересекаются в одной точке. Наиболее дефектными по степени неоднородного распределения как основных, так и примесных ионов являются кристаллографические направления [111]. Для быстрорастущих граней (111) наблюдается неоднородность по точечным дефек-

там, которая связана с захватом примесей и конкурирующим характером их взаимодействия (Ba–Mn, Sm–Y, Pt–Fe). Образцы 46 и 34 (111) имеют значения  $\Delta(\text{Ba}/\text{Y})$ , равные 36% и 43% соответственно. Корреляция свидетельствует о наличии единого механизма, который обусловлен нестатистическим распределением низкоразмерных структурных дефектов вдоль направлений [100], [110] и [111] в образцах ИФГ.

#### ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРА $k/nk$ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КРИСТАЛЛОВ ИФГ

Обнаружена корреляция между отношением ( $\epsilon_2/\epsilon_1$ ) и величинами  $k/nk$  для исследуемой серии образцов (рис. 5). На кривой 1 представлены сведения для образцов разной кристаллографической ориентации: 51, 50 и 52 (110), 44 (111) и 3 (100). Значения  $k/nk$  изменяются в больших пределах, что, скорее всего, обусловлено преобладающим вкладом доминирующих ионов в величину когерентного рассеяния, поскольку в додекаэдрические подрешетки внедрены катионы с переменной валентностью – ионы Sm и/или Mn. Данные для образцов 41 и 7 (110) приведены на кривой 2. Сведения для образцов 50'', 43 (110) и

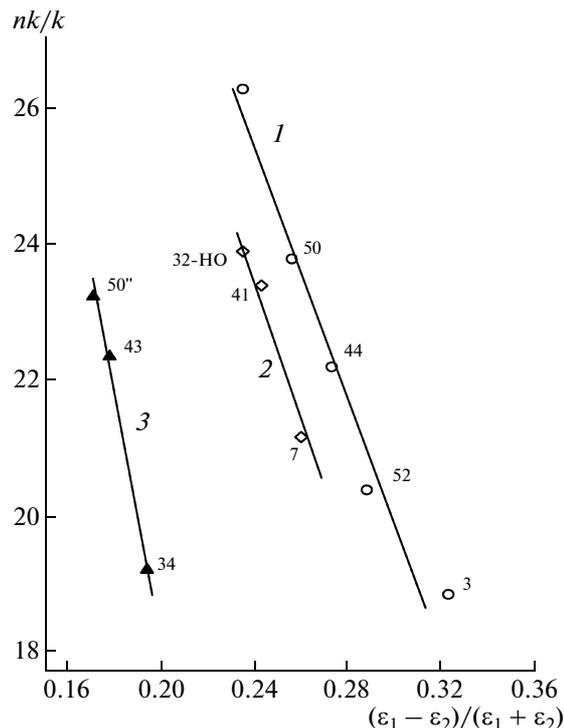


**Рис. 6.** Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от параметра  $nk/k$  для образцов ИФГ. 51, 43 и 50": 1 – данные для образцов 7, 43 и 50" (110) и 32-НО (светлые кружки); 3 – 41 и 51 (110); 2 – 3(100) и 52, 50 (110) (темные кружки).

34 (111) представлены на кривой 3. С ростом значений  $k/nk$  величины фактора потерь  $(\epsilon_2/\epsilon_1)$  для всех кривых падают, все три кривые расположены под близкими углами к оси абсцисс, можно заключить, что эта закономерность не случайна.

Величина  $nk/k$  характеризует, во сколько раз некогерентное рентгеновское рассеяние превышает когерентное рассеяние, т.е. выявляет степень суммарной дефектности образцов ИФГ, представленной в новом формате. Параметр  $nk/k$  выявляет количественное соотношение между одним электроном проводимости и числом коллективизированных электронов в ферромагнитных, дефектных образцах.

На рис. 6 представлена зависимость коэффициента  $\alpha$  от значений  $nk/k$  для образцов ИФГ. На кривой 1 рис. 6 приведены данные для образцов 7, 43, 50" (110) и 32-НО (таблица). Образцы 7, 43 и 50", представленные на кривой 1, характеризуются малой концентрацией  $Va^{2+}$  и наличием микропримесей. На кривой 2 приведены данные для более дефектных образцов 3 (100), 52 и 50 (110), которые в качестве доминирующей примеси содержат ионы Sm в додекаэдрической, а образец 50 – катионы  $Pt^{4+}$  в тетраэдрической подрешетке. На кривой 3 приведены данные для образцов 41 и 51 (110). Для образцов всех ориентаций наблю-



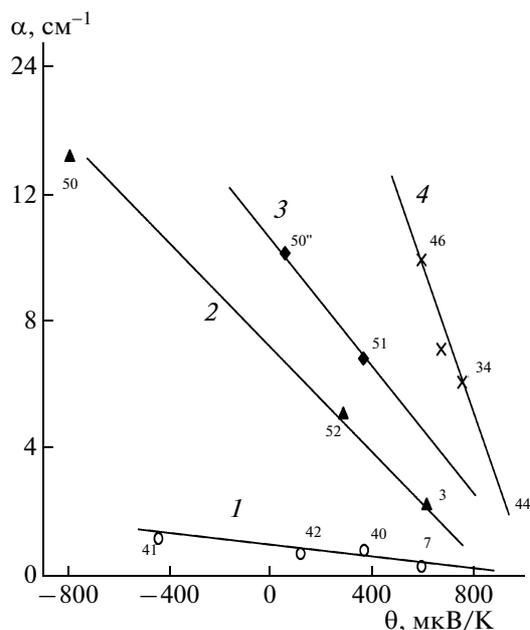
**Рис. 7.** Зависимость параметра  $nk/k$  от величины диэлектрической анизотропии  $(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$  образцов ИФГ: 1 – данные для образцов 51, 50, 52 (110), 3 (100) и 44 (111) (светлые кружки); 2 – 32-НО и 41 и 7 (110) (светлые ромбы); 3 – 50" и 43 (110), 34(111).

дается одна и та же закономерность – чем меньше величина параметра  $nk/k$ , тем меньше значение  $\alpha$ .

### ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ В КРИСТАЛЛАХ ИФГ

На рис. 7 демонстрируется взаимосвязь между параметром  $nk/k$  и диэлектрической анизотропией  $(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$  образцов ИФГ. На кривой 1 представлены данные для образцов с ориентациями (110), (100) и (111). Кривая 2 содержит сведения для образцов ориентации (110) и неориентированного. На кривой 3 приведены данные для образцов ориентаций (110) и (111). Для всех кривых имеет место одна и та же закономерность: с ростом диэлектрической анизотропии значения  $nk/k$  монотонно уменьшаются.

На рис. 8 представлена зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от значений термоЭДС  $\theta$ , приведенных при  $T = 250^\circ\text{C}$ . На кривой 1 приведены сведения для трех образцов, изготовленных из одного кристалла: 41 (110), 40 (100), 42 (111) и 7 (110) в порядке роста значений  $\theta$ . На кривой 2 воссозданы данные для более дефектных образцов: 50 (110) (минимальное значение  $\theta$  и максимальная величина  $\alpha$ ), 52 (110) и 3 (100), содержащих в качестве доминирующей примеси ионы Sm. На кривой 3 представлены данные для образцов с ориентацией (110). Данные для образцов с “маг-



**Рис. 8.** Корреляция между величинами термо ЭДС, приведенными для  $T = 250^\circ\text{C}$ , и коэффициентом поглощения  $\alpha$ : 1 — приведены данные для образцов 41, 7 (110), 40 (100), 42 (111) (светлые кружки); 2 — 50, 52 (110), 3 (100) (темные треугольники); 3 — 51, 50" (темные квадраты); 4 — 44, 34 (111) и 32-НО (крестики).

нитной" ориентацией (111) приведены на кривой 4. Все четыре кривые расположены под разными углами к оси абсцисс, для каждой из них наблюдается линейная зависимость  $\theta(\alpha)$ .

### ВЫВОДЫ

Впервые введен для ферромагнитных материалов (поли- и монокристаллических) критерий концентрации электронов проводимости —  $k/nk$  для достаточно дефектных и неоднородных образцов ИФГ, манганитов и магнитных пленок.

Установлены закономерности формирования оптических, диэлектрических и кинетических свойств на основе введенного параметра  $k/nk$ . Параметр  $k/nk$ , значения которого для монокристаллов ИФГ варьируются от 0.036 до 0.053, характеризует концентрацию электронных дефектов в неоднородных, многокомпонентных, магнитных образцах. Аналог  $k/nk$  в полупроводниках — концентрация легирующей примеси в Si, Ge, AsGa и т.д., которая определяется методом эффекта Холла, который не дает корректной информации для магнитных материалов.

Выявлен конкурирующий характер взаимодействия между доминирующими катионами (Sm, Mn, Ba) и катионами основных элементов — Y и Fe, что обусловлено наличием магнитного момента и переменной валентностью ионов (Sm и Mn).

Метод ЭД РФА позволяет количественно определить степень неоднородного распределения низкоразмерных структурных дефектов в

ферромагнитных образцах разного качества, что важно для интерпретации результатов исследования и сортировки образцов для конкретных применений (модуляторы, СВЧ-техника, термоэлементы и др.).

Выявлены новые закономерности физических свойств в монокристаллах ИФГ на основе единого механизма, обусловленного неоднородным распределением низкоразмерных структурных дефектов. Величина  $\ln\rho$  образцов ИФГ коррелирует с фактором диэлектрических потерь (рис. 2), а коэффициент  $\alpha$  коррелирует с термоЭДС  $\theta$  (рис. 8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чевоненкис А.Я., Балбашов А.М. Прикладная магнитооптика. Москва, Энергоиздат, 1990. 318 с.
2. Каминский А.А., Белоконова Е.А., Бутахин А.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. С. 1061.
3. Wood D.L., Remeika J.P. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 1038.
4. Donnerberg H., Catlow C.R.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. № 18. P. 2947.
5. Metselaar R., Huyberts H. // J. Solid. State Chem. 1997. V. 22. P. 309.
6. Круничка С. Физика ферритов и родственными им магнитных окислов. Т. 2. М.: Мир. 1976. 504 с.
7. Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 431 с.
8. Ломако И.Д., Дутов А.Г. // Кристаллография. 2002. Т. 47. С. 128.
9. Ломако И.Д., Павлов В.И., Шишкин Н.Я. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 121.
10. Ломако И.Д. // Кристаллография. 2002. Т. 47. С. 724.
11. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
12. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 207 с.
13. Физический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1984. 944 с.
14. Ломако И.Д., Шашков С.Н., Макоед И.И. // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 1012.
15. Ломако И.Д., Данилькевич М.И., Карпинский Д.В., Макоед И.И. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 304.
16. Vobesck A.N. // Bell Labs. Rec. 1970. June/July. P. 163.
17. Адашкевич С.В., Ломако И.Д., Стельмах В.Ф., Троянчук И.О. Способ сортировки ферромагнитных кристаллов. Патент № 7293 G 01N 27/72, 27/78, 22/02. от 2000.05.02.
18. Ломако И.Д. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 3. С. 504.
19. Ломако И.Д. Способ определения концентрации электронных дефектов в ферромагнитном материале. Патент № 10360 G 01N 27/72, 23/00, С 1. от 2005.08.04.
20. Блейкмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках / Под ред. Коренблита Л.Л. М.: Мир, 1964. 393 с.
21. Беснятых Ю.И., Василевский В., Харитонов В.Д., Щеглов В.И. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 11. С. 7.