
**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 537.634.2+538.911

**О ПРИРОДЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
МАГНИТОСТРИКЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ИТТРИЙ-ЖЕЛЕЗИСТЫХ
ГРАНАТОВ**

© 2011 г. Н. В. Воробьева

*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН**E-mail: vnv@anrb.ru*

Поступила в редакцию 12.04.2010 г.

На основе комплексного экспериментального исследования магнитоэлектрических деформаций в иттрий-железистых гранатах $Y_3Fe_5O_{12}$ с различными малыми примесями предложена модель возникновения фотоиндуцированных изменений линейной магнитоэлектрики. Представлены аналитические выражения для расчета магнитоэлектрики в монокристаллах иттрий-железистых гранатов для разных типов легирования. Показана связь фотоиндуцированного изменения магнитоэлектрики с особенностями кристаллографического строения образцов. Проведен количественный анализ изменения констант магнитоэлектрики для полученных разным образом образцов.

ВВЕДЕНИЕ

Иттрий-железистый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ (ИЖГ) привлекал внимание исследователей с 60-х гг. прошлого века [1, 2]. При достаточно низких температурах (менее 150 К) он проявлял значительные изменения свойств в результате воздействия света [1–5]. В настоящее время исследуются свойства наноструктур, содержащих нанопорошки ИЖГ [6]. В то же время нет полной картины изменений, происходящих в самих монокристаллах ИЖГ в результате воздействия освещения. В большей части работ, посвященных фотомагнитным явлениям в ИЖГ, в качестве объекта исследования выбирался ИЖГ, легированный кремнием $Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$ ($x \leq 0.05$). Однако многообразие фотоиндуцированных явлений в монокристаллическом ИЖГ гораздо шире. Различные условия получения монокристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ ведут к различным проявлениям воздействия света на их свойства [4]. Для объяснения некоторых эффектов и сам по себе монокристалл ИЖГ можно рассматривать как наноструктуру [7], т.е. наноразмерные дефекты в монокристаллической матрице. До настоящего времени результаты по фотоиндуцированному изменению свойств монокристаллов ИЖГ в полной мере не систематизированы.

Задача данной работы – на примере магнитоэлектрики исследовать связь фотоиндуцированного изменения макроскопических параметров ИЖГ и типа кристаллических неоднородностей монокристаллов ИЖГ, возникающих в процессе роста. Такое исследование стало возможно, поскольку к настоящему моменту в результате многолетней экспериментальной работы получены

полные, проверенные данные по фотоиндуцированным изменениям магнитоэлектрики для трех типов образцов – ИЖГ(Ba), ИЖГ(Pb) и ИЖГ(Si). Эти данные корректно сравнивать между собой, так как все они получены в одних и тех же условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Измерения проводились мостовым методом пленочными хромовыми тензодатчиками, сформированными на поверхностях монокристаллических дисков (110) методом фотолитографии вдоль направлений типа $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$. Исследовались монокристаллы $Y_3Fe_5O_{12}$, выращенные из растворов $BaO-B_2O_3$ (образцы ИЖГ(Ba)) и $PbO-PbF_2$ (образцы ИЖГ(Pb) и ИЖГ(Si)) [8]. Концентрация примесных ионов для ИЖГ(Ba) и ИЖГ(Pb) очень мала: аналитически удается обнаружить только наличие примесных ионов, для ИЖГ(Si) в $Y_3Si_xFe_{5-x}O_{12}$, $x = 0.03$.

Эксперименты по фотоиндуцированным изменениям магнитоэлектрики проводились при помещении образцов в жидкий азот или на холодном пальце азотного криостата. Магнитоэлектрические деформации в направлениях $[001]$ и $[111]$ изучались в зависимости от направления постоянного насыщающего поля $H = 2500$ Э в плоскости (110). Воздействие света осуществлялось от лампы КГМ12-100 или с помощью светодиода АЛ-107Б. Длительность освещения составляла 10–15 мин, что значительно превышает время релаксации фотоиндуцированных эффектов в этих образцах (2–3 мин). Температура образцов на холодном пальце контролировалась термопарой и составляла 82–85 К. При помещении образца не-

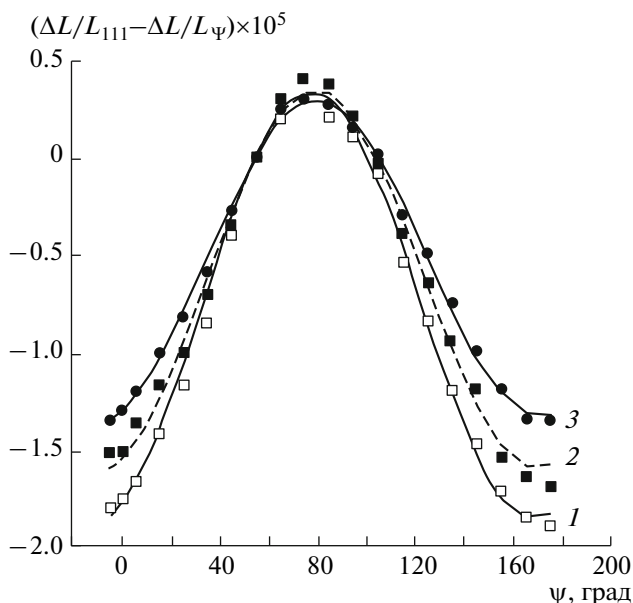


Рис. 1. Зависимости магнитоэлектричества насыщения от ориентации насыщающего магнитного поля в плоскости (110) для образцов ИЖГ(Va) и ИЖГ(Pb). Точки – эксперимент, кривые – расчет: 1 – ИЖГ(Va) до освещения белым светом, 2 – ИЖГ(Va) после освещения, 3 – ИЖГ(Pb) до и после освещения. При H параллельно $[001]$ $\psi = 0^\circ$. Датчик вдоль $[111]$. Ошибка в измерении магнитоэлектричества не превышает размера показанных экспериментальных точек.

посредственно в жидкий азот нагрев при освещении не превышал $2-3^\circ\text{C}$, что возможно было также контролировать косвенно по интенсивности кипения в приповерхностном слое азота и, следовательно, по величине шумов схемы. Тензодатчик представлял собой тонкую (~ 100 мкм) многократно изогнутую хромовую полоску шириной не более 0.3 мм и наносился на освещаемую сторону образца. Предполагалось, что наличие тензодатчика не влияет значительно на величину эффектов, так как затеняемая площадь мала.

Для определения констант магнитоэлектричества снимались кривые разности магнитоэлектрических деформаций при повороте насыщающего поля от произвольного направления в плоскости образца (110) к тензодатчику до и после освещения, причем поворот магнита вокруг жестко закрепленного криостата контролировался транспортом.

Погрешность определения констант магнитоэлектричества не превышает 5% . Экспериментальные точки получались путем усреднения по большому числу измерений, поэтому влияние случайных ошибок минимально. Наиболее существенной погрешностью для проведенных экспериментов являются ошибки ориентации. Нанесение датчика на поверхность образца происходит с конечной точностью. Также при учете погрешности

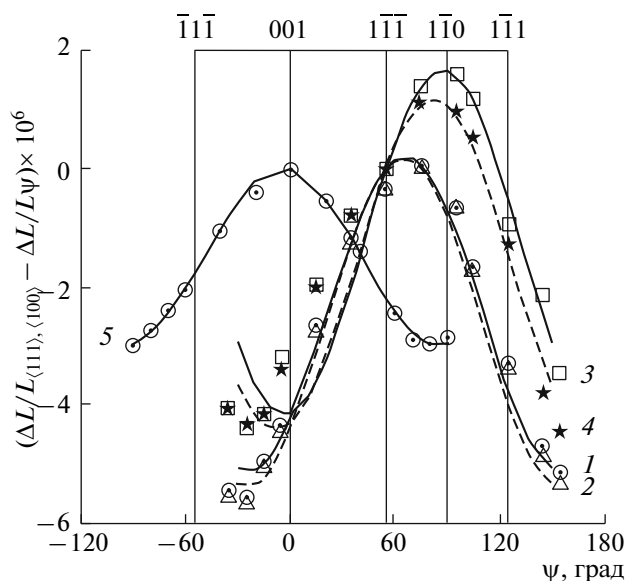


Рис. 2. Угловые зависимости магнитоэлектричества образца ИЖГ(Si), измеренные в направлении $[111]$ (1–4) и $[001]$ (5). Точки – эксперимент, кривые – расчет: 1 – до освещения (сплошная кривая); 2 (треугольники, штриховая кривая) – после первоначального освещения с приложенным внешним полем по датчику; 3 (квадраты, сплошная кривая) – после первоначального освещения с полем по $[001]$; 4 (штриховая кривая) – после вторичного освещения с полем по датчику; 5 – до освещения. Ошибка в измерении магнитоэлектричества не превышает размера показанных экспериментальных точек.

ориентации магнитного поля суммарная угловая ошибка находится в пределах $\pm 2.5^\circ$.

ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1, 2 представлены изменения относительной линейной магнитоэлектрической деформации при повороте внешнего магнитного поля от направления ориентации тензорезистора до произвольного направления в плоскости (110):

$$\Delta\varepsilon_\psi = \Delta L/L_g - \Delta L/L_\psi.$$

Здесь $\Delta L/L_g$ – относительная деформация при ориентации внешнего магнитного поля по датчику, $g - \langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$ – направление измерения деформации; $\Delta L/L_\psi$ – относительная деформация при ориентации внешнего магнитного поля по угловой координате ψ в плоскости среза образца (110) (рис. 3). Угловая координата ψ отсчитывалась от направления $[001]$. Для тригонального направления $[111]$ она приблизительно равна 55° . Рассмотрим направление измерения (ориентацию датчика) вдоль $[111]$.

Для образцов ИЖГ(Va) угловая зависимость после освещения существенно уменьшается по интенсивности в крыльях при $\psi = 0^\circ$ и $\psi = 160^\circ$

(рис. 1) [9]. Для ИЖГ(Pb) интенсивность в крыльях угловой зависимости меньше, а фотоиндуцированные изменения отсутствуют.

Для образцов ИЖГ(Si) изменения интенсивности в крыльях кривой, полученной под действием белого света (рис. 2) или после воздействия света определенного спектрального состава, различны [10]. Изменения под действием красного (длина волны 0.65–2 мкм) или инфракрасного света (1–2 мкм) имеют место только в условиях фотомагнитного отжига, т.е. при воздействии света в насыщающем магнитном поле. Магнитное поле при отжиге для получения спектральной зависимости ориентировано вдоль симметричного направления [001] в плоскости образца. В результате фотомагнитного отжига под действием белого света максимум кривой угловой зависимости для ИЖГ(Si) может быть существенно сдвинут в сторону от направления измерения (рис. 2). Направление сдвига зависит от ориентации внешнего магнитного поля при отжиге.

Измерение деформации по направлению [001] (ориентация датчика). Фотоиндуцированные изменения интенсивности в крыльях угловой зависимости для ИЖГ(Ba) [7] и ИЖГ(Si) малы, и результат зависит от времени освещения. Максимум кривой угловой зависимости может быть сдвинут в результате фотомагнитного отжига по [111] в сторону выделяемой полем тригональной оси.

РАСЧЕТ МОДЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Расчет экспериментальных кривых строился с учетом упруго-напряженного состояния образцов. В качестве основного использовалось соотношение для магнитоэлектрических деформаций кубического монокристалла с учетом напряжений, вызываемых внешними силами [11]. Основные напряжения, вызванные внешним магнитным полем, считались направленными по тригональным осям и зависящими от ориентации внешнего магнитного поля как $\sigma_i = K_i \cos^2 \theta_i$. Здесь i – номер оси; K_i – коэффициент, рассчитываемый с учетом пространственного положения каждой тригональной оси; θ_i – угол между направлением внешнего магнитного поля и данной осью. После расчета суммарного тензора напряжений были получены выражения, хорошо описывающие экспериментальные кривые для всех образцов и всех направлений измерения.

Для направления измерения по [111] получено выражение [9]:

$$\Delta \varepsilon_{\psi}^{(111)} = \lambda_{111} [1 - (1/2) \sin^2 \psi - (1/\sqrt{2}) \sin 2\psi] + \lambda_{\sigma} (2/3 - \sin^2 \psi), \quad (1)$$

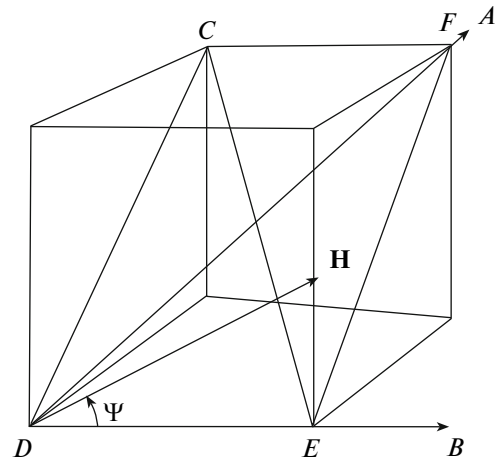


Рис. 3. $CDEF$ – плоскость среза монокристалла, \mathbf{H} – магнитное поле в плоскости среза; DF – направление измерения (положение линейного тензорезистора) и локальных осей симметрии для октаэдрических узлов; DE – направление локальных осей симметрии для тетраэдрических узлов.

где ψ – угловая координата в плоскости среза монокристалла (110), показанная на рис. 3; $\Delta \varepsilon_{\psi}^{(111)}$ – изменение относительного удлинения в направлении [111], определяемое изменением сигнала с тензорезистора. Это разность сигналов, когда внешнее насыщающее магнитное поле направлено в плоскости среза образца по вектору с координатой ψ и когда направление поля совпадает с направлением линейного тензорезистора; λ_{111} – кубическая константа магнитоэлектрики; λ_{σ} – эмпирический параметр, отражающий наличие собственных упругих напряжений в образце.

После освещения угловые зависимости в образцах ИЖГ(Ba) и ИЖГ(Si) заметно изменяются, а в образце ИЖГ(Pb) остаются без изменений. Выражение (1) хорошо описывает и полученные угловые зависимости до и после освещения.

Аналогично угловая зависимость магнитоэлектрики, измеренной по [001], может быть хорошо описана выражением:

$$\Delta \varepsilon_{\psi}^{(100)} = (3/2) \lambda_{100} \sin^2 \psi + \lambda_{\Delta} \sin 2\psi, \quad (2)$$

где ψ – угловая координата в плоскости среза монокристалла (110); $\Delta \varepsilon_{\psi}^{(100)}$ – изменение относительного удлинения в направлении [001], определяемое изменением сигнала с тензорезистора. Это разность сигналов, когда внешнее насыщающее магнитное поле направлено в плоскости среза образца по вектору с координатой ψ и когда направление поля совпадает с направлением линейного тензорезистора; λ_{100} – кубическая константа магнитоэлектрики; λ_{Δ} – эмпирический параметр, отражающий наличие собственных упругих напряжений (разницу напряжений по двум направлениям типа $\langle 111 \rangle$ в плоскости среза образца).

Полученные на основе экспериментальных зависимостей значения констант магнитострикции монокристаллов иттрий-железистого граната с различным допированием

| Способ освещения | Образец | $\lambda_{111}, 10^{-5}$ | | $\lambda_{\sigma}, 10^{-5}$ | |
|---|--------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| | | до освеще- ния | после освеще- ния | до освеще- ния | после освеще- ния |
| Белый свет | ИЖГ(Pb) [9] | -0.39 | -0.39 | -1.33 | -1.33 |
| Белый свет | ИЖГ(Ba) [9] | -0.73 | -0.63 | -1.42 | -1.17 |
| Белый свет | ИЖГ(Si) | -0.11 | -0.08 | -0.13 | -0.12 |
| Белый свет, магнитное поле по [001] | ИЖГ(Si) | -0.11 | -0.028 | -0.13 | -0.44 |
| Белый свет, магнитное поле по датчику по [111] | ИЖГ(Si) | -0.11 | -0.11 | -0.13 | -0.075 |
| Красный свет, длина волны 0.65–2 мкм, магнитное поле по [001] | ИЖГ(Si) [10] | -0.11 | -0.09 | -0.13 | -0.11 |
| Инфракрасный свет, длина волны 1–2 мкм магнитное поле по [001] | ИЖГ(Si) [10] | -0.11 | -0.13 | -0.13 | -0.14 |

Результаты расчетов констант магнитострикции для направления измерения [111] представлены в таблице, которая демонстрирует, что константа λ_{σ} зависит только от неравномерности распределения напряжений, вызванных внешним магнитным полем в дефектном образце, и характеризует дополнительное слагаемое функциональной зависимости магнитострикции в (1). Для ненапряженного образца член с λ_{σ} отсутствует; λ_{111} — измененная упругими напряжениями константа кубической магнитострикции образца.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Из данных, приведенных в таблице, следует, что магнитострикция, измеренная в направлении [111] после воздействия света, уменьшается по абсолютной величине во всех случаях, кроме фотомагнитного отжига ИЖГ(Si) по направлению [001] в инфракрасном свете. Для ИЖГ(Pb) константы магнитострикции не изменяются. Уменьшение магнитострикции происходит как для различных по знаку зарядовых дефектов (избыточный электрон у примеси для ИЖГ (Ba²⁺) и недостаток электрона у ИЖГ(Si⁴⁺)), так и различных по знаку изменений константы кубической анизотропии у этих образцов [3]. Влияние исходной доменной структуры и ее фотоиндуцированного изменения исключается, так как все измерения проводились при повороте образца в насыщенном поле. В [12] показано, что при освещении ИК-светом наибольшая вероятность возбуждения электронов вдали от примеси, а для красного света — вблизи. В [10] спектральная зависимость изменения магнитострикции объясняется различными магнитоупругими свойствами Fe²⁺ “вблизи” и “вдали” от ионов Si⁴⁺. В то же время в [2] подчеркивается неправомочность рассмотрения электрона как локализованного у

определенного иона, для избыточного электрона следует рассматривать целую область локализации со склонностью к ферромагнитному упорядочиванию.

Рассмотрим фотоиндуцированное изменение магнитострикции с точки зрения строения монокристалла ИЖГ. Общая структура ферромагнитного кристалла имеет кубическую симметрию, однако ионы Fe³⁺ в феррите-гранате образуют две подрешетки с различным окружением ионов кислорода: тетраэдрическим и октаэдрическим [13]. При этом из пяти ионов Fe³⁺ формульной единицы два находятся в октаэдрическом окружении (локальные оси симметрии вблизи направления типа $\langle 111 \rangle$), а три — в тетраэдрическом окружении (локальная ось симметрии по направлению типа $\langle 100 \rangle$). В случае появления в кристалле иновалентных ионов Ba²⁺, Pb²⁺ или Si⁴⁺ возникает несбалансированный заряд. Поэтому суть легирования — в замещении иона в какой-либо подрешетке иновалентным ионом. Для компенсации заряда при легировании двухвалентным ионом это ион Fe⁴⁺. При легировании кремнием это Fe²⁺. В соответствии с размером иона примеси [14] считается, что ионы кремния сосредоточены в узлах с тетраэдрическим окружением кислорода, бария — с октаэдрическим, а свинца — с додекаэдрическим окружением (на месте ионов Y³⁺, локальная ось симметрии типа [110]).

Фотоиндуцированные явления заключаются в перераспределении под действием света избыточных электронов или дырок. Из приведенной выше таблицы следует, что тип изменения константы магнитострикции в общем определяется локализацией атома примеси в той или иной подрешетке. В случае ИЖГ(Pb) при освещении перераспределение заряда происходит без прямого участия магнитных подрешеток. Поэтому после освещения как константа магнитострикции, так

и λ_{σ} , характеризующая упругие напряжения в направлении измерения [111], не изменяются. Для ИЖГ(Va) релаксация по обеим константам является наиболее значительной, так как изменения происходят в подрешетке с октаэдрическим окружением, а локальная ось симметрии совпадает с направлением измерения. Наиболее интересен случай легирования кремнием: при этом магнитострикция и упругие напряжения могут не только уменьшаться, но и увеличиваться в зависимости от типа светового воздействия. В этом случае атомы примеси расположены в магнитной подрешетке с локальными осями симметрии по ребрам куба. Тогда (рис.3) происходящая манитоупругая релаксация по локальным осям симметрии типа $\langle 001 \rangle$ даст сложную картину в направлении измерения типа $\langle 111 \rangle$.

ВЫВОДЫ

Фотоиндуцированное изменение константы кубической магнитострикции λ_{111} и коэффициента λ_{σ} , характеризующего добавочные напряжения в монокристаллическом образце иттрий-железистого граната, определяется типом узлов подрешетки, ответственной за локализацию атомов примеси.

В ИЖГ(Pb) локализация примесей происходит преимущественно в додекаэдрических узлах, содержащих неферромагнитные ионы. Константы магнитострикции не изменяются.

В ИЖГ(Va) локализация примесей происходит в октаэдрических узлах магнитной подрешетки. Суммарная ось симметрии для этих узлов – в направлении типа $\langle 111 \rangle$. Изменения констант магнитострикции при направлении измерения [111] носят характер релаксации, необратимой при низких температурах.

В ИЖГ(Si) локализация примесей происходит в тетраэдрических узлах магнитной подрешетки.

Выделенная ось симметрии – в направлении типа $\langle 100 \rangle$. Изменения констант магнитострикции носят обратимый характер, зависящий от типа светового воздействия.

Автор выражает благодарность Р.А. Дорошенко за полезные обсуждения и консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dillon J.F., Gyorgy E.M., Remeika J.P. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. P. 643.
2. Коваленко В.Ф., Нагаев Э.Л. // УФН. 1986. Т. 148. С. 561.
3. Дорошенко Р.А., Сетченков М.С., Владимиров И.В., Тимофеева В.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. С. 377.
4. Дорошенко Р.А. // Тр. ИОФАН. 1992. Т. 44. С. 13.
5. Vorobjeva N.V., Doroshenko R.A. // Phys. Status Solidi. A. 1999. V. 175. P. 677.
6. Joseyphus R.J., Narayanasamy A., Nigam A.K., Krishnan R. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 296. P. 57.
7. Воробьева Н.В. // Нанотехника. 2008. Т. 1. С. 85.
8. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 268 с.
9. Веселаго В.Г., Воробьева Н.В., Дорошенко Р.А. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 402.
10. Воробьева Н.В., Дорошенко Р.А. // Физика низких температур 1999. Т. 25. С. 478.
11. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм. Л.: Гостехиздат, 1948. 816 с.
12. Гареева З.В., Дорошенко Р.А. // Электронный журнал "Исследовано в России" 2002. 1609 <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/144.pdf>
13. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 353 с.
14. Дорошенко Р.А. Фотоиндуцированные явления в иттриевых ферритах-гранатах и ферромагнитных шпинелях CdCr₂Se₄. Дис.... д-ра физ.-мат. наук. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2000.