

Влияние температуры на упругие свойства иттриевого феррита-граната $Y_3Fe_5O_{12}$

© Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: s.nikanorov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 19 июня 2001 г.)

Измерены модули Юнга для кристаллографических направлений [100] и [110] и модуль сдвига для направления [100] особо чистого монокристалла иттриевого феррита-граната в области температур от 20 до 600°C. Рассчитаны все независимые упругие постоянные в этом интервале температур. Проанализировано поведение модулей упругости и фактора упругой анизотропии вблизи критической температуры магнитного фазового перехода.

Иттриевый феррит-гранат (ИФГ) $Y_3Fe_5O_{12}$ является интересным материалом, поскольку он обладает свойствами антиферромагнетика по типу упорядочения спиновых магнитных моментов атомов и ферромагнетика по своим микросвойствам. Он является также важным материалом для микроволновой техники. Однако, несмотря на это, его упругие свойства изучены недостаточно, хотя знание их необходимо для учета магнитоупругой связи при рассмотрении колебаний и волн в магнитоупорядоченных веществах, а также для изучения механизма перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние вблизи температуры Кюри.

Впервые модуль Юнга E поликристаллического ИФГ измерили Гиббонс и Чирба [1], они получили при комнатной температуре значение, равное 200.5 GPa. Кларк и Стракна [2] исследовали монокристаллический ИФГ, который содержал следующее количество примесей (в wt.%): Pb < 0.2, Al < 1, Si < 1, Mn < 0.01, Cu < 0.001. Скорости распространения продольных звуковых волн в направлениях [100] и [110] при комнатной температуре были равны $V_{l[100]} = 7.209 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $V_{l[110]} = 7.153 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, а для поперечной волны $V_{t[100]} = 3.843 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Используя теоретическое значение плотности $\rho = 5170 \text{ kg/m}^3$, авторы [2] получили модули упругости $C_{11} = 269 \text{ GPa}$, $C_{12} = 107.7 \text{ GPa}$ и $C_{44} = 76.4 \text{ GPa}$. В [2] приведены также неопубликованные ранее результаты измерений Мак-Скимина: скорость продольных волн равна $7.17 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, а скорость поперечных — $3.87 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Значения модулей, близкие к данным [2], были получены при измерении скоростей распространения продольных и поперечных волн интерференционной методикой Мак-Скимина на более чистом монокристалле: Pb < 0.1%, Si < 0.01%, Al < 0.25%, Mn < 0.01, Cu < 0.001%, Ca < 0.005% [3]. Модули упругости C_{ij} и термоупругие постоянные $T_{ij} = dC_{ij}/(C_{ij}dT)$ для монокристаллов ИФГ при комнатной температуре были также определены в [4]. Камиллов и Алиев [5] измерили V_l для направлений [100] и [110] в интервале температур от 260 до 300°C и проанализировали характер фазового перехода вблизи точки Кюри.

Указанные выше данные, а также сведения по другим свойствам ИФГ собраны в [6]. Из приведенных данных видно, что упругие свойства ИФГ исследованы лишь при комнатной температуре. Для более высоких температур исследования всех независимых модулей упругости отсутствуют, хотя их температурная зависимость в окрестности точки Кюри T_c может дать дополнительную информацию о механизме магнитного фазового перехода. Характер фазового перехода вблизи точки Кюри исследовался в [5], но только в случае продольных волн для двух направлений.

Задача настоящей работы заключалась в изучении температурной зависимости всех независимых упругих постоянных, полностью описывающих упругую анизотропию ИФГ, в широком интервале температур, включающем T_c .

1. Образцы и экспериментальная методика

Измерение модулей Юнга и сдвига проводили резонансным методом с погрешностью 0.12% на установке с электростатическим возбуждением продольных и крутильных колебаний в образце, принцип работы которой описан в [7]. Относительная погрешность определения модуля на одном и том же образце при изменении температуры определяется точностью измерения резонансной частоты и равна $10^{-4}\%$. Однако погрешность измерения резонансной частоты при высоких температурах и особенно в области магнитного фазового перехода значительно выше из-за возрастания затухания в образце.

Все образцы, предоставленные нам, были вырезаны из одного монокристаллического слитка, выращенного в кристаллизаторе на подложке $Gd_3Fe_5O_{12}$ [8]. Использовалось особо чистое сырье, содержащее следующее количество примесей (в wt.%): Pb < 0.2, Si, Mn, Cu, Co, Ni, Ca, Cr < $(1-2) \cdot 10^{-4}$. Образцы имели вид прямоугольных стержней размером $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}$. Длину образцов измеряли на горизонтальном компараторе типа ИЗА-2 с точностью до 0.01 mm. Плотность образцов при

Таблица 1. Упругие постоянные, модули упругости и плотность ИФГ при комнатной температуре

$T, ^\circ\text{C}$	S_{11}	$-S_{12}$	S_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A	$\rho, \text{kg/m}^3$	Литературная ссылка
	TPa^{-1}			GPa					
23	4.821	1.378	13.089	269.00	107.70	76.40	0.9472	5170	[2]
25	4.917	1.436	13.055	268.00	110.60	76.60	0.9733	5170	[3]
20	4.865	1.416	12.903	270.10	110.90	77.50	0.9736	5188	[4]
20	4.979	1.487	13.316	269.38	114.75	75.10	0.9713	5150	Наст. раб.

комнатной температуре ρ была определена методом гидростатического взвешивания и составляла 5150 kg/m^3 . Необходимые для акустических измерений электроды на двух противоположных гранях и торце образца создавались приклеиванием алюминиевой фольги толщиной $10 \mu\text{m}$ с помощью клея БФ-2. Для улучшения теплообмена и предотвращения окислительных процессов измерения производились в атмосфере газообразного гелия при давлении $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Измерения резонансных частот при различных температурах проводились при нагревании образца (прямой ход) от 20 до 600°C и охлаждении (обратный ход). Однако большая часть экспериментальных данных при разных температурах получена в условиях, когда температура образца медленно поднималась, начиная с комнатной температуры, со скоростью около 2°C/min с остановками для установления температуры при измерениях резонансной частоты. Измерения частот крутильных колебаний образцов в момент резонанса при повышенных температурах были крайне затруднительны из-за большого фона затухания. Поэтому обратный ход для крутильных колебаний снять не удалось. Резонансные частоты продольных колебаний образцов находились в пределах $200\text{--}208 \text{ kHz}$, крутильных — $113\text{--}117 \text{ kHz}$. Значения резонансных частот ν продольных и крутильных колебаний, ориентированных вдоль направлений [100] и [110], при каждой установившейся температуре использовались для расчета модулей Юнга E_{100} , E_{110} и модуля сдвига G_{100} .

Определение модулей упругости проводилось по формуле для резонансной частоты стержня $\nu = [n/(2L)] \times (M/\rho)^{1/2}$, где n — номер гармоники, т.е. число полуволн, укладывающихся на образце в момент резонанса (в нашем случае $n = 1$), L — длина образца при комнатной температуре, M — модуль упругости.

При расчете модулей Юнга вносилась поправка на тепловое расширение. Для модуля Юнга формула имеет вид

$$E = 4\rho L^2 \nu_l^2 [n^2(1 + \Delta L/L)],$$

где ν_l — собственная частота продольных колебаний образца в момент резонанса, $\Delta L/L$ — относительное удлинение образца вследствие теплового расширения в интервале температур от комнатной до температуры измерения.

Измерения для крутильных колебаний осуществлялись на образцах с квадратным сечением, ориентиро-

ванных по оси куба [100]. Вычисление модуля сдвига проводилось по той же формуле, что и для модуля Юнга, но с учетом того, что при кручении образца квадратного сечения последнее не остается плоским [9],

$$G_{100} = 4.742\rho L^2 \nu_l^2 / [n^2(1 + \Delta L/L)],$$

где ν_l — собственная частота крутильных колебаний в момент резонанса.

Данные о коэффициенте линейного расширения $\alpha(T)$, необходимые для расчета модулей E и G , взяты из работы [10].

На основании полученных данных для модулей E_{100} , E_{110} и G_{100} при различных температурах по известным соотношениям [9] были вычислены адиабатические упругие постоянные S_{11} , S_{12} , S_{44} , модули упругости C_{11} , C_{12} , $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ и фактор упругой анизотропии $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$.

2. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены значения S_{ij} , C_{ij} и фактора упругой анизотропии при комнатной температуре, полученные в настоящей работе, вместе с данными [2–4]. Видно, что наши измерения модулей при комнатной температуре находятся в согласии с данными других авторов. Фактор упругой анизотропии ИФГ значительно ближе к единице, чем для большинства материалов кубической сингонии.

Значения S_{ij} , C_{ij} и A для различных температур приведены в табл. 2. На рис. 1 показаны температурные зависимости модулей Юнга и сдвига, измеренные при нагреве (прямой ход) и охлаждении (обратный ход) образцов. Видно, что на кривых $E(T)$ и $G(T)$ отсутствует гистерезис при термодиклировании образцов в режиме нагрев–охлаждение, что свидетельствует о стабильности решетки ИФГ при тепловом воздействии. В ферримагнитной фазе ($T < T_c$) кривые $E(T)$ и $G(T)$ меняются плавно при изменении температуры. Однако зависимости E и G от температуры в ферримагнитной фазе существенно нелинейны, что связано, по-видимому, с влиянием нулевых квантово-механических колебаний [9,11] при температурах ниже температуры Дебая (около 267°C [6]) и с перестройками в кристаллической решетке ИФГ. При приближении к температуре перехода наряду с упругой деформацией возникает деформация магнитострикционной природы, обусловленная изменением ориентации

Таблица 2. Упругие постоянные, модули упругости и фактор упругой анизотропии ИФГ при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	S_{11}	$-S_{12}$	S_{44}	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A
	ГПа ⁻¹			ГПа			
20	4.979	1.487	13.316	269.38	114.75	75.10	0.9713
100	5.038	1.508	13.436	266.80	114.04	74.42	0.9744
150	5.077	1.520	13.512	264.72	113.14	74.01	0.9765
200	5.122	1.531	13.591	262.09	111.78	73.58	0.9790
250	5.172	1.543	13.679	259.06	110.12	73.11	0.9817
260	5.182	1.544	13.695	258.38	109.71	73.02	0.9822
270	5.192	1.546	13.714	257.69	109.28	72.92	0.9827
275	5.197	1.547	13.724	257.34	109.06	72.87	0.9828
280	5.202	1.548	13.734	256.99	108.84	72.81	0.9829
285	5.207	1.548	13.744	256.62	108.59	72.76	0.9830
290	5.202	1.549	13.735	257.15	109.01	72.81	0.9830
295	5.198	1.549	13.726	257.53	109.31	72.85	0.9830
300	5.195	1.548	13.719	257.66	109.34	72.89	0.9830
310	5.200	1.548	13.733	257.13	108.94	72.82	0.9828
320	5.207	1.547	13.748	256.48	108.42	72.74	0.9826
335	5.219	1.548	13.774	255.58	107.80	72.60	0.9826
350	5.232	1.551	13.800	254.76	107.34	72.46	0.9830
400	5.278	1.562	13.888	252.28	106.08	72.01	0.9850
450	5.324	1.574	13.976	249.79	104.80	71.55	0.9870
500	5.371	1.586	14.068	247.37	103.62	71.08	0.9891
550	5.419	1.598	14.158	244.91	102.40	70.63	0.9912
600	5.468	1.610	14.250	242.46	101.17	70.18	0.9934

Экстраполированные значения

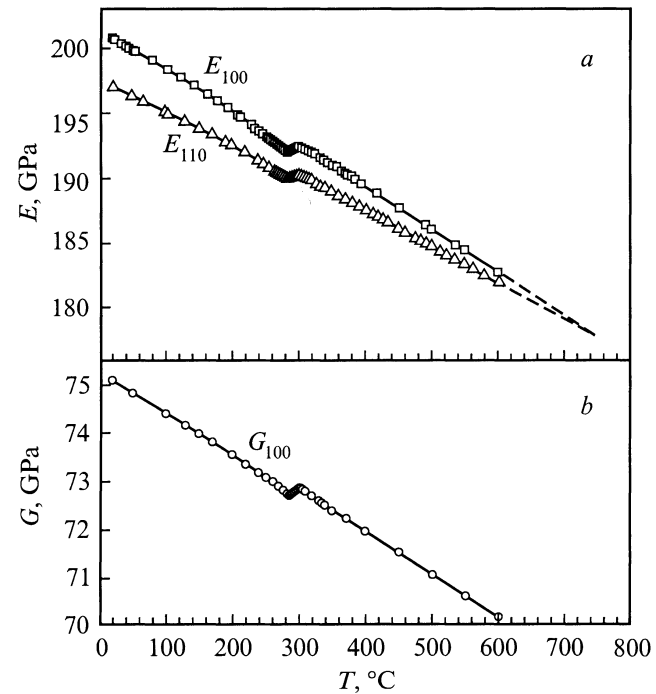
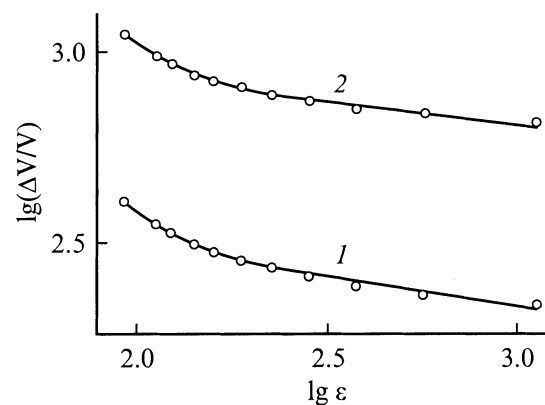
750 | 5.620 | 1.646 | 14.532 | 234.96 | 97.32 | 68.82 | 1.0000

векторов локальной намагниченности. Это вызывает дополнительное понижение значений модулей упругости. Температура Кюри T_c , при которой происходит магнитный фазовый переход, определяется из магнитных измерений методом термодинамических коэффициентов, из комплексной восприимчивости парапроцесса, дифракции поляризованных нейтронов и других независимых измерений. Для ИФГ по данным различных авторов [5,6] температура Кюри лежит в пределах от 275 до 287°С. Известно [12], что T_c повышается с уменьшением количества примесей в кристаллах. Из приведенных данных для температурной зависимости модулей упругости следует, что в исследованном особо чистом ИФГ $T_c = 285^\circ\text{C}$. Следует отметить, что в наших экспериментах не наблюдалось смещение по температурной шкале минимума в точке Кюри на кривых $E(T)$ и $G(T)$ при охлаждении образцов (прямой и обратный ход совпадают).

Вблизи T_c в довольно узком интервале температур от 285 до 300°С наблюдается аномальное поведение модулей упругости, характерное для магнитного фазового перехода. В этой критической области модули Юнга E_{100} , E_{110} и сдвига G_{100} увеличиваются с повышением температуры соответственно на 0.453, 0.441 и 0.135 ГПа.

Известно [5], что критическое изменение скорости звуковых волн в основном не зависит от частоты колебаний до 10^5 – 10^6 Hz и обнаруживает логарифмиче-

скую или степенную зависимость от температуры. Из результатов настоящей работы следует, что изменение скорости звука при приближении к T_c в парамагнитной фазе определяется зависимостью $\Delta V/V = \varepsilon^{-n}$, где n — критический индекс, $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ — приведенная температура, лежащая в области от $9 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} . Это видно из рис. 2, где показана зависимость $\Delta V/V$ от приведенной температуры ε в двойном логарифмическом масштабе для продольной и поперечной волн, распространяющихся вдоль направления [100]. При определении нормального изменения скорости в критической области проводилась экстраполяция температурной за-

**Рис. 1.** Температурная зависимость модулей Юнга (а) и сдвига (б) ИФГ.**Рис. 2.** Зависимость относительного уменьшения скорости продольной и поперечной волны в направлении [100] в критической области от приведенной температуры в двойном логарифмическом масштабе: 1 — $(\Delta V/V)_l$, 2 — $(\Delta V/V)_t$.

висимости $\Delta V/V$ из парамагнитной фазы в аномальную область. Из рис. 2 следует, что как для продольной, так и для поперечной волны критический индекс $n = 0.15$. Этот индекс лежит в интервале теоретических значений, следующем из [13]: $0 \leq n \leq 0.66$. Однако величина определенного критического индекса оказалась значительно ниже, чем та же величина индекса, найденного в [5] из измерений скорости и поглощения. Исходя из теоретической работы [13], следует ожидать, что индекс для скорости должен быть ниже, чем для затухания. Возможно также, что различие в величинах, полученных нами и авторами [5], связано с разным количеством примесей и дефектов в исследованных образцах, что проявляется в более высоких значениях скоростей звука в нашей работе.

В [13] показано, что изменение скорости распространения упругих волн вблизи T_c зависит от типа распространяющейся волны и от типа спин-фононного взаимодействия. Для антиферромагнетика сдвиг угловой частоты упругой волны за счет взаимодействия с системой спинов при приближении к T_c со стороны парамагнитной фазы выражается следующим образом:

$$\Delta\omega(\lambda, \mathbf{q}) = \Delta Vq = -[S_\lambda^2 q / 2MV(\lambda)A^2]f_a(\lambda, \beta), \quad (1)$$

где волновой вектор $\mathbf{q} \rightarrow 0$, S_λ^2 — коэффициент связи фононов с системой спинов, не зависящий от волнового вектора, λ — длина волны, M — масса магнитного иона, $\beta = 1/kT$, f_a — функция температуры, A — постоянная (см. [13]).

Если взаимодействие фононов с системой спинов определяется объемной магнитострикцией, то коэффициент связи S_λ^2 для продольной волны с волновым вектором $\mathbf{q} = q(\sin\theta \cos\varphi + \sin\theta \sin\varphi + \cos\theta)$ и поляризацией $e_l = \mathbf{q}/q$ имеет вид

$$(S_\lambda^2)_l = 6Q^2 d^2, \quad (2)$$

где q , θ и φ являются координатами в сферической системе координат для кристалла с одной из осей, направленной вдоль оси Z ; d — постоянная решетки, Q — силовой коэффициент связи в случае объемной магнитострикции. Из (2) следует, что уменьшение скорости звука вблизи T_c не зависит от направления распространения волны.

Для поперечной волны при поляризации $e_t = -\sin\varphi + \cos\varphi$

$$(S_\lambda^2)_t = (3/2)Q^2 \sin^2\theta \sin^2\varphi \cos^2\varphi. \quad (3)$$

Из (3) следует, что при распространении поперечной волны вдоль одной из осей кристалла $(S_\lambda^2)_t = 0$ и сдвиг скорости вблизи T_c , согласно (1), равен нулю.

Если фонон-магнонное взаимодействие связано с одноионной магнитострикцией, то для продольной волны

$$\begin{aligned} (S_\lambda^2)_l = & 3G_{11}^2 \{ \cos^2\varphi (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) \\ & + \sin^4\varphi (\cos^4\varphi - \sin^2\varphi \cos^2\varphi + \sin^4\varphi) \} \\ & + 4G_{44}^2 \sin^2\theta (\cos^2\theta + \sin^2\theta \cos^2\varphi \sin^2\varphi), \quad (4) \end{aligned}$$

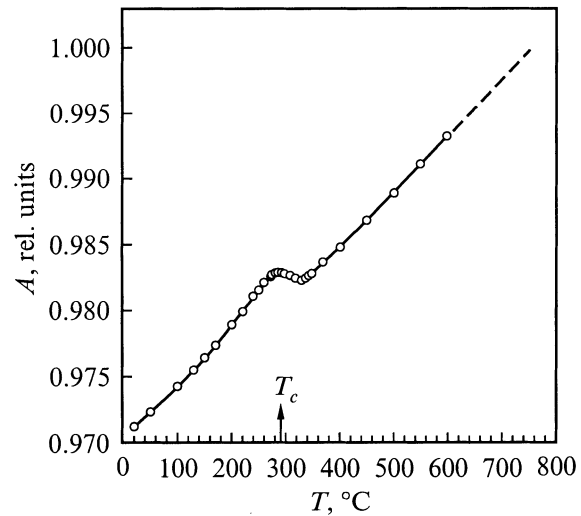


Рис. 3. Зависимость фактора упругой анизотропии ИФГ от температуры.

для поперечной волны

$$\begin{aligned} (S_\lambda^2)_t = & 9G_{11}^2 \sin^2\theta \sin^2\varphi \cos^2\varphi \\ & + G_{44} \{ \cos^2\theta + \sin^2\theta (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)^2 \}. \quad (5) \end{aligned}$$

Здесь G_{11} и G_{44} — силовые коэффициенты связи в случае одноионного магнитострикционного взаимодействия.

В случае одноионной магнитострикции аномалия в температурной зависимости скорости распространения для волн сдвига при приближении к T_c в парамагнитном состоянии, согласно (5), не равна нулю и должна быть такого же порядка, как и для продольных волн.

Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу одноионной магнитострикции. Действительно, относительные изменения модулей сдвига, определяющих скорость распространения поперечных волн вдоль направлений [100] и [110], вблизи T_c не равны нулю: $\Delta C_{44}/C_{44} = 0.0031$ и $\Delta C_s/C_s = 0.0033$. Малое различие в аномалии температурной зависимости модулей сдвига вблизи T_c связано с тем, что кристалл близок к состоянию упругой изотропии, фактор упругой анизотропии $A = 0.983$.

Вторым подтверждением того, что в кристалле имеет место одноионная магнитострикция, может быть анизотропия эффекта аномального падения скорости распространения продольных волн при приближении к T_c . В соответствии с (4) и (5) отношение коэффициентов связи для волн, распространяющихся вдоль направлений [100] и [110], равно $3G_{11}^2 / [(1/16)^2 (3G_{11}^2 + 4G_{44}^2)]$. В случае объемной магнитострикции анизотропия такого эффекта для продольных волн, согласно (2), должна отсутствовать. Существование такой анизотропии было отмечено в [5]. Из настоящих измерений следует, что относительное уменьшение модуля упругости, определяющего скорость продольной волны вдоль направления

[100], за счет критических флуктуаций системы спинов вблизи точки Кюри составляет $\Delta C_{11}/C_{11} = 0.0092$, а для продольной волны вдоль [110] сдвиг частоты $\Delta[0.5(C_{11}+C_{12}+2C_{44})]/[0.5(C_{11}+C_{12}+2C_{44})] = 0.0083$.

Таким образом, аномалии упругих свойств вблизи критической температуры связаны с вкладом одноионного механизма спин-решеточной связи.

Выше критической области при $T > 300^\circ\text{C}$ в парамагнитной фазе модули упругости почти линейно уменьшаются с ростом температуры в соответствии с квазигармонической теорией упругости [9,11].

Из рис. 3, на котором приведена зависимость фактора упругой анизотропии от температуры, видно, что в ферромагнитной фазе при увеличении T фактор A растет быстрее, чем в парамагнитной фазе. Экстраполяция зависимости $A(T)$ показывает, что упругая изотропия ($A = 1$) наступает при 750°C .

Полученные экспериментальные данные по упругим свойствам ИФГ важны не только для физической акустики. Они могут оказаться полезными для оценки износостойчивости изделий, термоупругих напряжений, возникающих при росте монокристаллов и эпитаксиальных пленок, а также для решения некоторых задач в проблеме фазовых переходов.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность Ю.К. Петрене за предоставленные образцы и признательность Б.К. Кардашеву за внимание и помощь в работе.

Список литературы

- [1] D.F. Gibbons, V.G. Chirba. Phys. Rev. **110**, 3, 770 (1958).
- [2] A.E. Clark, R.E. Strakna. J. Appl. Phys. **32**, 6, 1172 (1961).
- [3] T.V. Bateman. J. Appl. Phys. **37**, 5, 2194 (1966).
- [4] S. Haussuhl, D. Mateika, W. Tolksdorf. Z. Naturforsch. **31a**, 3-4, 390 (1976).
- [5] И.К. Камиллов, Х.К. Алиев. ЖЭТФ **65**, 5, 1911 (1973).
- [6] Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шакольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [7] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров, А.В. Степанов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **35**, 525 (1971).
- [8] Б.В. Зайцев, С.Ш. Генделев, А.Г. Титова, В.Г. Куриленко. Электронная техника. Сер. 7. Ферритовая техника **4(16)**, 10 (1968).
- [9] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 254 с.
- [10] S. Geller, G.P. Espinosa, P.V. Crandall. J. Appl. Cryst. **2**, 86 (1969).
- [11] Г. Лейбфрид, В. Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. ИЛ, М. (1963). 230 с.
- [12] Р. Бозорт. Ферромагнетизм / Под ред. Е.И. Кондорского и Б.Г. Лившица. ИЛ, М. (1956). 784 с.
- [13] H.S. Bennet. Phys. Rev. **181**, 2, 978 (1969).