

Особенности фотоиндуцированного магнетизма в некоторых монокристаллах иттрий-железистого граната

© Н.В. Воробьева⁺, В.Б. Митюхляев*

⁺ Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, 450000 Уфа, Россия

* Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, 119421 Москва, Россия

E-mail: vnv@anrb.ru

(Получена 17 сентября 2015 г. Принята к печати 6 октября 2015 г.)

Рассмотрены фотоиндуцированные магнитные явления в монокристаллических иттрий-железистых гранатах, выращенных из раствора в расплаве $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$ с добавлением иридия в исходный расплав. Определены особенности состава и дефектов кристаллического строения образцов в приповерхностном слое. В свете этого предложены объяснения для особенностей фотоиндуцированных магнитных явлений в исследованных кристаллах. Подчеркнута определяющая роль анионов кислорода для фотоиндуцированных магнитных явлений при комнатной температуре, рассмотрена возможная роль вариации количества и состава допанта.

1. Введение

При возбуждении светом атомов в магнитоупорядоченном материале могут возникнуть экситоны, время жизни которых превышает время жизни фотовозбужденного состояния [1]. Таким образом можно изменить магнитное состояние образца, так как на него повлияют нескомпенсированные магнитные моменты экситонов. Это только одна из возможных схем для объяснения явления перемагничивания светом, которое активно исследуется уже около полувека [2,3]. Магнитооптическими материалами для фотоманетизма являются в основном магнитные полупроводники. Популярным фотоманетным материалом является, например, иттрий-железистый гранат ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, ИЖГ) [2–6]. По общим физическим свойствам ИЖГ — это ферритмагнитный диэлектрик, со слабым проявлением полупроводниковых качеств, связанных с неизбежным несовершенством кристаллического строения этого сложного по своей кристаллографии материала [7]. Однако именно полупроводниковые свойства ИЖГ, не важные во многих других аспектах, приводят к существованию в нем фотоиндуцированных магнитных явлений. Фотоманетизм в ИЖГ носит в целом „примесный“ характер: к светочувствительности монокристаллов ИЖГ в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне приводит наличие различного рода кристаллографических дефектов и перераспределение зарядов вблизи этих дефектов [8]. Фотоиндуцированные магнитные явления долгое время находятся в фокусе внимания исследователей в связи с перспективностью их использования для элементов компьютерной памяти. Однако, если несколько десятилетий назад основным практически значимым эффектом для микроэлектроники считалась равновесная переориентация доменной структуры (для макроскопического образца она происходит за микросекунды) [1], то для перспективной современной наноэлектроники более интересны явления в фемтосекундном временном диапазоне. Иттрий-железистый гранат оказался востребован и

в этом аспекте [9]. Кроме того, в отличие от ранних работ по фотоманетизму [1–4], в последнее время интерес исследователей сосредоточен на явлениях, происходящих при комнатной температуре, так как такие эффекты являются намного более практически значимыми [10].

При исследовании фотоактивных монокристаллических иттрий-железистых гранатов наиболее интересны образцы ИЖГ, выращенные из раствора в расплаве $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$, ИЖГ(Ba) [4,5]. В отличие от образцов монокристаллического $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных другими способами, они не показывают фотоиндуцированного перестроения доменной структуры при температуре кипения жидкого азота. Однако при низких температурах они проявляют фотоманетные изменения практически всех основных магнитных характеристик [11], а также проявляют фотоиндуцированные изменения магнитных параметров и при комнатной температуре [6]. Подобное сочетание оригинальных и ценных фотоманетных качеств достойно подробного изучения. В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача установления причин оригинального фотоманетного поведения ИЖГ(Ba).

2. Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны кристаллы ИЖГ(Ba), выращенные с добавлением малой примеси иридия. Проведены исследования элементного состава приповерхностных слоев ростовой поверхности (110).

Измерения проводились с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460LV (фирма JEOL), оснащенного рентгеновским микроанализатором энергодисперсионного типа INCAx-sight (фирма Oxford Instruments). Определение элементного состава проводилось при ускоряющем напряжении 30 кВ (глубина анализа ~ 3 мкм) и 20 кВ (глубина анализа ~ 1.5 мкм).

На рис. 1 показан спектр рентгеновского излучения при ускоряющем напряжении 30 кВ. Видно, что катионы

Результаты измерений приповерхностного элементного состава образцов

Элемент	Глубина анализа 3 мкм	Среднеквадратичная ошибка для 3 мкм	Глубина анализа 1.5 мкм	Средняя квадратичная ошибка для 1.5 мкм	Расчетные значения для формулы $Y_3Fe_5O_{12}$
Y	34.71	0.2	32.34	0.15	36.141
Fe	24.95	0.13	11.64	0.07	37.841
O	38.82	0.26	55.77	0.18	26.018
Ir	1.23	0.2	0	0.16	0
Ba	0	0.04	0.02	0.05	0
Другие возможные элементы	0.29	0.09	0.23	0.08	0

Примечание. Количества элементов приведены в массовых процентах.

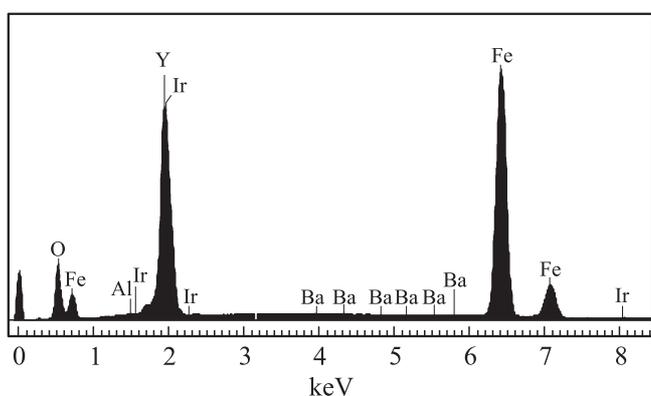


Рис. 1. Спектр рентгеновского излучения при энергии электронов 30 кэВ — анализ поверхности монокристалла $Y_3Fe_5O_{12}$, выращенного из раствора в расплаве $BaO-B_2O_3$ с добавлением катионов иридия. Отмечены пики соответствующих элементов.

бария не присутствуют совсем, соответствующие пики не наблюдаются, однако в составе образца имеется заметное количество иридия. В таблице показаны численные результаты определения элементного состава для расчетной глубины 1.5 и 3 мкм, а также приведены расчетные данные по идеальному элементному составу. Катионы бария в небольшом количестве присутствуют только на глубине 1.5 мкм. Примечательны существенный дефицит ионов железа и переизбыток кислорода для всех сканов, что говорит о высокой степени (и градиенте) дефектности приповерхностного слоя.

Монокристаллы ИЖГ, выращенные из раствора в расплаве $BaO-B_2O_3$, имеют свойства и стехиометрию иттрий-железистого граната [4]. Поэтому приведенные данные относятся именно к приповерхностному слою ростовой грани и отражают особенности изменения состава и структуры кристалла в процессе прекращения его роста и в присутствии легирующей примеси. Так как ранее было показано, что в подобных образцах возможны фотомагнитные явления при комнатной температуре [6], были проведены контрольные эксперименты для подтверждения таких свойств при освещении исследованных ростовых поверхностей (110).

Были проведены измерения фотоиндуцированных изменений магнитострикции $\Delta L/L$ при комнатной температуре. Для регистрации деформаций до и после освещения был использован полупроводниковый линейный тензорезистор из сульфида самария серии $SmS-O-VL$ (производитель — компания СМС-тензо, ФТИ, Санкт-Петербург), предназначенный для проведения измерений в магнитном поле. Тензорезистор был ориентирован в направлении [001] в плоскости (110). Сигнал поступал на вольтметр Agilent 34401a (погрешность измерения напряжения 0.004 %), а затем в автоматическом режиме на компьютер. Магнитное поле создавалось электромагнитом, $((0-250) \pm 1)$ мТл, или постоянным магнитом $SmCo$, (370 ± 1) мТл. Освещение проводилось лампами

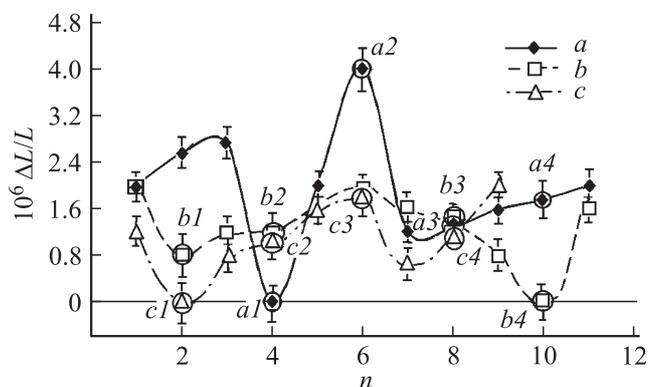


Рис. 2. Изменение линейной магнитострикции $\Delta L/L$ после воздействия света и магнитного поля (160 мТл). n — номер эксперимента. a, b — освещение совместно с магнитным полем, ориентированным вдоль линейного тензорезистора, c — освещение без воздействия магнитного поля. Точки в круговом контуре — сигнал от тензорезистора через 3 мин после выключения света; режим освещения: 10 мин, 275 Вт ($a1$); 10 мин, 60 Вт ($a2$); 5 мин, 60 Вт ($a3$); 5 мин, 275 Вт ($a4$); 10 мин, 275 Вт ($b1$); 10 мин, 60 Вт ($b2$); 20 мин, 60 Вт ($b3$); 20 мин, 275 Вт ($b4$); 10 мин, 275 Вт ($c1$); 10 мин, 75 Вт ($c2$); 20 мин, 75 Вт ($c3$); 20 мин, 275 Вт ($c4$). Другие точки — изменение магнитострикции после выдержки в течение 15 минут в магнитном поле, ориентированном вдоль тензорезистора (точки после $a3, a4, b1-b4$) или без магнитного поля (температурное разрушение светоиндуцированного магнитного эффекта — точки после $a1, a2, c1-c4$).

накалывания мощностью 60, 75, 275, 500 Вт. Время освещения контролировалось секундомером (погрешность измерения времени ± 0.25 с).

При длительном освещении температура образца контролировалась помещенным рядом ртутным термометром; сигнал с тензорезистора снимался после достижения теплового равновесия с окружающей средой (через 2–3 мин после выключения света), погрешность измерения температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

На рис. 2 показаны результаты экспериментов по измерению величины магнитострикции и ее фотоиндуцированных изменений при комнатной температуре в направлении [001]. Расстояние до источника света 50 см, удельная мощность освещения изменяется от 2 до 24 мВт/см². Время распада получаемых изменений ~ 15 мин. Эксперименты различных серий проводились при изменении времени освещения, мощности лампы и исходного магнитного состояния образца. Показано, что освещение во всех случаях изменяет величину магнитострикции при прочих равных условиях. Знак магнитострикции отрицательный (сжатие). Проводились также контрольные измерения при температуре жидкого азота, показавшие фотоиндуцированные изменения магнитострикции, аналогичные описанным в [4].

3. Обсуждение

Ранее предполагалось, что во всех образцах ИЖГ, выращенных из раствора в расплаве ВаО–В₂О₃, имеется некоторое количество катионов Ва²⁺ (и соответственно Fe⁴⁺), обеспечивающих их фотоактивное поведение [12]. В исследованных в настоящей работе образцах прямые измерения состава приповерхностной зоны показывают, что более активные катионы иридия занимают все примесные позиции на глубине 3 мкм, а на глубине 1.5 мкм, где иридий отсутствует, барий присутствует в чрезвычайно малых количествах. Кроме того, имеется значительное количество катионных вакансий (дефицит катионов железа не перекрывается полностью наличием замещающих ионов примеси). На глубине 1.5 мкм дефицит катионов железа больше, чем на глубине 3 мкм.

Наличие большого количества дефектов, а также существование градиента дефектности по расстоянию от рабочей поверхности может служить объяснением закрепления доменных границ и отсутствия даже при низких температурах в подобных образцах фотоиндуцированного их перемещения. Также вызывает сомнение отнесение всех фотоиндуцированных магнитных эффектов при низких температурах в подобных образцах к существованию четырехвалентного железа [11,12], уравнивающего избыточный электрон Ва²⁺ (по сравнению с Fe³⁺). Катионы Ва²⁺ в настоящей работе успешно заменены катионами Ir⁴⁺, а фотоиндуцированные магнитные явления имеют место как при высоких, так и при низких температурах. Более вероятной представляется картина, когда за фотоиндуцированное

изменение магнитных параметров отвечают не только не трехвалентные катионы железа, но фотоиндуцированное перераспределение заряда происходит в некоторой области, включающей примесный катион или катионную вакансию (при низких температурах) или избыточный анион кислорода (при высоких температурах).

Проведем некоторые оценки эффективности фотоиндуцированных изменений магнитных параметров, показывающих, что чувствительность при фотоиндуцированном магнетизме очень велика. Кинетическое уравнение для фотоэлектронов [1]: $dn/dt = G(\omega, J) - n/\tau$. Здесь n — концентрация фотоэлектронов, G — генерация носителей за единицу времени, ω — частота света, J — его интенсивность, τ — время жизни носителя. Примем для двух температур $T_1 = 78$ К и $T_2 = 300$ К времена жизни носителей равными характерным временам наблюдения фотоиндуцированных изменений после воздействия света для этих температур ($\tau_1 = 7200$ с и $\tau_2 = 900$ с соответственно). Скорость теплового распада эффекта примем $dn/dt \approx G(\omega, J) \cdot \exp(\Delta E/2kT_i)$, где ΔE — энергия фотовозбуждения, k — постоянная Больцмана, T_i — соответствующая температура. Допуская $G(\omega, J)$, n и ΔE одинаковыми для двух температур, получим из кинетического уравнения для $n/G(\omega, J)$ величину $\sim 0.1\%$. Это значит, что наблюдаемые фотоиндуцированные изменения сохраняются вплоть до тепловой релаксации 99.9% фотовозбужденных в условиях эксперимента носителей.

Катионы Ir⁴⁺ хорошо подходят по размеру для замещения Fe³⁺ (ионные радиусы практически совпадают). Значит, они могут быть локализованы как в октаэдрических, так и в тетраэдрических узлах. Однако для сохранения зарядового баланса при низкой температуре в этих образцах могут образовываться катионы Fe²⁺, которые локализуются преимущественно в октаэдрической подрешетке, что приводит к фотоиндуцированным магнитным явлениям с выделением тригональных направлений. При комнатной температуре более вероятна локализация избыточного заряда с участием катионных вакансий и кислорода. В случае замещения катионов железа барием деформированными окажутся кислородные октаэдры, так как в тетраэдрических позициях слишком мало места для катиона Ва²⁺. Это также приведет к выделению тригональных направлений при фотоиндуцированных изменениях (направлений симметрии для октаэдрической подрешетки), что подтверждено экспериментальными результатами [4,5].

4. Заключение

Таким образом, уникальность фотоактивного поведения монокристаллических ИЖГ(Ва) объясняется градиентом концентрации дефектов по направлению к поверхности образца. При низких температурах повышенное количество дефектов обеспечивает стабилизацию доменных границ, что выражается в отсутствии фотоиндуцированного перестроения доменной структуры. Наличие

катионных вакансий в приповерхностном слое облегчает транспорт заряда по пути „кислород–кислород“ (анионный механизм фотомagnetизма [6]), что характерно для фотоиндуцированного изменения магнитных параметров при комнатной температуре.

Проведенные эксперименты подтверждают ведущую роль для высокотемпературного фотомagnetизма упругих напряжений и зарядовых особенностей, вызванных дефектами. Катионные внедрения из шихты в ферромагнитную подрешетку (вид и даже заряд внедренного катиона) в этом случае играют второстепенную роль. Тем не менее наличие катионов Ir^{4+} (а не Ba^{2+}) на месте Fe^{3+} помогает зарядовому балансу при условии переизбытка ионов O^{2-} , т.е. присутствие катионов иридия также способствует фотоиндуцированному транспорту заряда и фотомagnetизму при комнатной температуре.

Авторы благодарят В.Л. Темерова (ИФ СО РАН) за предоставление монокристаллов граната.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-01224 а).

Список литературы

- [1] В.Ф. Коваленко, Э.Л. Нагаев. УФН, **148** (4), 561 (1986).
- [2] R.W. Teale, D.W. Temple. Phys. Rev. Lett., **19**, 904 (1967).
- [3] N. Ichinose, H. Yokoyama, K. Hisatake, K. Ohta. J. de Physique Collog., **38** C1-215 (1977).
- [4] Н.В. Воробьева. Автореф. канд. дис. (Уфа, ИФМК УНЦ РАН, 1999).
- [5] Н.В. Воробьева. Кристаллография, **56** (3), 362 (2011).
- [6] Н.В. Воробьева, Р.З. Халилов. ФТП, **46** (4), 469 (2012).
- [7] С. Крупичка. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов* (М., Мир, 1976) т. 1, с. 116.
- [8] Н.В. Воробьева. Неорг. матер., **49** (2), 190 (2013).
- [9] F. Atoneche, A.M. Kalashnikova, A.V. Kimel, A. Stupakiewicz, A. Maziewski, A. Kirilyuk, Th. Rasing. Phys. Rev. B, **81**, 214440 (2010).
- [10] Y. Kajiwara, K. Harii, S. Takahashi, J. Ohe, K. Uchida, M. Mizuguchi, H. Umezawa, H. Kawai, K. Ando, K. Takahashi, S. Maekawa, E. Saitoh. Nature, **464**, 262 (2010).
- [11] Р.А. Дорошенко. Автореф. докт. дис. (Уфа, ИФМК УНЦ РАН, 2000).
- [12] Н.В. Воробьева, Р.А. Дорошенко. Физика низких температур, **25** (5) 478 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Particularities of photoinduced magnetism in some yttrium–iron garnet single crystals

N.V. Vorob'eva⁺, V.B. Mityukhlyev*

⁺ Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, 450000 Ufa, Russia

* Research Center for Surface and Vacuum, 119421 Moscow, Russia

Abstract Photoinduced magnetic phenomena have been considered in single-crystal yttrium–iron garnets grown from a molten solution $\text{BaO–B}_2\text{O}_3$ with addition of iridium in the initial melt. Special features of crystalline structure defects have been determined in the surface layer of samples. In view of this the explanation is proposed for the features of the photoinduced magnetic phenomena in the crystals investigated. The decisive role of oxygen anions is emphasized for photoinduced magnetism at the room temperature. The possible role of variation in the number and composition of the dopant is considered.