

# Оптические спектры нанокерамик железо-иттриевого граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , полученных методом интенсивной пластической деформации

А. А. Махнёв<sup>1)</sup>, Б. А. Гижевский, Л. В. Номерованная

Институт физики металлов РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 3 декабря 2009 г.

Представлены результаты исследования методом спектроскопической эллипсометрии особенностей оптических свойствnanoструктурных образцов железо-иттриевого граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG) в диапазоне 0.5–4.7 эВ, включающем как область фундаментального поглощения, так и низкоэнергетические электронные возбуждения. Результаты обсуждаются в сопоставлении с данными измерений монокристалла YIG. Обнаружено принципиальное отличие дисперсии оптических функций в nanoструктурных образцах по сравнению с монокристаллом, проявившееся в перераспределении спектральной плотности из области энергий выше фундаментального края поглощения в область ниже края. Показано, что энергетическое положение основных электронных переходов в nanoструктурных образцах в сравнении с монокристаллом в целом сохраняется, в то же время происходит усиление интенсивности низкоэнергетических переходов. Обсуждаются возможные причины усиления и разрешения тонкой структуры поглощения в зонной щели nanoструктурного  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

1. В настоящее время большой научный и практический интерес представляет изучение оптических и магнитооптических свойств магнитных оксидных материалов в nanoструктурном состоянии. В частности, интерес к nanoструктурным ферритам связан с возможностью их использования в лазерной технике, покрытиях, нанокомпозитах [1–3]. В работе [4] сообщалось об обнаружении ферроэлектрического эффекта в дефектных образцах железо-иттриевого граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG). Nanoструктурные образцы YIG, получаемые неравновесными методами, также могут иметь высокий уровень дефектов (дефекты на поверхности и в объеме кристаллитов, вакансии по катионной и кислородной подрешетках) и, следовательно, обнаруживать неожиданное поведение физических свойств. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют работы, посвященные изучению особенностей электронной структуры nanoоксидов, и это осложняет интерпретацию физических свойств оксидных наноматериалов и, в целом, понимание природы наносостояния. Оптическая спектроскопия является эффективным способом изучения электронной структуры материалов, тем не менее, она слабо используется в исследованиях наноматериалов. Поэтому представляется своевременным использовать оптические методы, в частности, эллипсометрию в широкой спектральной области для исследования фундаментальных характеристик электронной структуры и специфики низкоэнергетических оптических возбуждений  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  в nanoструктурном состоянии, а также проследить их изменение в зависимости от технологических параметров получаемых образцов.

2. Оптические свойства YIG (ферримагнетик с  $T_N = 555$  К) хорошо изучены на объемных монокристаллах и эпитаксиальных пленках как в области фундаментального поглощения  $E > 2.6$  эВ, так и в области относительно высокой прозрачности (0.15–1.24 эВ) [5–8]. Кристаллическая решетка соединения (пр. группа  $O_h^{10}\text{-}Ia\bar{3}d$ ) имеет две неэквивалентные (окта- и тетраэдрические) позиции, заполненные ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в соотношении 2:3, что приводит к сложности оптического спектра. Традиционно анализ богатой тонкой структуры на фоне широких интенсивных полос фундаментального поглощения, а также особенностей вблизи и ниже фундаментального края проводят в рамках теории кристаллического поля. Авторы работы [8] предложили зонную модель, предполагая присутствие локализованных  $\text{Fe}(3d)$  мультиплетных состояний, расщепленных окта- и тетраэдрическими кристаллическими полями в запрещенной щели выше вершины  $\text{O}(2p)$  зоны. К настоящему времени выполнен первоосновной расчет электронной структуры и оптических свойств в приближении локальной плотности с учетом одноузельного кулоновского взаимодействия  $LSDA + U$  [9], согласно которому соединение YIG является изолятором с переносом заряда (края фундаментального поглоще-

<sup>1)</sup> e-mail: almakhnev@imp.uran.ru

ния формируется переходами O(2p)–Fe(3d)) с зонной щелью  $\sim 2.66$  эВ, близкой к экспериментальному значению [10].

В настоящей работе выполнено исследование электронной структуры наноструктурных образцов YIG методом спектроскопической эллипсометрии в диапазоне 0.5–4.7 эВ. Основное внимание уделено сравнению особенностей дисперсии оптических функций наноструктурных образцов с таковыми для монокристалла.

**3.** Измерения оптических постоянных показателей преломления  $n$  и поглощения  $k$  выполнены методом Битти при комнатной температуре на автоматизированном эллипсометре, собранном на базе вычислительного комплекса КСВУ-12 и угле падения света на образец  $67^\circ$  с погрешностью 2–4%. По значениям  $n$  и  $k$  рассчитаны действительная,  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ , и мнимая,  $\epsilon_2 = 2nk$ , части комплексной диэлектрической проницаемости и действительная часть комплексной оптической проводимости  $\sigma = nk\omega/2\pi$  ( $\omega$  – циклическая частота световой волны). Наноструктурные высокоплотные образцы YIG приготовлены способом кручения под давлением из крупнозернистого порошка YIG и аттестованы рентгеноструктурным методом [11]. Образец №1 подвергался только сжатию давлением 10 ГПа без вращения наковален и поэтому наименее деформирован. Степень деформации сдвига образцов №2 и №3 пропорциональна углу поворота наковален (соответственно,  $\varphi = 20^\circ$  и  $360^\circ$ ). Размеры кристаллитов составляли  $\sim 40$  нм для образца №1 и  $\sim 20$  нм для остальных. Несмотря на близость размеров кристаллитов, увеличение степени деформации, по нашему мнению, приводит к росту концентрации точечных и иных дефектов [11].

**4.** На рис.1 приведена дисперсия действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости монокристалла и наноструктурных образцов YIG. Спектральные зависимости оптической проводимости приведены на рис.2. Обратимся, прежде всего, к спектрам монокристалла. Для монокристалла YIG выше фундаментального края спектры  $\epsilon_2(E)$  и  $\sigma(E)$  имеют высокую интенсивность. Энергетическое положение основных особенностей межзонного поглощения (при  $\sim 2.8$ ,  $\sim 3.4$ ,  $\sim 3.8$  и  $\sim 4.3$  эВ) совпадает с полученными ранее данными [5–8]. Принимая во внимание расчеты зонного спектра и диэлектрических функций YIG [9], интенсивная широкая полоса поглощения при 3–5 эВ формируется электронными переходами из состояний O(2p) в состояния Fe(3d) и Y(4d, 5s). Как и во многих ферритах, край фундаментального поглощения в YIG не ярко выражен (увеличение поглощения на порядок проис-

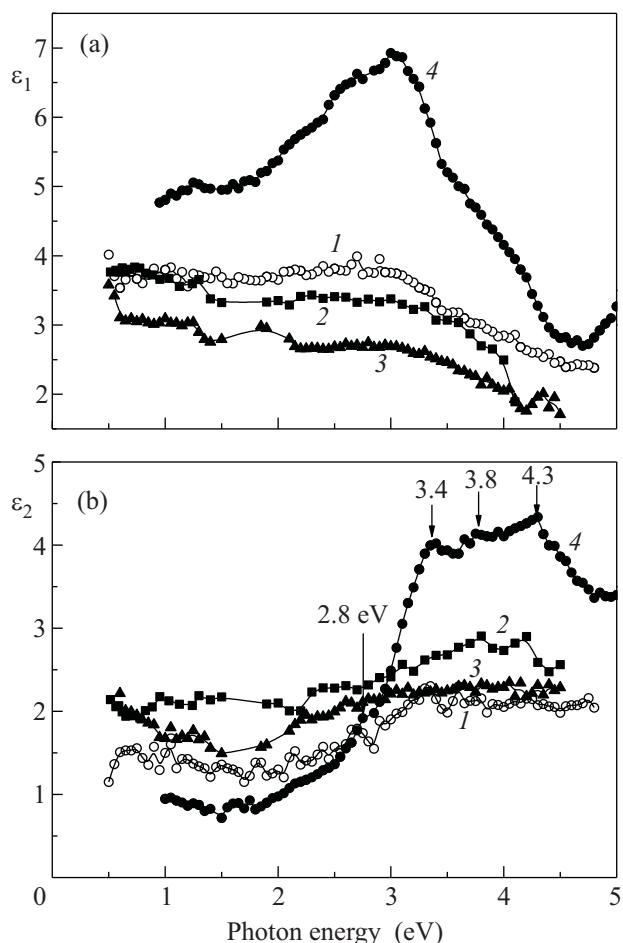


Рис.1. Спектры действительной  $\epsilon_1(E)$  (а) и мнимой  $\epsilon_2(E)$  (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости наноструктурных образцов  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (№1, №2, №3) и монокристалла (кривая 4)

ходит в широком интервале от 2 до 3 эВ), в формировании края принимает участие несколько интенсивных электронных переходов. Заслуживает особого внимания факт, что в области спектра вблизи и ниже фундаментального края при использовании эллипсометрического метода выявлены особенности, отчетливо проявившиеся на кривой диэлектрической функции  $\epsilon_2(E)$ : широкая площадка с центром при  $\sim 2.2$  эВ, полосы с центром при 1.7 эВ,  $\sim 1.3$  эВ и  $\sim 1.0$  эВ. В наноструктурных образцах дополнительно проявляется также полоса при 0.6 эВ. Ранее эти полосы были разрешены лишь при измерении пропускания и в модуляционных спектрах. Полосы при 1.0 и 0.6 эВ в номинально чистых образцах YIG не наблюдались. Отметим, что хотя в зонный расчет электронной структуры YIG [9] были включены эффекты внутриатомных корреляций, теоретический спектр  $\epsilon_2(E)$ , в отличие от экспериментального, не показал

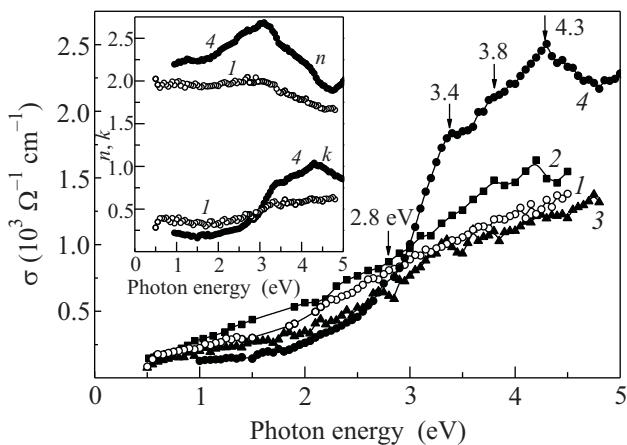


Рис.2. Спектры оптической проводимости  $\sigma(E)$  наноструктурных образцов  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (№ 1, № 2, № 3) и монокристалла (кривая 4). На вставке – спектры показателей преломления  $n(E)$  и поглощения  $k(E)$

присутствия вклада от локализованных состояний ни в щели, ни вблизи фундаментального края. Известно, что оптические переходы в интервале энергий вблизи и ниже 1 эВ связывают с наличием ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$  при легировании или нарушении стехиометрии YIG [12, 13]. Поэтому мы полагаем, что в наших образцах присутствуют ионы Fe с валентностью, отличной от 3+. Появление этих ионов, возможно, связано с нарушением стехиометрии под действием интенсивных пластических деформаций. Концентрация таких ионов возрастает с увеличением степени деформации. Ранее изменение валентности катионов при деформациях сдвига наблюдалось в оксиде  $\text{CuO}$  и YIG, приготовленных размолом в шаровой мельнице [14, 15]. Обратим также внимание на работу [16], где показано, что даже в монокристаллах YIG до 10% атомов иттрия могут находиться в окта- и тетра-позициях иона  $\text{Fe}^{3+}$  и наоборот. Такой обмен приводит к снижению симметрии от  $I\bar{a}3d$  до  $R\bar{3}$  без изменения центра инверсии и, возможно, является внутренней характеристикой гранатов.

Присутствие антиструктурных ионов  $\text{Y}^{3+}$  на местах  $\text{Fe}^{3+}$  было зафиксировано на высокочистом монокристалле в спектрах ЯМР [17]. Возможно, что особенности поглощения ниже 2.8 эВ в наших наноструктурных образцах обусловлены присутствием антиструктурных ионов иттрия. Любое нарушение трансляционной симметрии может привести к появлению электронных состояний в щели изолятора. Имеется и другое мнение о природе внутрищелевых электронных состояний номинально чистых монокристаллов. Обнаружение в ферритах бесструктурного или разрешаемого на несколько подполос оптического поглоще-

ния ниже фундаментального края связывают с нестабильностью  $p-d$ -переходов из-за самозахвата экситонов и образования электронно-дырочных капель [18]. Следует также иметь в виду напряженное состояние поверхности наших образцов, что может приводить к некоторым искажениям спектров.

Вnanoструктурных образцах YIG спектральный профиль оптических функций существенно отличается от монокристалла. Во-первых, численные значения  $\epsilon_2$  и  $\sigma$  в области фундаментального поглощения значительно понижены и, напротив, в спектральной области ниже края принимают существенно более высокие значения. Обнаруженное в nanoструктурных YIG перераспределение спектральной плотности электронных переходов от высоких энергий  $E > 3.0$  эВ в область  $E < 3.0$  эВ обусловлено дисперсией показателя поглощения  $k(E)$  (рис.2, вставка). Во-вторых, для образца № 1 (сдвиговая деформация отсутствует) спектры  $\epsilon_2(E)$  и  $\sigma(E)$  хотя и проявляют особенности, энергетическое положение которых близко к наблюдаемому в монокристалле как в области выше фундаментального края, так и ниже, но обнаруживают заметно лучшее разрешение и некоторое смещение в низкоэнергетическую область спектра (рис.1b и 2). Так, затянутый спад оптических функций  $\epsilon_2(E)$  и  $\sigma(E)$  для низкоэнергетического крыла полосы поглощения при  $E < 2.8$  эВ, наблюдаемый в монокристалле, для образца № 1 оказался разрешенным на несколько слабых пиков (на кривой функции  $\epsilon_2(E)$ : 1.8, 2.15, 2.5, 2.7 эВ). Кроме того, энергетическое положение последнего пика (2.7 эВ) для образца № 1, возможно, отражает незначительное (на  $\sim 0.1$  эВ) смещение края поглощения с переносом заряда по сравнению с монокристаллом. Аналогичное поведение на этих же образцах было отмечено при исследовании магнитооптического эффекта Керра [11]. Что касается особенностей при более низких энергиях (пики при 1.3, 1.0 и 0.6 эВ), то кажется удивительным, что они более отчетливо, чем в монокристалле, проявились в nanoструктурном образце № 1 в эллипсометрических измерениях. Причиной такого выравнивания электронных переходов в окне прозрачности YIG является увеличение численных значений функции  $k(E)$  из-за рассеяния на наночастицах и возрастание числа дефектов. При приложении сдвиговой деформации и увеличении ее степени (образцы № 2 и № 3) происходит дальнейшее достаточно резкое возрастание абсолютных значений показателя поглощения  $k(E)$  (также  $\epsilon_2$  и  $\sigma$ ) в спектральной области ниже фундаментального края поглощения. Это обстоятельство не только не приводит к увеличению отражательной способности, а напротив, к понижению

ее, что связано с одновременным уменьшением показателя преломления  $n(E)$  (в качестве примера дана вставка на рис.2). При увеличении сдвиговой деформации наблюдается размытие и незначительное смещение, но не исчезновение, структур в спектрах оптических функций, что может быть связано с повышением дефектности. Таким образом, из сопоставления дисперсии оптических функций наноструктурных образцов YIG и монокристалла видно, что при значительном перераспределении оптического спектрального веса все основные переходы в nano-YIG сохраняются, и вместе с этим в низкоэнергетической области проявляются сравнительно слабые переходы, связанные со специфической дефектностью нанооксидов.

5. Можно было ожидать, что наноструктурное состояние приведет к значительному уширению тонкой структуры оптических спектров или к бесструктурному поглощению ниже фундаментального края. Однако, напротив, в изученных нами наноструктурных образцах YIG вблизи и ниже края обнаружено возрастание интенсивности поглощения и разрешение тонкой структуры, обусловленное увеличением численных значений показателя поглощения  $k$ . Эффект высовечивания реальных электронных переходов в образцах nano-YIG, полученных методом деформации под давлением, может быть связан с увеличением числа точечных дефектов, появлением вакансий и антиструктурных ионов, изменением валентности железа, но также с усилением вероятности оптических переходов вследствие понижения локальной симметрии и снятия ограничения на правила отбора. В целом, в работе продемонстрирована эффективность метода эллипсометрии в исследовании электронной структуры наноструктурных оксидов. Выявлены существенные особенности спектров оптических функций nano-YIG в сравнении с монокристаллом, связанные с перераспределением оптического спектрального веса из высокоенергетической области в низкоэнергетическую. В области энергий ниже края фундаментального поглощения в nano-YIG обнаружены электронные переходы, связанные со специфической дефектностью наноструктурных образцов YIG. Выявлены особенности электронной структуры образ-

цов nano-YIG в широкой области энергий при различных степенях деформации и примерно одинаковых размерах кристаллитов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проекты # 08-03-99071-офи, # 10-02-0050, программой ОФН РАН “Физика новых материалов и структур”, интеграционным проектом УрО РАН и СО РАН.

1. A. J. Lu, K. Ueda, H. Yagi et al., *J. Alloys Compounds* **341**, 220 (2002).
2. J. W. Lee, J. H. Oh, J. C. Lee et al., *J. Magn. Magn. Mater* **272-276**, 2230 (2004).
3. X. Z. Guo, B. G. Ravi, Q. Y. Yan et al., *Ceramic International* **32**, 61 (2006).
4. E. Kita, S. Takano, K. Kohn et al., *J. Magn. Magn. Mater* **104-107**, 499 (1992).
5. D. L. Wood and J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.* **38**, 1038 (1967).
6. S. Wittekoek, T. J. A. Popma, J. M. Robertson et al., *Phys. Rev. B* **12**, 2777 (1975).
7. G. B. Scott, D. E. Lacklison, and J. L. Page, *Phys. Rev. B* **10**, 97 (1974).
8. S. H. Wemple, S. L. Blank, J. A. Seman et al., *Phys. Rev. B* **9**, 2134 (1974).
9. W. Y. Ching, Zong-quan Gu, and Yong-Nian Xu, *J. Appl. Phys.* **89**, 6883 (2001).
10. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin et al., *JETP Letters* **82**, 603 (2005).
11. Б. А. Гижевский, Ю. П. Сухоруков, Е. А. Ганьшина и др., *ФТТ* **59**, 1729 (2009).
12. F. Lucari, C. Mastrogiovanni, E. Terrenzio et al., *J. Magn. Magn. Mater* **20**, 84 (1980).
13. Z. V. Gareyeva and R. A. Doroshenko, *J. Magn. Magn. Mater* **268**, 1 (2004).
14. D. A. Zatsepina, V. R. Galakhov, B. A. Gizhevskii et al., *Phys. Rev. B* **59**, 211 (1999).
15. R. J. Joseyphus, A. Narayanasamy, A. K. Nigam et al., *J. Magn. Magn. Mater* **296**, 57 (2006).
16. J. Dong and K. Lu, *Phys. Rev. B* **43**, 8808 (1991).
17. P. Novak, J. Englich, H. Stepankova et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 545 (1995).
18. R. V. Pisarev, A. S. Moskvin, A. M. Kalashnikova et al., *Phys. Rev. B* **79**, 235128 (2009).