

无铅 In-BCVIG 单晶及其磁光特性

刘玉龙 张鹏翔 李顺芳

中国科学院物理研究所, 北京 100080

A. PAOLETTI P. PAROLI A. TUCCIARONE

意大利国家研究中心固体电子学研究所

1991 年 6 月 24 日收到

用无铅助熔剂法生长了掺铟的铋钙钒铁石榴石 ($\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{3-x}\text{In}_y\text{V}_z\text{O}_{12}$) 单晶, 采用本文所述的助熔剂, 均长出了线度在 10 mm 以上的晶粒完整、包容物很少的高质单晶. 选用 $x = 0.90$, $y = 0.12$ 的单晶, 在 0.7—2.2 μm 波长范围内测量了法拉第磁光旋转角 θ_F 和光吸收系数 α . 我们的结果表明无铅 In-BCVIG 单晶是磁光优值 ($M = \frac{|\theta_F|}{\alpha}$) 很高的材料. 加之还具有低而可变的饱和磁化强度 $4\pi M_s$, 较高的居里温度 T_c , 相当大的磁光旋转和低的材料成本, 这些优点将使无铅 In-BCVIG 在可见光区和近红外区的磁光器件中获得重要应用.

PACC: 7820L

引 言

磁光效应是人们熟知的现象. 用钇铁石榴石 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (简记 YIG) 磁光效应可制成光传输中的若干关键性器件并已在光通讯等领域获重要应用^[1]. 磁光材料及其应用不但有力地推动了磁光效应的研究, 而且促进了激光、光电子学、光信息处理等新技术的发展. 二者结合, 互相补充促进了各自领域的深入发展, 所以探索和研究新的磁光材料仍是当前热门课题之一.

Bi^{3+} 离子对磁光增强的行为是在测量成份为 $\text{BiCa}_2\text{Fe}_4\text{VO}_{12}$ 的石榴石的磁光旋转时发现的^[2]. Bi^{3+} 对磁光增强的机制及其可能的应用一直受到人们的注意和研究. 这一发现不仅为理论工作提出了新课题, 而且给应用这类材料于各种磁光器件带来了光明的前景. 各种含 Bi 的替代型铁石榴石不断出现, 目的在于寻求在可见光区和近红外区具有大的法拉第磁光旋转角 (θ_F) 和相应小的光吸收系数 (α) 的优质磁光材料. 分子式为 $\{\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\}[\text{Fe}_{2-y}\text{In}_y](\text{Fe}_{3-x}\text{V}_z)\text{O}_{12}$ (简记 In-BCVIG) 单晶的磁性及微波特性曾受到关注^[3]. 我们在研究其极向克尔磁光效应时, 曾预计在 $x = 1.0$ 有少量 In^{3+} ($y < 0.15$) 代入, 并设法降低 α , 可望得到低而可变的饱和磁化强度 ($4\pi M_s$), 大 θ_F 的优质磁光材料^[4]. 本文报道用无铅助熔剂法生长 In-BCVIG 单晶的工艺以及给出这些单晶在 0.7—2.2 μm 范围内的磁光法拉第旋转谱和光吸收谱. Bi^{3+} 的代入使 θ_F 显著增大, 而

它的光吸收系数并不增大, 结果表明无铅 In-BCVIG 单晶是磁光优值 $(M = \frac{|\theta_F|}{\alpha})$ 很高的材料。

样品与测量

助熔剂法是生长铁石榴石单晶的常用方法之一。为比较起见, 本实验选用的两样品之一 In-B1, 是用 Bi_2O_3 -PbO- B_2O_3 助熔剂生长的, 详见文献[3]。In-B2 则从 Bi_2O_3 , CaCO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 和 In_2O_3 混合物中生长的。生长程序如下: 将装入坩埚的混合物加热至 1200°C 并保温 10h, 快降至 1160°C , 接着以 $0.5\text{--}1^\circ\text{C}/\text{h}$ 速度平稳降至 1120°C 时, 再保温 10h, 再以 $0.5\text{--}1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度平稳降至 980°C , 停电随炉冷却。

上述条件已成为生长无铅 In-BCVIG 单晶的成熟工艺, 即单晶生长重复性好。对于不同掺铟、钒含量的材料, 每次都能长出线度在 10 mm 以上的包容物极少的单晶。无铅助熔剂法生长 In-BCVIG 单晶无毒性, 并且腐蚀性也低, 加之原材料便宜, 单晶成本低, 具有实用价值。

经化学分析, 本实验选用了成分均为 $x = 0.90$, $y = 0.12$ 的两种晶体。X 射线分析表明, 晶体呈棱形的自然表面为 (110) 面, 所测样品均沿 (110) 面割开, 经机械和化学抛光成光学镜面。In-B1 和 In-B2 样品的厚度分别为 $73\ \mu\text{m}$ 和 $84\ \mu\text{m}$ 。

法拉第磁光旋转谱是用偏振调制法测量的, 测量系统详见文献[5]。测量精度为 ± 0.005 度。本文中所有数据均取自 5000 Oe 的外加磁场。整个测量均在室温下进行。

在 Cary 14 分光光度计上进行了光吸收和透光率的测量。在波长为 $0.7\text{--}2.2\ \mu\text{m}$ 范围内, 样品的光吸收系数 α 的确定可参见文献[6]。

结果与讨论

用上述方法生长出的 In-BCVIG, 比之微波用的 In-BCVIG 单晶生长工艺区别在于: (1) 在助熔剂中取消了 PbO。(2) 最高保温温度降低了 50°C 。(3) 晶格完整, 内无包杂, 产量高。磁性测量表明其磁化强度可从 $0\text{--}550\ \text{Gs}$ 间调整。In-B1 和 In-B2 的 $4\pi M_s$ 均为 $350\ \text{Gs}$ 。居里点 (T_c) 为 220°C 。

用纯 YIG 单晶测得的法拉第旋转角 θ_F 和光吸收系数 α 与文献值一致^[7], 见图 1, 说明用上述仪器所测得数据是可靠的。图 1 给出 In-B1, In-B2 单晶的 θ_F 和光吸收系数 α 。由此可得其磁光优值 $M = \frac{|\theta_F|}{\alpha}$, 见图 2。为作比较, 同时引用了 YIG, BiCaVIG 单晶材料的磁光优值^[7,8]。Bi³⁺ 离子的代入使 In-B1 和 In-B2 的 θ_F 有显著的增大, In-B2 的光吸收系数并无增大。由含 PbO 助熔剂生长的 In-B1, 它的光吸收系数不仅在可见光区增大, 而且也影响到了近红外区。从图 2 可见, In-B2 单晶的磁光优值比 YIG 和 BiCaVIG 等磁光材料的磁光优值大。无铅 In-BCVIG 单晶材料的磁光优值比目前已知同等 $4\pi M_s$ 材料的磁光优值都大。

Bi 离子引起铁石榴石磁光增强的事实已被证实^[8]。普遍认为这种增强因 Bi 离子具

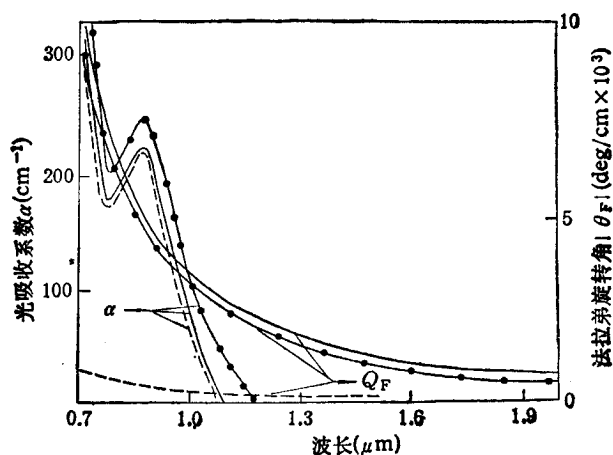


图1 In-B1, In-B2 和 YIG 的法拉第旋转角 θ_F 和光吸收系数 α 与波长的关系
 ---为 YIG; ● 为 In-B1; — 为 In-B2

有强自旋轨道耦合系数,使 Bi^{3+} 的 6p 轨道与 O^{2-} 的 2p 轨道或与 Fe^{3+} 的 3d 轨道的混合,使 $E_c = 2.70\text{eV}$ 的电荷转移的振子强度被 Bi^{3+} 加强,并直接影响到近红外区,所以 θ_F 的增大同 Bi 含量成线性比例。Scott 等人认为 Bi 在铁石榴石中增

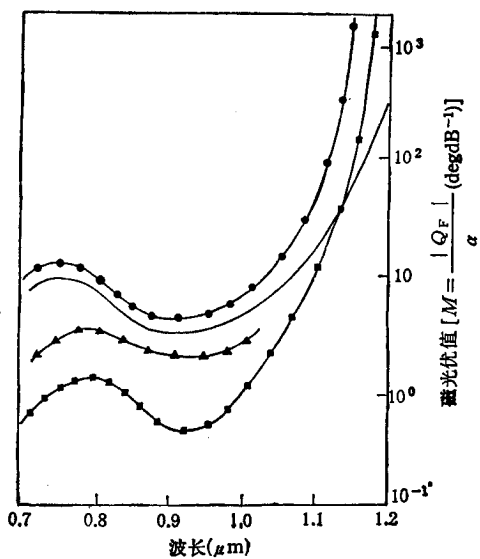


图2 In-B1, In-B2, YIG 和 BiCaVIG 的磁光优值 ($M = \frac{|\theta_F|}{\alpha}$) 的比较

■ 为 YIG (文献值); ▲ 为 BiCaVIG (文献值);
 ○ 为 In-B1; ● 为 In-B2

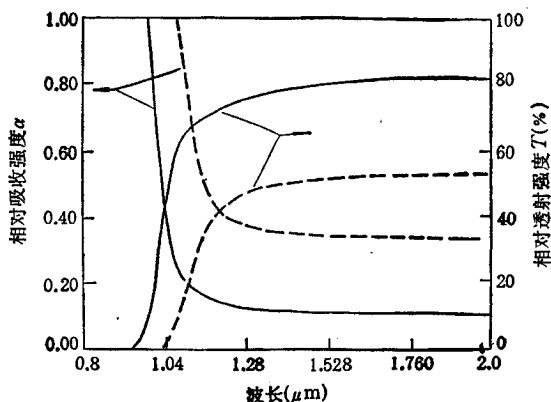


图3 Pb^{2+} 离子对光吸收和透射谱的影响
 ---为 In-B1; — 为 In-B2

加了 (Fe^{3+}) 和 [Fe^{3+}] 间存在的超交换作用,造成跃迁几率的增加,也会导致磁光的增强^[9]。另外, Bi^{3+} 的置换增强了 Fe^{3+} 之间的交换作用,即增强了 (Fe^{3+})- O^{2-} -[Fe^{3+}] 间的超交换作用。由于增强了 (Fe^{3+}) 与 [Fe^{3+}] 间的超交换作用^[10],即使在两次晶格 Fe^{3+} 相近时,仍保持着相对高的居里点 ($T > 250^\circ\text{C}$)。

在 BiCaVIG 和其它含 Bi 铁石榴石中,发现随 Bi 含量的增加,引起光吸收系数的

增大,最终影响磁光优值的增大。这一现象受到关注和研究^[1]。人们对 Pb^{2+} 进入 Bi 替代铁石榴石中的机制看法不一,但认为 α 的增大与 Pb^{2+} 有关是一致的。普遍认为由 PbO , PbF_2 作助熔剂时,晶体中就有 Pb^{2+} 离子进入,这就必然由 Fe^{4+} 产生与其作电荷补偿。而 Fe^{4+} 有强的光吸收,因而导致晶体的光吸收系数增大^[11,12]。图 3 所示 In-B1 和 In-B2 的光吸收与透射谱也可证实。In-B2 的近红外吸收主要来自于样品表面的反射损耗,与理论计算值相符合^[6]。而 In-B1 的吸收则大得多。经红外 MCD 法测量,发现其有一定数量的 Fe^{4+} 存在。我们的结果表明 Bi^{3+} 本身在铁石榴石中,不会引起光吸收系数的增大。而应用于磁光材料的铁石榴石必须避免 Pb^{2+} 离子的进入,而选用无铅助熔剂则是有效的途径之一。

Bi^{3+} 和 Ca^{2+} 离子完全替代了十二面体内的 Y^{3+} 离子,除考虑 Bi^{3+} 离子对磁光增强外, Ca^{2+} 离子不仅对四面体中 V^{5+} 离子作电荷补偿,已有研究表明适量 Ca^{2+} 离子代入,也会有效地减少材料的光吸收^[13]。这对磁光器件的应用是很重要的。再则稀土离子完全被 Bi^{3+} , Ca^{2+} 替代,也相应降低了材料成本。

在 In-BCVIG 中, V^{5+} 和 In^{3+} 离子分别替代四面体和八面体中的部分 Fe^{3+} 离子,以调节次晶格的磁性。除 Bi^{3+} 离子外,适量 V^{5+} 替代也会促使 $[Fe^{3+}]$ 和 (Fe^{3+}) 间的交换作用增加^[14],导致居里温度上升。 In^{3+} 离子的代入,晶体的磁晶各向异性下降很快^[2]。这对磁光应用也很有价值。也有实验证实,适量 In^{3+} 离子的代入对磁光旋转有所增强^[4]。

结 语

用无铅助熔剂法生长 In-BCVIG 单晶具有重复性好、晶体完整、晶粒大、产量高等优点。磁光测量表明,无铅 In-BCVIG ($x \leq 1.0$, $y < 0.14$) 单晶是磁光优值很高的材料。它的多种离子替代为材料的特性提供多种选择,使之具有可变的、相当低的 $4\pi M_s$, 较高的居里温度和相应低材料成本。这些优点将使 In-BCVIG 在磁光器件中得到重要的应用。

本文的法拉第旋转谱和光吸收谱的测量均在意大利国家研究中心固体电子学研究所完成。曾得到 Dr. M. Marolini 的帮助,在此谨表谢意。

- [1] J. P. Krumme, J. Verweel, *Appl. Phys. Lett.*, 20(1972), 451.
- [2] C. F. Buhrer, *J. Appl. Phys.*, 40(1969), 4500.
- [3] 磁性单晶组, *物理学报*, 25(1976), 373.
- [4] 张鹏翔、刘玉龙等, *物理学报*, 31(1982), 865.
- [5] E. Milani, P. Paroli, *J. Magn. Magn. Mat.*, 72(1988), 209.
- [6] W. H. de Rood, J. M. Roberston, *J. Cryst. Growth*, 63(1983), 105.
- [7] D. L. Wood *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 38(1967), 1038.
- [8] S. Wittekoek *et al.*, *Phys. Rev.*, B12(1975), 2777.
- [9] G. B. Scott *et al.*, *IEEE Trans. on Mag.*, MAG-12(1976), 292.
- [10] Liu Yu-long *et al.*, *IEEE Trans. on Mag.*, MAG-23(1987), 3329.
- [11] L. G. Van Uitret *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, 5(1970), 825.
- [12] Liu Yu-long *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, 78(1989), 67.

- [13] G. L. Nelson, W. A. Harvey, *J. Appl. Phys.*, 53(1982), 1687.
[14] S. Geller *et al.*, AIP Conference Proceeding, 24MMM-1974, p. 372.

LEAD FREE SINGLE CRYSTALS OF INDIUM SUBSTITUTED BCVIG AND THEIR MAGNETO-OPTICAL PROPERTIES

LIU YU-LONG ZHANG PENG-XIANG LI SHUN-FANG
Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

A. PAOLETTI P. PAROLI A. TUCCIARONE
Istituto Di Elettronica Dello Stato Solido/CNR, Roma, Italy

(Received 24 June 1991)

ABSTRACT

Lead free single crystals of the ferrimagnetic garnet $\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{7-x-y}\text{In}_y\text{V}_x\text{O}_{12}$ are grown by using the flux method. High quality single crystals having a dimension greater than 10 mm and few inclusions can be obtained for all materials with different In content by the technology described in this paper. Faraday rotation and optical absorption of a single crystal with $x \approx 0.90$, $y \approx 0.12$ were measured for wavelength in the range of 0.70 to 2.2 μm . In spite of the remarkable increase of rotation by the bismuth substitution, no appreciable increase of absorption coefficient is observed in this wavelength region. Our results demonstrated lead free single crystals of In-BCVIG synthesized in $x \approx 1.0$ composition region with small amount of In substitution are a magneto-optical material with high value of magneto-optical figure of merit. Considering its low and variable magnetization, high Curie temperature and rather large magneto-optical rotation, the above results show that the crystals can be employed in magneto-optical devices.

PACC: 7820L