

УДК 537.611.44/46, 535.218

©1994

## КИНЕТИКА ФОТОМАГНИТНОГО ЭФФЕКТА В КРИСТАЛЛАХ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:Ga}$

*Г.С.Патрин, Н.В.Волков, Г.А.Петраковский*

Приведены результаты экспериментального и теоретического изучения временного поведения фотомагнитного эффекта примесных кристаллов гематита. Установлено, что оптический индуцированное состояние образуется в результате заселения состояний, соответствующих ионам  $\text{Fe}^{2+}$ , в цикле оптического поглощения и релаксации. Релаксация в исходное состояние происходит за счет термически активированных перескоков между соседними позициями и носит диффузионный характер. Определены параметры, характеризующие процесс релаксации.

Одним из интересных свойств, обнаруженных у кристаллов гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), является их чувствительность к воздействию оптического излучения. Экспериментально было установлено, что в результате оптического излучения происходит изменение магнитных свойств [1], что регистрировалось по изменениям параметров магнитного резонанса.

Все наблюдаемые эффекты в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с различными примесями можно разделить на два класса. В случае, когда примесь является редкоземельный элемент Eu, имеет место поляризационно-зависимый фотомагнитный эффект [2]. Здесь при оптическом облучении происходит перестройка fotocувствительных центров, содержащих ионы европия, в зависимости от поляризации оптического излучения, что эквивалентно возникновению и исчезновению анизотропных магнитных центров в неэквивалентных кристаллографических позициях. В том случае, когда примесь является либо диамагнитный ион, либо  $3d$ -ион, возникающие фотоиндуцированные изменения не зависят от поляризации оптического излучения, а определяются только дозой оптического облучения независимо от сорта легирующей примеси [3].

Для всех таких кристаллов изменения носят качественно подобный характер — на фоне изотропного изменения наблюдаемого параметра имеется анизотропный одноосный вклад. При низких температурах индуцируемые изменения связываются с перераспределением ионов двухвалентного железа, на что указывают изменения особенностей в температурных зависимостях ширины линии и резонансного поля антиферромагнитного резонанса (АФМР), присущих именно наличию  $\text{Fe}^{2+}$ . При включении излучения получившееся состояние во времени сохраняется сколь угодно долго. При отогреве образца изотропные индуцированные изменения наблюдаются вплоть до комнатных темпе-

ратур. За время в несколько десятков часов все возвращается в исходное состояние, при этом временная зависимость имеет неэкспоненциальный вид. Такое поведение дает основание считать, что наряду с двухцентровым механизмом (перенос заряда между двумя ближайшими центрами) имеет место механизм, связанный с передачей электронного возбуждения на значительные расстояния от поглощающего центра.

В настоящей работе предпринята попытка исследовать механизм образования фотоиндуцированного состояния и установить параметры, определяющие динамику фотоиндуцированных изменений.

## 1. Эксперимент

Для измерений были использованы монокристаллы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{Ga}$  (5 ат. %), выращенные методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве, описанным в [4]. Кристаллы оставались слабоферромагнитными вплоть до  $T=4.2$  К. Образец размерами  $2 \times 2 \times 0.1$  мм помещался в пучность магнитного поля открытого СВЧ резонатора (мода  $TE_{011}$ ), работающего на частоте  $f=35$  GHz.

Внешнее магнитное поле лежало в базисной плоскости образца и было перпендикулярно оси  $C_2$ . Направление распространения оптического луча совпадало с осью кристалла  $C_3$ . Источником оптического излучения служил лазер с  $\lambda = 1.06 \mu$  и плотностью оптического излучения  $S = 20 \text{ W/cm}^2$ . Точность поддержания температуры потока охлаждающего гелия при облучении составляла 0.2 К.

В эксперименте образец охлаждался до  $T=4.2$  К, затем при температуре измерения включалось оптическое излучение и через определенные промежутки времени записывалась линия резонансного поглощения. После того как заметные изменения АФМР прекращались, образец отогревался до комнатных температур за время около 10 min и вновь, через определенные временные интервалы, записывалась линия АФМР.

## 2. Результаты исследований

На рис. 1 (точки) представлено временное изменение величины резонансного поля  $H_r$  в процессе облучения при  $T=18$  К. Если в какой-то момент времени прервать облучение, то получившееся значение  $H_r$

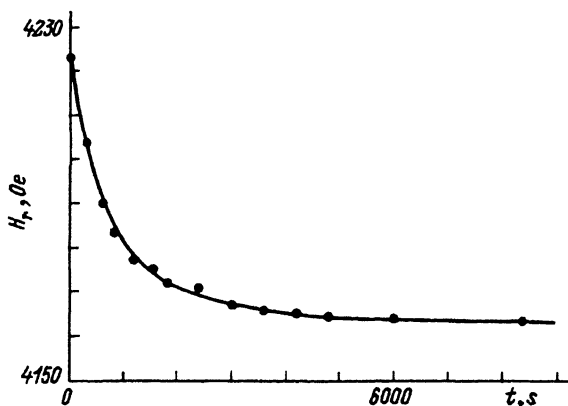


Рис. 1. Временное изменение резонансного поля при облучении.  $T=18$  К.

Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (1).

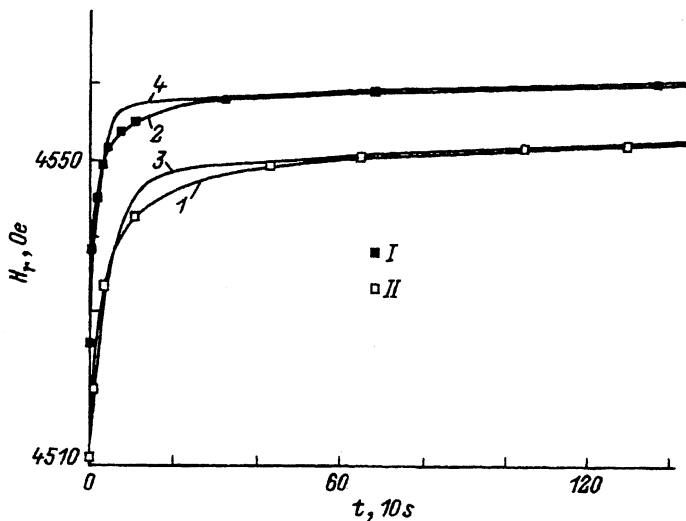


Рис. 2. Релаксационные зависимости изменения резонансного поля. I, II — эксперимент при  $T=300$  и  $320$  К соответственно. 1, 2 — расчет по формуле (8); 3, 4 — наилучшая подгонка по формуле (1) соответственно для  $T=300$  и  $320$  К.

практически не изменится. При возобновлении облучения экспериментальные точки ложатся на зависимость, которая получается в режиме без прерывания. Изменение мощности оптического излучения лишь изменяет время выхода на насыщение, не изменяя самой величины.

При интерполяции экспериментальных данных функцией, зависящей от времени, получено, что экспериментальные точки очень хорошо ложатся на двухэкспоненциальную зависимость (рис. 1, сплошная линия)

$$H_r(t) = A \exp(-at) + B \exp(-bt) + C, \quad (1)$$

где  $A = 40.3$ ,  $B = 20$ ,  $C = 4163$  Oe,  $a = 1.8 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 9.6 \cdot 10^{-4}$  Hz.

Релаксационные зависимости изменения резонансного поля при комнатных температурах приведены на рис. 2. Наилучшая интерполяция эксперимента функциональными зависимостями типа (1) дает кривые 3 и 4 с параметрами:  $A_3 = 39$ ,  $B_3 = 6$  Oe,  $a_3 = 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $b_3 = 4 \cdot 10^{-6}$  Hz и  $A_4 = 32$ ,  $B_4 = 4$  Oe,  $a_4 = 4.8 \cdot 10^{-4}$ ,  $b_4 = 5 \cdot 10^{-6}$  Hz соответственно для  $T=300$  и  $320$  К. Видно, что имеется весьма приблизительное сходство с экспериментом в переходной области.

### 3. Обсуждение

Прежде всего напомним [3], что результат облучения в конечном итоге не зависит от длины волны излучения. Ультрафиолетовое излучение ( $\lambda = 0.32 \mu$ ), которое практически не проникает в глубь образца и поглощается в приповерхностном слое, и инфракрасное излучение ( $\lambda = 1.06 \mu$ ), для которого образец достаточно прозрачен и при используемых толщинах образцов излучение проникает во всю толщину, дают одинаковый конечный результат. Это означает, что оптическое возбуждение не локализовано, а мигрирует по всему кристаллу. Как отмечалось выше, при низких температурах фотоиндуцированные изменения

затрагивают особенности, за которые ответственны ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому будем в дальнейшем считать, что анизотропные центры, включающие в себя ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , локализованы около кислородных дефектов и в исходном состоянии равномерно распределены по шести неэквивалентным позициям.

Вклад в энергию анизотропии в базисной плоскости от ансамбля центров, содержащих  $\text{Fe}^{2+}$ , можно представить в виде

$$f = N \sum_i P_i \varepsilon_i \quad (i = 1, \dots, 6), \quad (2)$$

где  $\varepsilon_i = l \cos^2 \varphi_i$  представляет собой одноионную энергию анизотропии фотоцентра в  $i$ -й позиции;  $l$  — константа, характеризующая спин-орбитальное взаимодействие;  $\varphi_i$  — угол между локальной осью квантования, лежащей в базисной плоскости, и направлением намагниченности кристалла в базисной плоскости;  $P_i$  — функция распределения центров по позициям.

Экспериментально наблюдаемой величиной является резонансное поле  $H_r$ , для которого в случае слабого ферромагнетика типа «легкая плоскость» выражение имеет вид [5]

$$H_r = -\frac{H_d}{2} + \left\{ \frac{H_D^2}{4} + \frac{\omega^2}{\gamma^2} + H_E H_A + H_E H_f \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

где  $H_f = -(\partial f / \partial \varphi) / M_0$  — поле, создаваемое примесной подсистемой, а остальные обозначения традиционные. Таким образом, все динамические изменения  $H_r$  следует связывать с временным поведением  $H_f$ .

Заметим, что в той геометрии, в какой проходил эксперимент (рис. 3, а), эквивалентными являются позиции 1 и 4, а также 2, 3, 5, 6. Предполагаем, что фоточувствительные центры в каждой позиции могут находиться в двух состояниях, соответствующих наличию  $|2\rangle$  или отсутствию  $|1\rangle$  ионов двухвалентного железа. Тот факт, что индуцированное состояние при низких температурах не релаксирует к исходному, а при высоких температурах релаксирует за большое время, свидетельствует о том, что энергетический барьер  $U$ , разделяющий эти два состояния, очень высокий. Поэтому при низких температурах в силу условия  $U \gg k_B T$  тепловой механизм для переходов между состояниями не работает. В этом случае все определяется только оптическими переходами в цикле оптического возбуждения и релаксации и может быть использована обобщенная трехуровневая модель (рис. 3, б).

Поведение ансамбля фотоцентров может быть описано основным кинетическим уравнением [6]

$$\frac{dP_n^i}{dt} = \sum_m (W_{mn} P_m^i - W_{nm}^i). \quad (i = 1, 2), \quad (n, m, = 1, 2, 3), \quad (4)$$

где  $W_{nm}$  — вероятность перехода в единицу времени из состояния  $|n\rangle$  в состояние  $|m\rangle$ , являющаяся функцией параметров оптического излучения. Решение этого уравнения для трехуровневой модели имеет вид

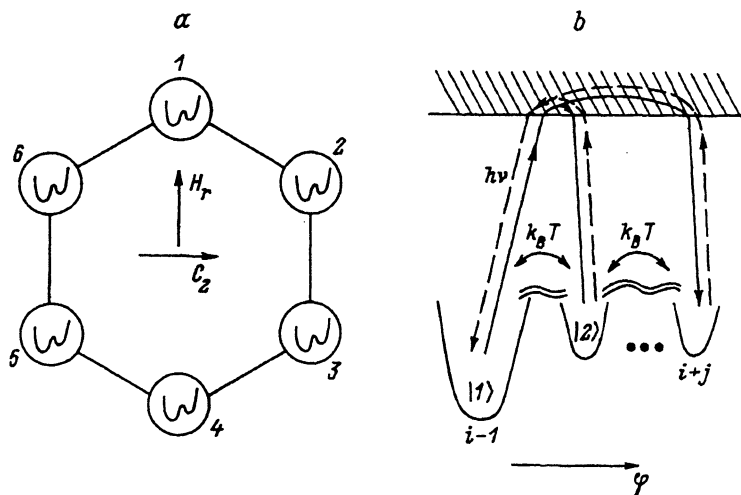


Рис. 3. Геометрия эксперимента (а) и энергетическая диаграмма и схема возможных переходов между центрами (б).

(1), где величины  $a$  и  $b$  являются комбинациями вероятностей переходов [2]. Тогда результирующий эффект представляется как конкуренция прямых  $|1\rangle \rightsquigarrow |3\rangle \Rightarrow |2\rangle$  и обратных  $|2\rangle \rightsquigarrow |3\rangle \Rightarrow |1\rangle$  переходов с преимущественным заселением состояний типа  $|2\rangle$ .

При увеличении температуры повышается вероятность тепловых переходов. Получившееся в результате оптического облучения неравновесное состояние выступает теперь в роли начального состояния для релаксации системы к исходному термодинамически равновесному состоянию. Система релаксирует в начальное состояние через последовательность термически активированных переходов между соседними позициями (рис. 3, б). Такой процесс по сути является марковским процессом и сродни одношаговым процессам «рождения-гибели» [7]. Основное кинетическое уравнение в таком случае имеет вид

$$\frac{dP_i}{dt} = W_{i-1}P_{i-1} + W_{i+1}P_{i+1} - W_{ii}P_i, \quad (5)$$

где  $W_{i\pm 1}$  — вероятности перехода возбуждения из соседних узлов в выделенный  $i$ -й, а  $W_{ii}$  описывает убыль в  $i$ -м узле. Каждый переход связан с изменением угла  $\varphi$  локальной оси квантования.

Если переходы происходят достаточно редко и вероятности переходов между соседними узлами не сильно различаются, то уравнение (5) может быть преобразовано в уравнение Фоккера-Планка диффузионного типа [7]

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial \varphi^2}, \quad (6)$$

здесь  $D$  — коэффициент диффузии. Известно [7], что решение уравнения (6) имеет вид

$$P(\varphi, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\varphi^2}{4Dt}\right). \quad (7)$$

Для простоты рассмотрения предположим, что в результате облучения все ионы  $\text{Fe}^{2+}$  переходят в позиции 1 и 4, что дает  $P_1^0 = 1$  и  $P_2^0 = 0$  как начальные условия для  $t = 0$  при  $\varphi_1 = 0$  и  $\varphi_2 = \pi/3$ . Необходимо учесть, что процесс отогрева образца происходит за конечное время и до начала измерений релаксация происходила уже время  $t^*$ , т.е. наблюдение ведется во времени  $t^* + t$ . В нашем случае выражение для  $H_f$  принимает вид

$$H_f(t) = \frac{4Nl}{M_0} \left[ \frac{\pi}{24D(t+t^*)} + \frac{\sqrt{3}}{2} \right] \frac{1}{4\pi D(t+t^*)} \exp\left(-\frac{(\pi/3)^2}{4D(t+t^*)}\right). \quad (8)$$

Рассчитанные исходя из уравнения (8) временные зависимости  $H_f$  с хорошей точностью совпадают с результатами эксперимента при  $t^*=360$  s,  $D = 7.5 \cdot 10^{-4}$  (rad)<sup>2</sup>/s для  $T=300$  K и  $t^*=430$  s,  $D = 1.9 \times 10^{-3}$  (rad)<sup>2</sup>/s для  $T=320$  K,  $(4Nl/M_0) = 4.2 \cdot 10^{-2}$  Oe (рис. 2, кривые 1,2). Все значения величин, входящих в формулу (3), были взяты из работы [8].

Для случая надбарьерных переходов коэффициент диффузии дается следующим эмпирическим соотношением [9]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (9)$$

Из уравнений (8), (9) легко определить параметры, характеризующие процесс диффузии возбуждения:  $U=0.39$  eV и  $D_0 = 2.6 \cdot 10^3$  (rad)<sup>2</sup>/s. Здесь под  $U$  следует понимать среднюю величину энергетического барьера по всем неэквивалентным позициям фотоцентров. Такая относительно высокая величина энергии активации  $U$  может иметь место для электронных процессов, имеющих диффузионный характер релаксации, что типично, например, для релаксации наведенной анизотропии в слабелегированных ферритах-шпинелях [10]. При малой концентрации центров  $\text{Fe}^{2+}$ , когда обмен электронами происходит между позициями, находящимися на значительных расстояниях, через посредство других ионов железа, процес перескока включает в себя переход через возбужденные состояния промежуточных ионов. Именно этим фактом и объясняется столь большая величина  $U$ .

Из проведенного выше анализа экспериментальных и теоретических данных видно, что временное поведение фотоиндуцированных изменений в примесных кристаллах гематита в зависимости от того, имеем ли мы дело с облучением кристалла или с релаксацией индуцированного состояния, следует описывать либо основным кинетическим уравнением, либо уравнением диффузионного типа. При этом процесс создания индуцированного светом состояния происходит через оптически возбужденное состояние, которое играет роль промежуточного в цикле оптического возбуждения и релаксации. В случае реакции в отсутствие оптического излучения процесс можно рассматривать как последовательность переходов между соседними позициями, что в конечном итоге равнозначно диффузии возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-2487).

## Список литературы

- [1] Патрин Г.С.,Петраковский Г.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2165–2167.
- [2] Патрин Г.С., Волков Н.В., Петраковский Г.А. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. № 2. С. 635–648.
- [3] Patrin G.S., Petrakovskii G.A., Volkov N.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1991. V. 124. N 1. P. 335–343.
- [4] Bezmaternykh L.N., Maschenko V.G., Temerov V.L. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 87, N 4. P. 578–580.
- [5] Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 591 с.
- [6] Репке Г. Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1990. 320 с.
- [7] Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. М.: Высшая школа, 1990. 376 с.
- [8] Besser P.J., Morrish A.H., Searle C.W. // Phys. Rev. 1967. V. 153. N 2. P. 632–640.
- [9] Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. Т. 1. 350.с.
- [10] Крупицка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 2. 504 с.

Институт физики им. Л.В.Киренского  
СО РАН  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
1 декабря 1993 г.