

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УКРАИНЫ  
ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ОЦЕНКА \_\_\_\_\_  
ПРЕДСЕДАТЕЛЬ ГЭК**

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ \_\_\_\_\_  
ЗАВ. КАФЕДРОЙ**

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА  
В МАРГАНЕЦ-ГЕРМАНИЕВОМ ГРАНАТЕ  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .**

**СТУДЕНТА 5ГО КУРСА  
КАФЕДРЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ОПТИКИ  
ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА ХГУ  
ПУЗИКОВА А.В.**

**РУКОВОДИТЕЛЬ РАБОТЫ  
ДОКТОР ФИЗ.-МАТ. НАУК  
ШАПИРО В.В.**

**ХАРЬКОВ  
1998**

The rapid development of the modern information technologies results in big needs of both flexible and powerful solutions in the area of information storage and management. Existing magnetic and laser technologies will exceed their possibilities in the nearest future so very big attention of scientists all over the world paid to further investigations of mass storage devices based on other technological and even other physical principles.

One of the most interesting discoveries are the very versatile possibilities of holographic method of the information storage. Since the investigations were just started, lots of materials are reviewed as the base materials for holographic needs. During the series of experiments discussed the big class of materials - magnetic insulator crystals - were examined. This work covers results of the experiments with  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  garnet crystals; even more, due to big quantity of information to be investigated, several properties of such crystals were investigated only, such as photoinduced enhancement of light absorption.

In this work results of measurements of photoinduced changes of light absorption in  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystals represented. Also some preliminary theoretical assumptions made and discussed; none of them are proofed as of today. The way to possess the real information about the nature of phenomena discovered is the way to gather experimental data and to try to regulate our knowledge about magnetic insulator crystals and their photoinduced properties.

Быстрое развитие информационных технологий привело к тому, что имеющиеся на данный момент методы хранения информации перестали удовлетворять современным требованиям. Уже сейчас достигнут предел существующих магнито-оптических технологий, и потому большое внимание исследователями всего мира уделяется работам в области устройств хранения информации, базирующихся на других технологических (и в некоторых случаях даже физических) принципах.

Одним из наиболее перспективных направлений в данной области является голографический метод хранения информации. Поскольку этот метод был открыт не так давно, известно не очень много материалов, пригодных в реальных условиях для записи информации голографическими методами. Обсуждаемая ниже серия экспериментов рассматривает один из классов таких материалов. В этой работе раскрыты результаты экспериментов, проведенными с кристаллом  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , в частности, опытов по изучению его фотоиндуцированных свойств.

В данной работе представлены результаты исследований, имевших целью попытку объяснения природы фотоиндуцированного изменения поглощения света в кристалле  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Также приведены некоторые теоретические предположения; ни одна из предложенных теоретических схем всё ещё не доказана и не опровергнута. Понимание реальной природы данного и подобных эффектов может быть достигнуто лишь путем дальнейшего накопления, детального изучения и обработки экспериментальных данных.

Швидкий розвиток інформаційних технологій призвів до того, що майже усі доступні на теперішній час методи зберігання інформації вже не можуть задовольнити теперішні вимоги. Вже зараз досягнена межа існуючих магніто-оптичних технологій, і тому велика увага дослідниками усього світу приділяється методам, що ґрунтуються на інших технологічних, та інколи навіть фізичних, принципах.

Одним з найбільш перспективних напрямків у цієї галузі є голографічний метод зберігання інформації. Оскільки цей метод був відкритий не так давно, відомо не дуже багато матеріалів, що можуть бути застосовані у реальних умовах для запису інформації голографічними методами. Серія експериментів, що розглядається нижче, досліджує один з таких класів матеріалів. У роботі розкриті результати експериментів, проведених з кристалом  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , у частності, досліджень його фотоіндуцированих властивостей.

У роботі презентовані результати досліджень, що мали наміром пояснення природи фотоіндуцированих змін вбирання світла у кристалі  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Також приведені деякі теоретичні предположення щодо природи обстежених явлень; ні одна з приведених схем ще не доведена та не спростована. З'ясування реальної природи цього та подібних ефектів може бути досягнуто лише після дальшого накоплення, детального вивчення та обробки експериментальної інформації.

## Содержание

<b>Введение</b>	<b>6</b>
<b>Литературный обзор:</b>	
Структура кристалла $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , краткое описание его оптических и магнитных свойств	7
Модель кристаллической решетки граната $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}$	8
Эффект фотоиндуцированного изменения величины поглощения падающего излучения	14
<b>Экспериментальная часть:</b>	
Описание экспериментальной установки	15
Методика выращивания кристалла и изготовления экспериментальных образцов, влияние данной методики на полученные результаты	17
Результаты экспериментов	19
Обсуждение результатов	28
<b>Предварительные итоги</b>	<b>30</b>
<b>Литература</b>	<b>31</b>

## Введение

Результаты последних исследований зарубежных научных групп показали, что используемые на данный момент технологии долговременного хранения информации практически исчерпали свои возможности. В связи с этим во многих странах мира ведутся перспективные разработки новых методов и технологий хранения информации; одним из наиболее многообещающих является голографический метод. Данный метод был открыт достаточно недавно и потому известно не так много веществ, которые могут быть использованы в реальных условиях как рабочие среды для голографии. Исследованию фотоиндуцированных оптических и магнито-оптических свойств одного из таких веществ - марганец-германиевого граната  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  - и посвящена данная работа.

Кристалл марганец-германиевого граната  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  был синтезирован достаточно давно, но непосредственное его изучение началось только в семидесятых годах. В продолжение последних тридцати лет внимание нескольких исследовательских групп было привлечено к целому ряду интересных оптических и магнитооптических эффектов, свойственных данному типу гранатов. И всё же, несмотря на достаточно большой объем имеющихся экспериментальных данных, кристалл тетрагонального граната  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  пока ещё можно отнести к малоизученным объектам. Помимо чисто научного интереса к исследованию данного вида объектов, можно отметить и прикладной - использование гранатов как активных сред в голографической технике.

В данной работе приведены предварительные результаты серии экспериментов, посвященных изучению и объяснению особенностей оптических и магнитооптических свойств марганец-германиевого граната; основное внимание уделено особенностям фотоиндуцированного поглощения света в данном кристалле.

### **Структура кристалла $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , краткое описание его оптических и магнитных свойств.**

При высокой температуре кристаллы со структурой граната, содержащие ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , обладают кубической симметрией (пространственная группа  $Ia\bar{3}d-O_h^{10}$ ) вплоть до критической температуры  $T_C=525\text{K}$ . При этой температуре наблюдается кооперативное упорядочение ян-теллеровских искажений лигандных октаэдров (называемое также кооперативным эффектом Яна-Теллера), приводящее к понижению симметрии до тетрагональной (пространственная группа  $I4_1/a-C_{4h}^6$ ) [1]. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к переходу в магнитоупорядоченное антиферромагнитное состояние, происходящему при температуре Нееля  $T_N$ , равной  $13.85\text{K}$  (по данным измерений теплоемкости в поликристаллических образцах) [2]. Образующаяся при магнитном упорядочении многоподрешеточная неколлинеарная антиферромагнитная структура обусловлена как тетрагональным искажением решетки, так и ян-теллеровской природой трехвалентного иона  $\text{Mn}^{3+}$ . Таким образом, кристалл при понижении температуры претерпевает два изменения: структурное, при котором магнитные свойства его остаются неизменными, но меняется симметрия кристаллической структуры, и магнитное, при котором происходит переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние.

В силу малой изученности оптических свойств кристалла практически отсутствует информация о его спектральных характеристиках. Известно, что марганец-германиевый гранат практически непрозрачен в видимом диапазоне длин волн, что затрудняет исследования его оптических свойств. Так, для получения спектров пропускания и поглощения приходится использовать пластинки кристаллического граната толщиной  $100$  микрон и менее. При таких толщинах удается детектировать проходящий через кристалл световой поток и осуществлять изучение его оптических и спектральных свойств.

## Модель кристаллической решетки граната $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}$ .

В ходе работ по теоретическому обоснованию полученных данных была построена компьютерная модель кристаллической решетки исследуемого кристалла. Для этого были использованы имеющиеся фактические данные рентгенографических и нейтронографических исследований марганец-германиевого граната. Приведенные далее в этом разделе рисунки получены именно на основании рассмотрения этой модели.

(На данный момент в модели не учитывается присутствие в решетке ионов кальция и германия; получение достоверных данных для них представляет объективные трудности и потому в данный момент практически не представляется возможным).

Следует отметить, что основу кристаллической решетки марганец-германиевого граната  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}$  составляют ионы марганца, которые (как видно из рис.1; здесь и далее все рисунки вынесены в конец главы) расположены в 4х плоскостях, находящихся на расстоянии  $c/4$  друг от друга (здесь  $c$  - параметр кристаллической решетки). Элементарная ячейка состоит из 16 таких ионов, каждый из которых окружен 6 ионами кислорода, образующими октаэдрическую группу. Можно выделить два различных типа ионов марганца, различающихся по деформации структуры окружающих их ионов кислорода; на рис.1 эти типы обозначаются соответственно синим и зеленым цветами (красным цветом обозначены кислородные октаэдрические группы; на рис.1 для большего удобства приведена только одна из них; на рис.2 приведены все входящие в ячейку лигандные группы).

Изображенная здесь решетка рассматривается при температуре  $T=4.2\text{K}$  и имеет следующие параметры:  $a=12.29\text{Å}$ ,  $c=12.332\text{Å}$ , отношение параметров  $c/a=1.0026$ , то есть они практически одинаковы (тетрагональные деформации кубического граната при ян-теллеровском переходе очень малы, по-видимому, из-за неферродисторсионного упорядочения локальных деформаций кислородных октаэдров).

Обращает на себя внимание такая особенность структуры кристаллической решетки тетрагонального граната, как взаимное винтовое расположение ионов марганца с деформацией лигандных октаэдров одного типа, в частности, ионов, изображенных синим цветом (рис.2).

Как можно увидеть далее (рис.3), в элементарной ячейке существуют четные и нечетные плоскости, образуемые ионами марганца. Эти плоскости смещены друг относительно друга вдоль направления  $[100]$  на величину четверти параметра кристаллической решетки  $a$ . Также при внимательном рассмотрении заметна очевидная асимметрия лигандных



октаэдров (рис.4), образованных ионами кислорода вокруг ионов марганца. Причин такой асимметрии может быть несколько, мы можем назвать основные. Так, это тепловое смещение (поворот) октаэдров относительно положений, которые они занимают при абсолютном нуле в состоянии покоя; ян-теллеровская деформация кристаллической структуры; неизбежные ошибки при нейтронографических и рентгенографических измерениях.

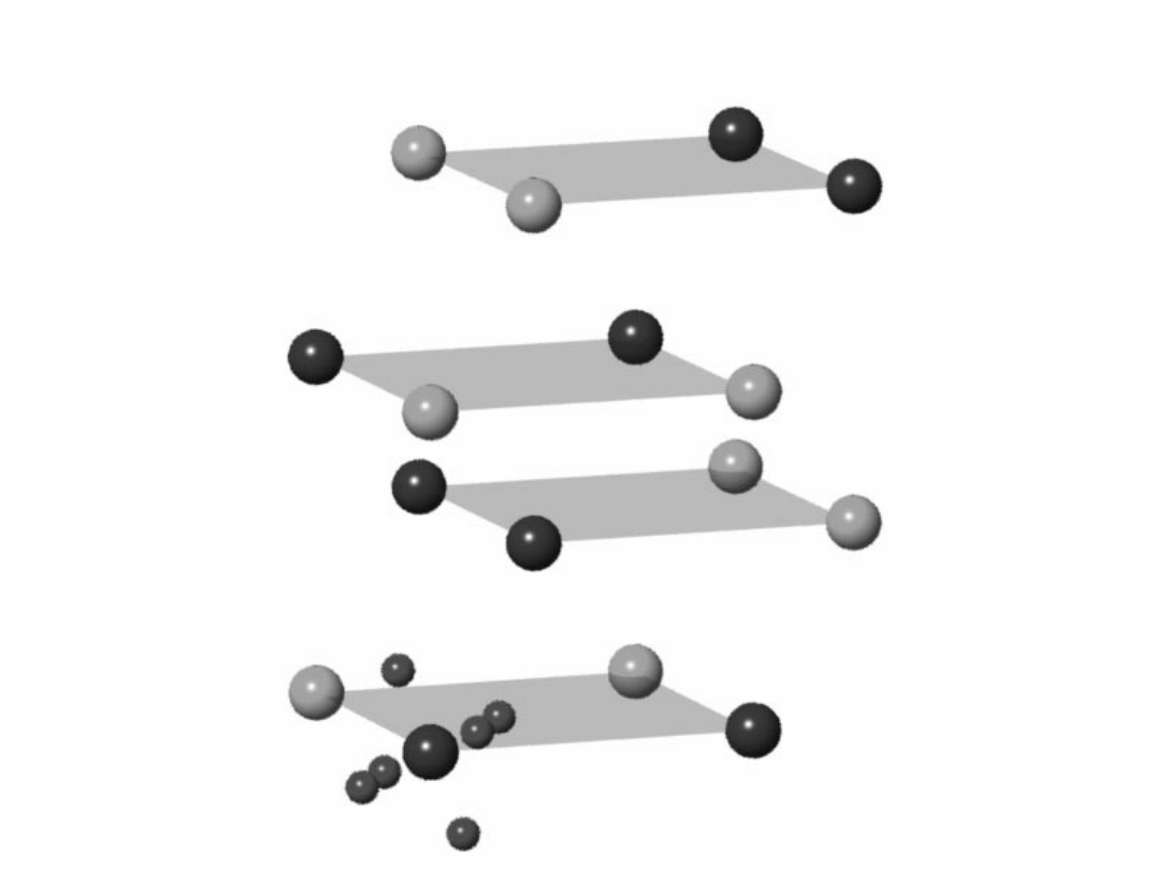


Рис.1. Модель структуры кристалла  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .  
Показан один лигандный октаэдр.

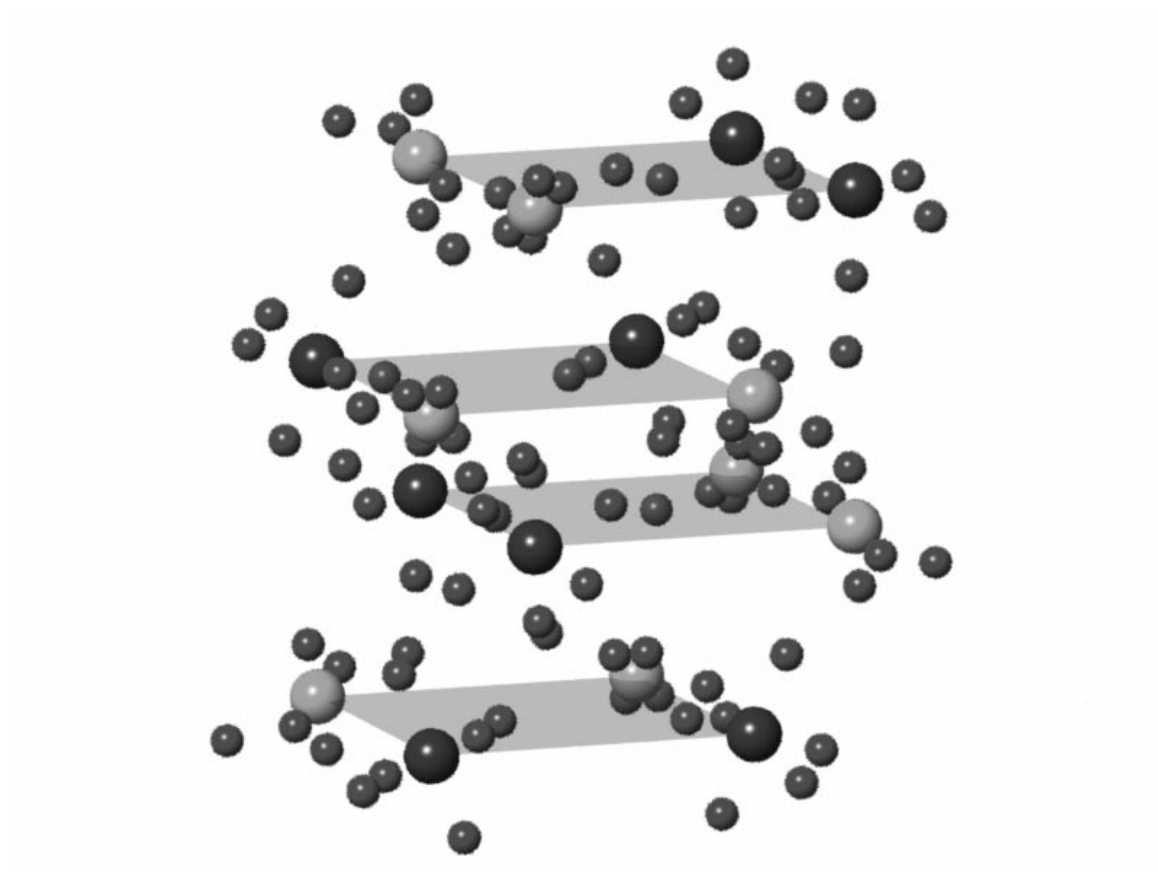


Рис.2. Модель структуры кристалла  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .  
Показаны все кислородные октаэдры.

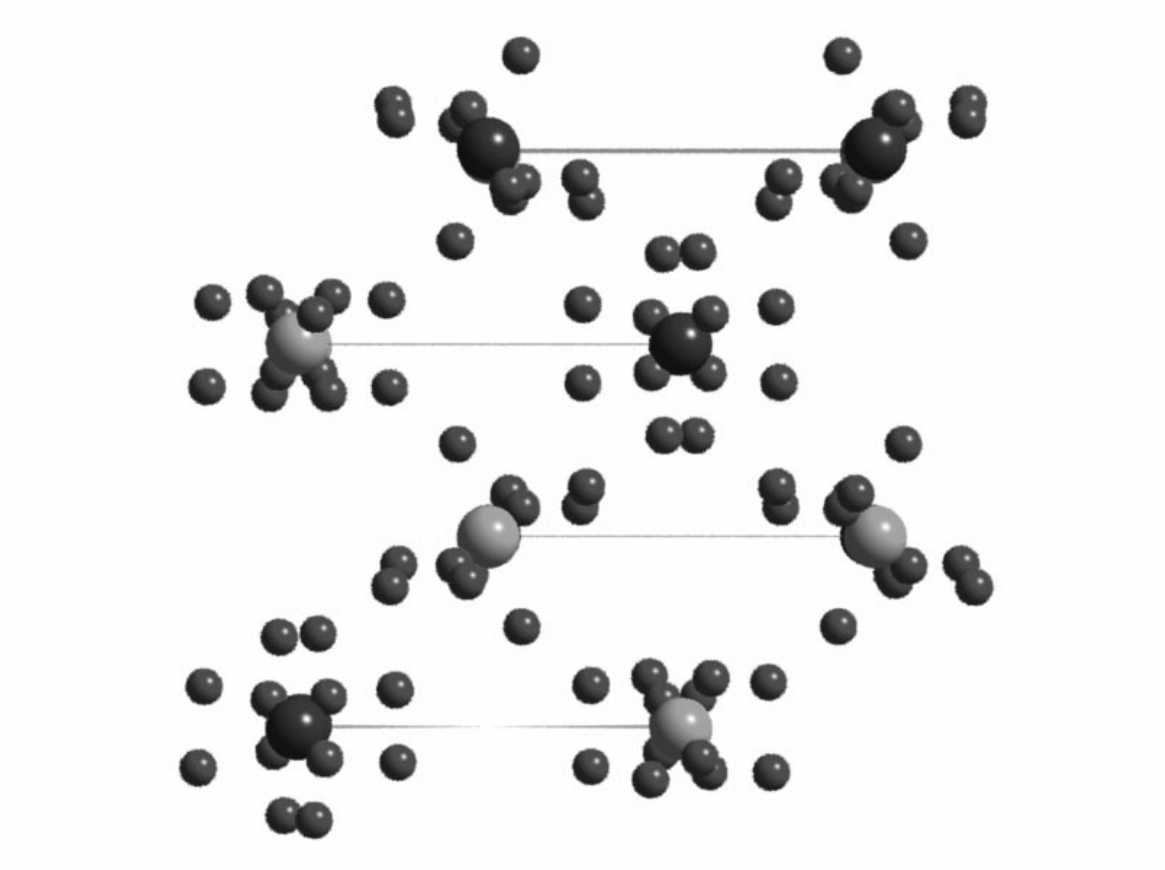


Рис.3. Модель структуры кристалла  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}$ , вид с направления  $[100]$

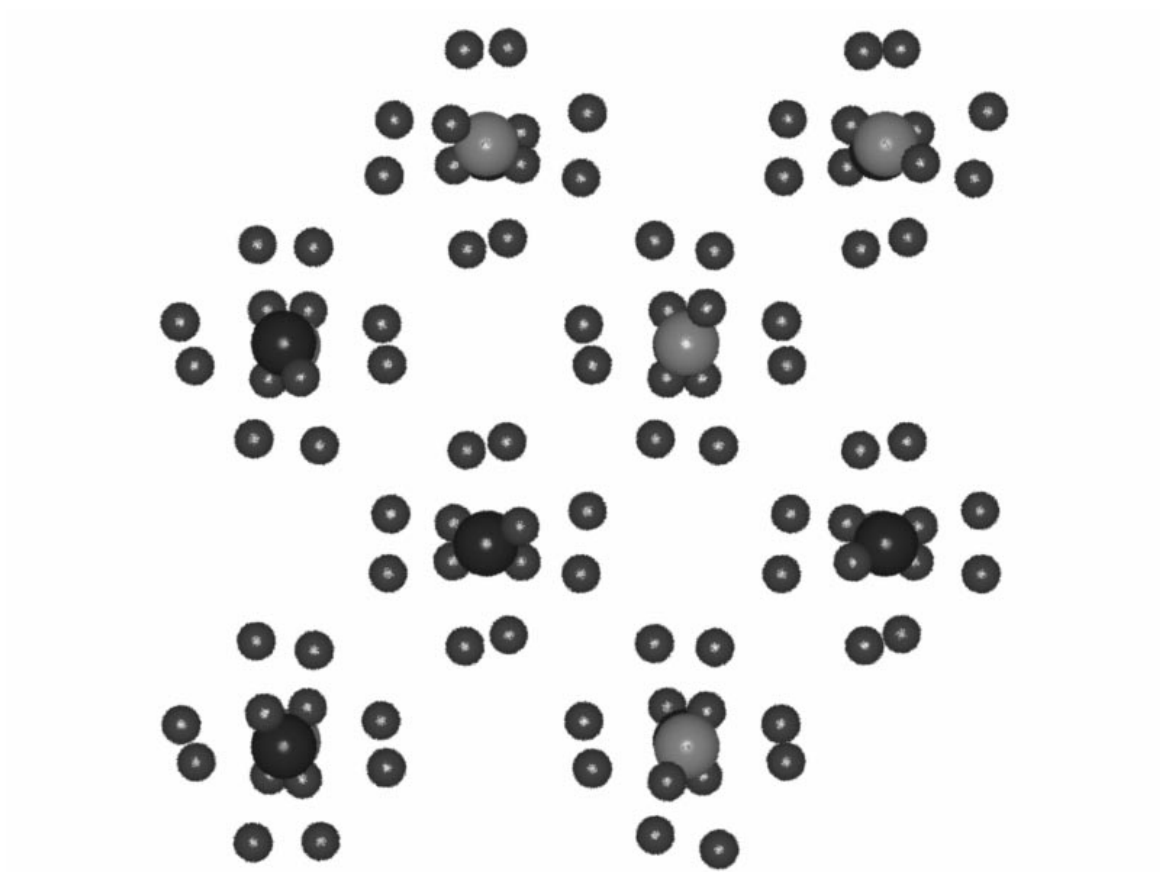


Рис.3. Модель структуры кристалла  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{12}$ , вид с направления  $[001]$

## **Эффект фотоиндуцированного изменения величины поглощения падающего излучения.**

### **Основные положения.**

Известен целый ряд высокотемпературных сверхпроводников [3] и магнитных диэлектрических кристаллов (в частности, гранатов), в которых наблюдается изменение физических свойств, возникающее под воздействием светового облучения и сохраняющееся при определенных условиях достаточно продолжительное время (десятки часов, дней или даже месяцев). Описываемые эффекты обычно наблюдаются при низкой температуре и постепенно исчезают с ее повышением (как правило, в гранатах это происходит между 100К и 200К). Для большинства рассматриваемых кристаллов (например,  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  $EuCrO_3$ ,  $FeVO_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ) температура перехода в магнитоупорядоченное состояние превышает 200К; благодаря этому, стабильные фотоиндуцированные изменения могут наблюдаться только в магнитоупорядоченном состоянии, что, в свою очередь, заставляет нас учитывать также и магнитные особенности вещества. Например, линейно поляризованное световое облучение кристаллических образцов  $Y_3Fe_5O_{12}$ , принадлежащих к рассматриваемой нами группе, приводит к изменению их магнитной анизотропии [4-6], возникновению линейного дихроизма [6]; более того, подобное облучение является причиной изменений доменной структуры и появлению у кристалла спиновой переориентации [7]. Также под действием поляризованного света в марганец-германиевом гранате проявляется эффект фотоиндуцированного линейного двулучепреломления (исследования в данной области подробно освещены в [1], [2], [8]).

Облучение неполяризованным светом вызывает в подобных объектах изменения магнитных проницаемости и восприимчивости [9], коэрцитивности и подвижности доменных границ [10-11], магнитострикции [12] и, наконец, изменения величины оптического поглощения [13, 14]. Все еще не объяснено теоретически и потому вызывает особый интерес такое явление, присущее описанному нами выше объекту, как фотоиндуцированное изменение величины оптического поглощения. Этот эффект проявляется в широком диапазоне длин волн и выражается в том, что весьма непродолжительное (от пяти до десяти минут в зависимости от внешних условий, в частности, мощности излучения, температуры кристалла и прочих) воздействие на кристалл световым излучением является причиной уменьшения величины оптического пропускания; более того, при низкой температуре (порядка температуры жидкого

водорода) данный эффект оказывается достаточно долгоживущим - оптическое поглощение образца продолжает оставаться увеличенным в течение десятков (и более) часов.

Представляет большой интерес изучение спектральных свойств данного эффекта, таких, как кинетика фотоиндуцированного изменения пропускания света, спектральное распределение коэффициента фотоиндуцированного поглощения света. Тем более, что подобные исследования до настоящего времени еще не проводились.

### **Описание экспериментальной установки.**

При изучении свойств марганец-германиевого граната использовалась оптическая установка, позволяющая проводить измерения спектральных характеристик в оптическом диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм при варьировании температуры от 1.5К до 300К. Образец помещался в оптический криостат в пары гелия водорода или азота, охлаждаясь таким образом до температур от 5К, 30К и 80К (контроль температуры осуществлялся при помощи термодпары). При необходимости производилось нагревание атмосферы внутри криостата при помощи нихромового нагревателя. Охлажденные образцы тетрагонального граната подвергались облучению монохроматическим излучением гелий-неонового лазера (длина волны 633нм). Для получения оптического спектра поглощения в видимой области использовался широкополосный источник света - лампа ксенонового наполнения ДКСШ-120. Свет от широкополосного источника попадал на перестраиваемый по длинам волн модернизированный призмный монохроматор СРМ-2, а оттуда на образец и далее на фотоэлектронный умножитель. Такая «обращенная» оптическая схема установки позволяет облучать образец минимальным зондирующим световым потоком и не влиять на основное облучение, осуществляемое гелий-неоновым лазером. С фотоэлектронного умножителя информация оцифровывалась одноканальным аналого-цифровым преобразователем и заносилась в персональный компьютер для дальнейшей обработки и хранения. Одновременно с информацией от ФЭУ в компьютер поступали данные о температуре и мощности излучения (использовался модернизированный, многоканальный вариант платы сопряжения компьютера с установкой). Принципиальная схема установки позволяла производить быстрое прохождение всего спектра.

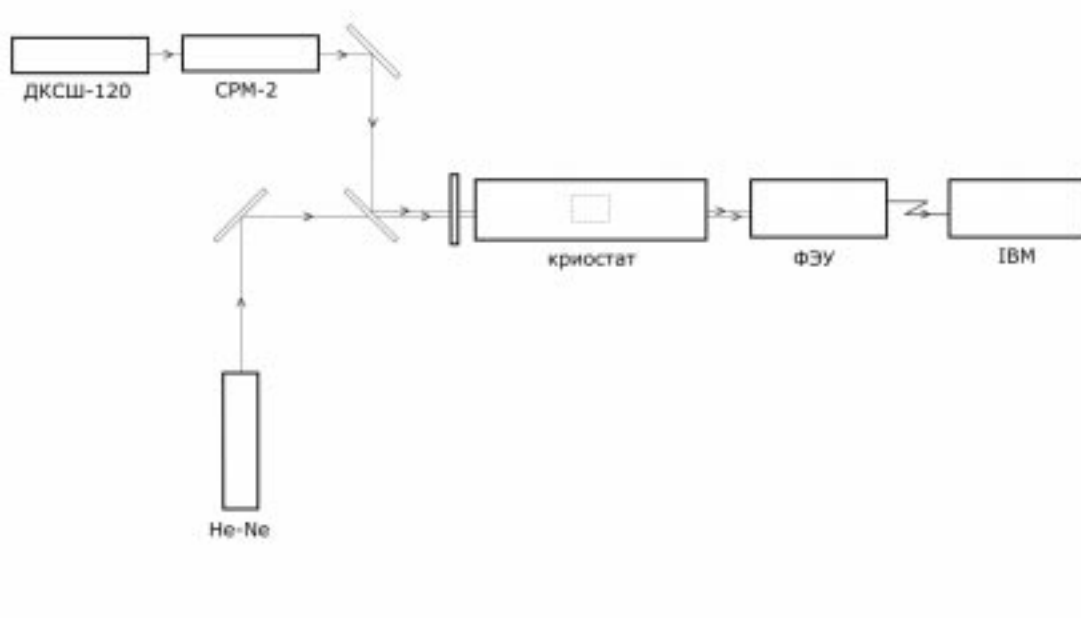


Рис.5. Схема экспериментальной установки, использовавшейся в процессе описанных в работе экспериментов.



Следует также отметить, что в ходе экспериментов установка неоднократно модернизировалась и приспособлялась для проведения конкретных измерений и экспериментов. Простота и гибкость построения системы, а также применение современных методов обработки и анализа информации, позволили провести широкомасштабные исследования спектральных свойств кристалла.

#### **Методика выращивания кристалла и изготовления экспериментальных образцов, влияние данной методики на полученные результаты.**

Для экспериментов были подготовлено два образца тетрагонального граната  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Для большей достоверности результатов и как следствие малой прозрачности образцы имели малую толщину - 90 и 35 микрон (более тонкий образец позволял получать спектры в более широком интервале длин волн). Пластинки граната были вырезаны таким образом, чтобы рабочая поверхность кристалла была перпендикулярна оси симметрии кубического кристалла четвертого порядка.

Целью, которую стремились достигнуть в процессе подготовки образцов, являлось получение монокристаллов или наименьшего возможного количества доменов. Таким образом уменьшалось влияние взаимодействия излучения с доменными стенками и разницы свойств участков с различным поглощением на конечный результат. Оба образца подготавливались по одинаковой методике, включающей в себя механическую полировку и отжиг. Полировкой с помощью алмазной пасты убирались имеющиеся на поверхности кристаллов неровности, приводящие к появлению поверхностных напряжений и возможному последующему созданию доменных центров. При отжиге же поверхностные напряжения окончательно снимались и предпринималась попытка уменьшить число дислокаций в структуре кристалла. Технология отжига образца включала в себя нагревание кристалла со скоростью 100 градусов в час до температуры 1200-1250К, содержание при этой температуре в течение примерно 10 часов и последующее охлаждение до комнатной температуры с той же скоростью 100 градусов в час.

Поставленная в процессе изготовления образцов задача - минимизация числа доменов и дислокаций - была достигнута лишь частично. В силу остаточных напряжений, избавиться от которых полностью не удалось, монокристаллы получены не были и образцы имели от двух до пяти доменов. Разница в числе доменов объясняется различиями в технологии отжига; так, образец с большим числом доменов проходил термальную обработку в условиях лаборатории, когда полное соблюдение условия постоянства

температуры было практически невозможным; более же высококачественный образец отжигался в промышленной печи, применяемой при тепловой обработке высококачественных монокристаллов. Тем не менее, уже имеющиеся образцы позволили получить достоверные результаты с высокой степенью воспроизводимости.

Как уже говорилось ранее, использование образцов различной толщины позволяет провести более общий анализ спектральных характеристик кристалла. Однако, в силу целого ряда причин (в частности, недостаточной прозрачности и огрехов при обработке), основные исследования спектра граната производились с участием более тонкого и высококачественного образца толщиной 35 микрон.

Заметим, наконец, что в рамках программы дальнейших исследований проводятся работы по получению новых образцов марганец-германиевого граната  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , в ходе которых учитываются результаты уже проведенных экспериментов. Основные усилия прикладываются в данном случае в двух направлениях. Во-первых, предпринимаются попытки увеличить температуру, при которой будут наблюдаться описываемые эффекты. Во-вторых, путем небольших вариаций технологии роста по сравнению с оригинальными достигается большая прозрачность кристаллов в видимой области спектра (так, в некоторых образцах толщина, достаточная для детектирования проходящего светового потока, составляет уже не десятки микрон, а единицы миллиметров, что более приемлемо с точки зрения прочностных характеристик кристалла).

## Результаты экспериментов.

Условно описываемую ниже серию экспериментов можно разделить на две части: исследования кинетики эффекта фотоиндуцированного изменения оптического поглощения, и получения спектральных характеристик данного эффекта.

На первой стадии экспериментов изучалась кинетика фотоиндуцированного изменения величины поглощения в веществе кристалла граната. Проводилось облучение образца толщиной 35 микрон лазерным излучением на длине волны 633 нм; для большей общности результатов в последующих опытах применялись образцы тетрагонального граната такой же толщины. Температура образца поддерживалась постоянной на уровне 23К. Полученные результаты проиллюстрированы на первом из приведенных графиков (рис.6). Детектирование осуществлялось на фиксированной длине волны, в данном случае равной 565нм (использовалось широкополосное слабое зондирующее излучение лампы ДКСШ, центральная длина волны которой и составляет данную величину).

Как можно видеть, эффект фотоиндуцированного изменения величины оптического поглощения является достаточно быстропротекающим эффектом - поглощение под воздействием фотооблучения обычно прекращает увеличиваться (эффект «выходит на насыщение») через 2 минуты после начала облучения. Однако указанное время нельзя считать характерным временем эффекта, поскольку оно сильно зависит от мощности падающего излучения. При мощности около 4.5% от эталонной (составляющей величину порядка 0.2 Вт/см<sup>2</sup>), время выхода кривой на насыщение увеличивается до 45-50 минут. Более того, тщательная обработка начального участка кинетик (рис.7) показала, что постоянная времени процесса оказывается обратно пропорциональной мощности облучения (с точностью до экспериментальной ошибки).

Представляет интерес и тот факт, что сама величина изменения поглощения есть функция мощности падающего излучения. На следующем графике (рис.7) в качестве осей выбраны величина изменения оптического поглощения и относительная мощность падающего на образец излучения. Как это и можно было предположить, меньшая мощность облучения означает меньшее воздействие на облучаемое вещество и, соответственно, меньшее изменение его свойств, в частности, оптической прозрачности (измерения проводились в состоянии «светового насыщения», то есть обычно после получасового облучения образца). Видно также, что и сама величина дополнительного

(фотоиндуцированного) поглощения света стабилизируется (“выходит на плато”) при высоких мощностях облучения.

Далее рассмотрим температурная зависимость величины фотоиндуцированного поглощения света (рис. 8). В результате целой серии экспериментов оказалось, что при различных мощностях падающего на образец излучения (изображены три кривые для трех различных мощностей) зависимость величины эффекта от температуры приблизительно одинаковая - в этой серии кривые просто сдвинуты друг относительно друга. Чем выше мощность, тем более высокой оказывается температура, при которой заканчивается фотоиндуцированный эффект. В зависимости от мощности в качестве граничной мы можем принять область от 140К до 200К; при дальнейшем повышении температуры мы перестаем регистрировать какие-либо фотоиндуцированные изменения величины оптического поглощения в кристаллах граната  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Все приведенные выше данные и иллюстрации были получены в ходе исследований кинетики изменения оптических свойств тетрагонального граната на определенных фиксированных длинах волн детектирования. Теперь обратимся к спектральному распределению фотоиндуцированного поглощения света.

Итак, в ходе второй стадии исследований были получены спектральные характеристики эффекта фотоиндуцированного изменения поглощения света. Следует отметить тот факт, что спектр поглощения кристалла тетрагонального граната  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  до сих пор известен не был, и тем больший интерес представляют приведенные ниже графики.

Рассмотрение спектрального распределения поглощения света проводилось в диапазоне частот от 12000 до 20000 обратных сантиметров (длины волн от 500 до 800 нм) (рис. 9). Были получены также спектры для более широкого диапазона частот, но их достоверность в области более  $20000\text{ см}^{-1}$  повторными экспериментами подтверждена не была и потому эти результаты здесь не рассматриваются.

Таким образом, в спектре кристалла обнаружена дополнительная широкая полоса поглощения света с максимумом в районе 550нм. Любопытно, что эта же длина волны проявляется и в некоторых других эффектах как некая особенная (так, при переходе через данную длину волны меняется знак ряда магнито-оптических эффектов).

На следующем графике (рис.10) проиллюстрировано спектральное распределение коэффициента фотоиндуцированного поглощения при различных температурах кристалла (использовалась та же пластинка толщиной 35 микрон). На этот раз облучение производилось гелий-неоновым лазером с длиной волны 633нм; мощность пучка

составляла величину порядка  $0.2 \text{Вт/см}^2$ . Приведены две кривые для двух различных температур образца (21К и 72К). Полученные результаты еще раз демонстрируют тот факт, что эффект зависит от температуры образца, меньшая температура отвечает в данном случае большему фотоиндуцированному изменению коэффициента поглощения света.

В ходе измерений обнаружена интересная особенность спектра поглощения тетрагонального граната. Речь идет о возникновении в парамагнитной области температур дополнительного (по сравнению со спектром поглощения в антиферромагнитной фазе) относительно узкого пика в спектральном распределении коэффициента поглощения света марганец-германиевым гранатом. Эффект возникновения новой полосы развивается в области температур, близких к температуре Нееля  $T_N$ . Этот пик отчетливо виден на рис.10 на кривой, соответствующей температуре образца 72К на частоте  $18000 \text{ см}^{-1}$ . Эта особенность была исследована подробнее; динамика роста интенсивности пика в окрестности  $T_N$  в растянутом по частотам масштабе показана на рис.11.

Вероятнее всего, появление нового пика с ростом температуры не случайно коррелирует с температурой установления антиферромагнитного упорядочения. Имеются основания связывать данное явление с изменением симметрии кристалла (при переходе в парамагнитное состояние имеет место появление дополнительного элемента симметрии кристаллической решетки, разрешающего соответствующий оптический переход). В литературе нет ссылок на подобные эффекты; ситуация нуждается в дополнительном изучении.

Подытоживая приведенные здесь экспериментальные результаты, можно сказать, что существование эффекта фотоиндуцированного изменения величины оптического поглощения в кристаллах марганец-германиевого тетрагонального граната  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  получило успешное подтверждение. Проведенные эксперименты позволили установить характер зависимости этого эффекта от температуры кристаллического образца и мощности падающего на него излучения. Более того, были обнаружены дополнительные специфические для данного вещества эффекты, ранее не описанные в литературе; само их существование и природа могут послужить источником информации о природе оптических и магнитооптических свойств рассматриваемого кристалла.

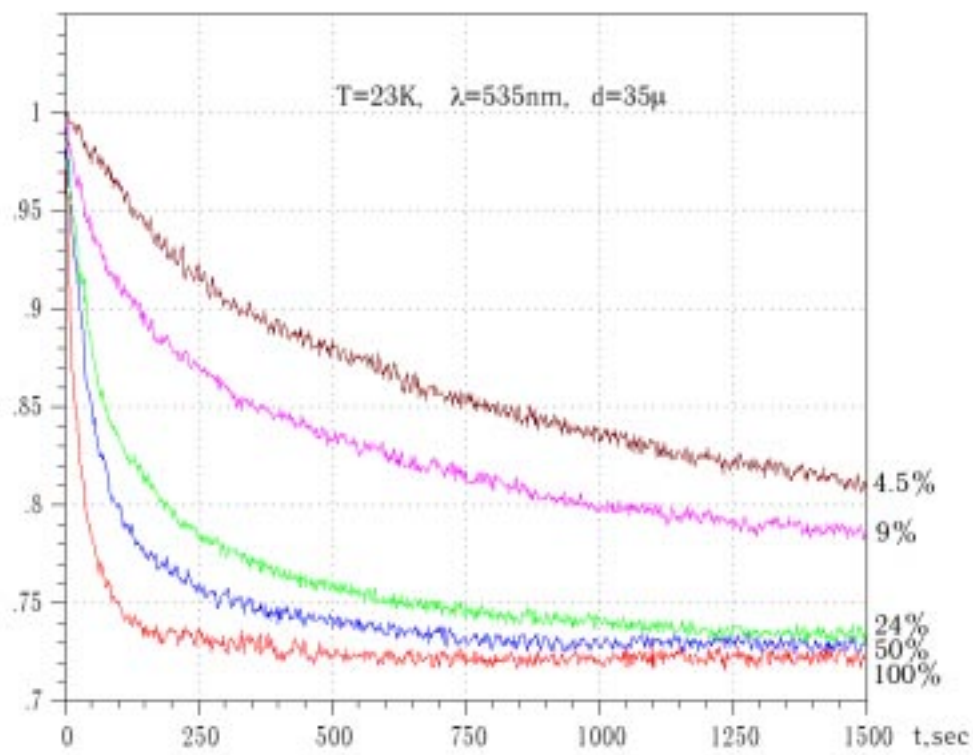


Рис.6. Кинетика процесса изменения величины поглощения в кристалле тетрагонального марганца.

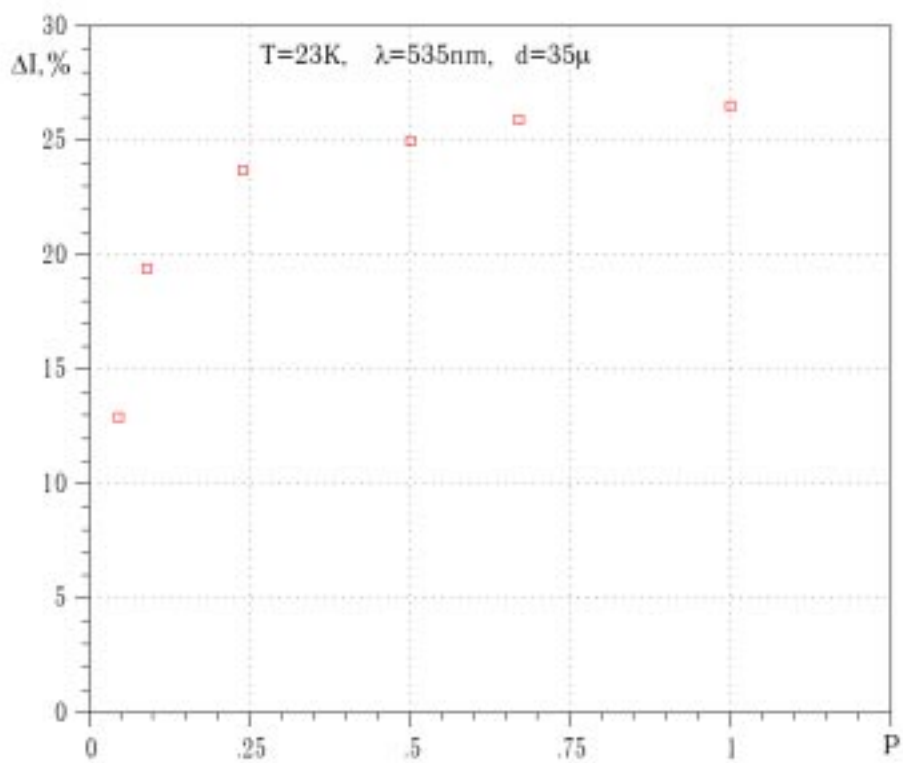


Рис.7. Зависимость величины фотоиндуцированного изменения оптического поглощения от мощности падающего излучения. В качестве единицы отсчета принята мощность излучения  $0.2 \text{ Вт/см}^2$ .

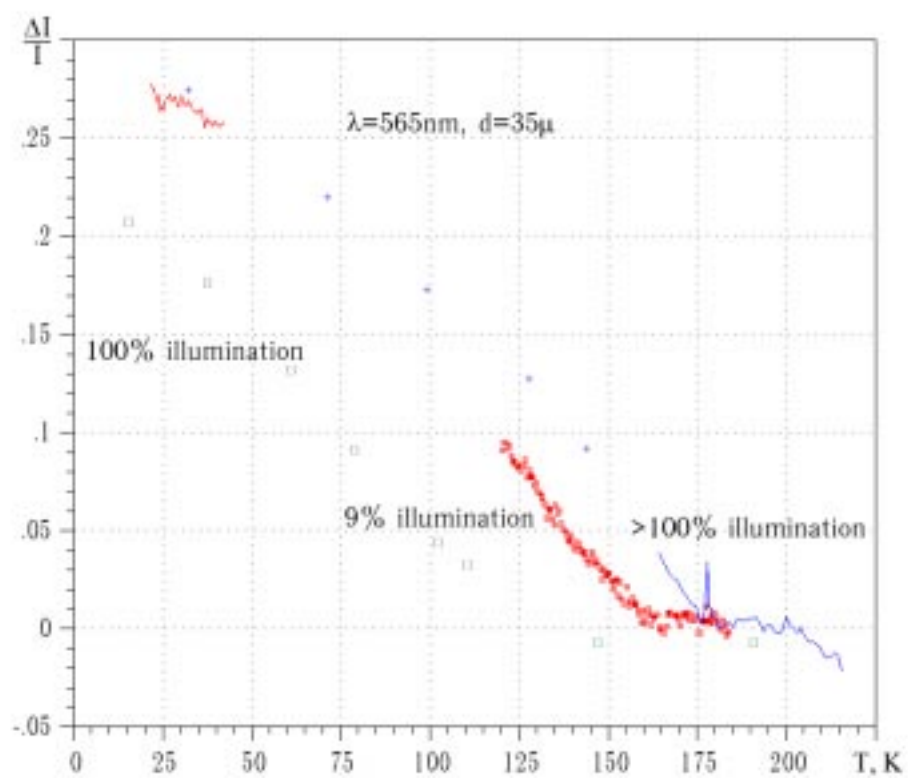


Рис.8. Температурная зависимость изменения величины фотоиндуцированного поглощения света



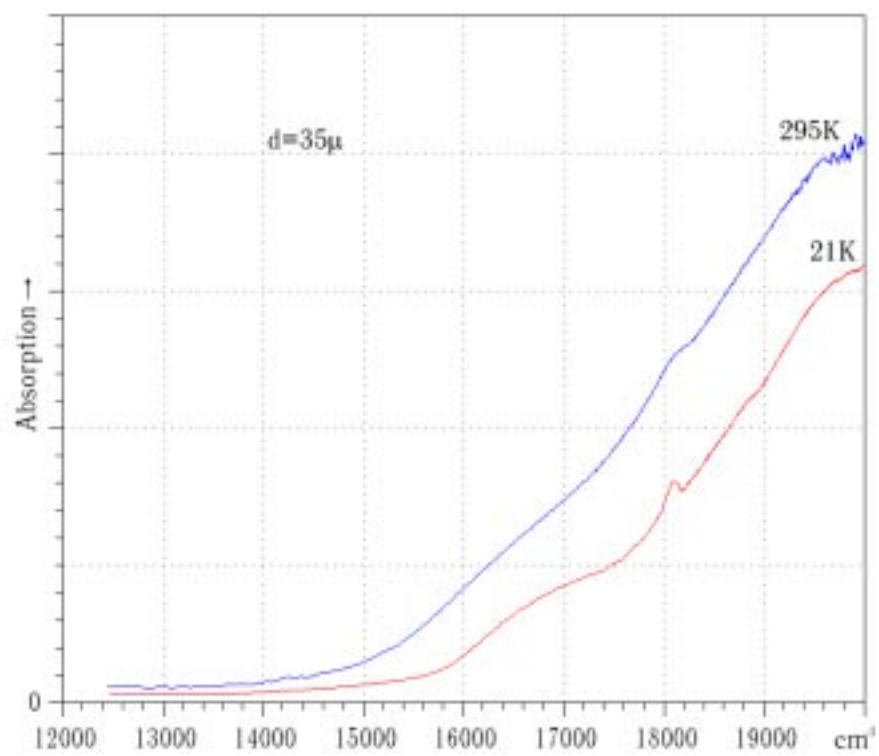


Рис.9. Спектральное распределение величины фотоиндуцированного поглощения света

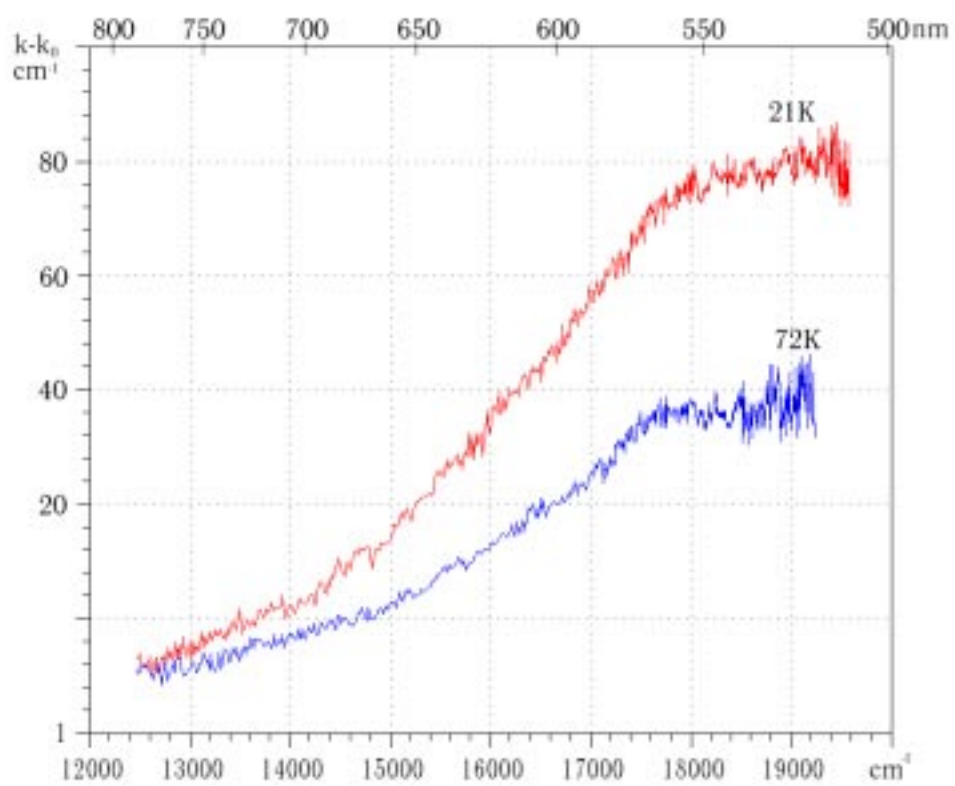


Рис.10. Спектральное распределение коэффициента фотоиндуцированного поглощения при различных температурах

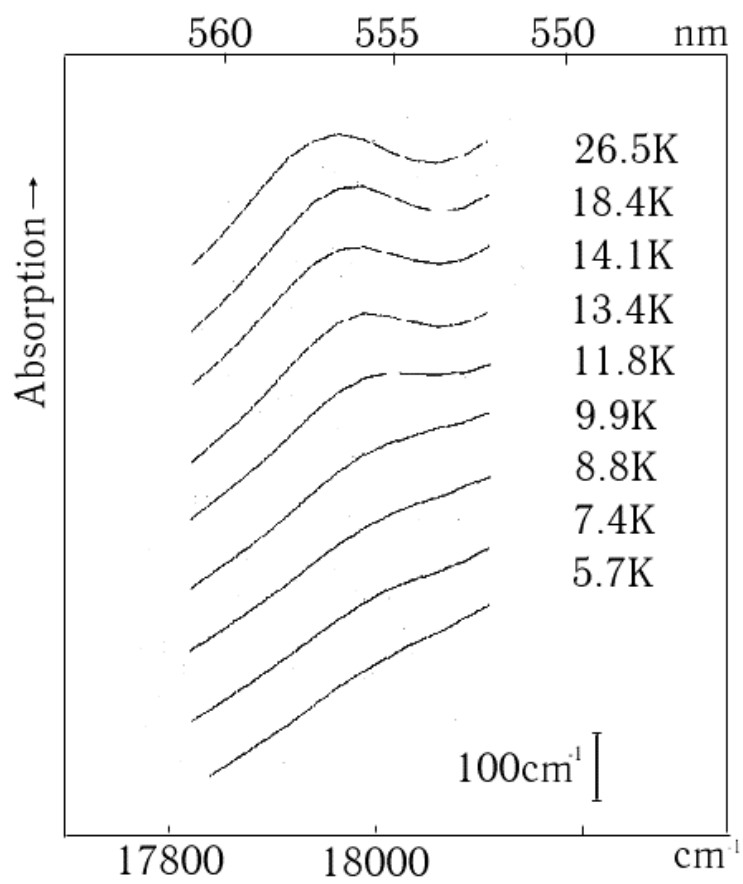


Рис. 11. Динамика роста интенсивности дополнительного пика в спектральном распределении коэффициента поглощения света в окрестности температуры Нееля.

## **Теоретические предпосылки к решению задачи.**

В процессе исследований свойств тетрагонального граната и присущих ему эффектов собран достаточно большой массив информации, подтверждающей правоту первоначальных утверждений и гипотез. Однако до настоящего момента природа рассмотренных нами выше фотоиндуцированных явлений и физические механизмы, приводящие к долговременному изменению свойств описываемого класса кристаллов под воздействием светового излучения, остаются невыясненными. Путь к решению поставленной задачи, возможно, лежит через дальнейшее накопление данных о количественных и качественных связях между спектральными и кинетическими характеристиками, с одной стороны, и условиями и параметрами эксперимента, с другой.

Как уже было сказано ранее, в ходе изучения спектральных характеристик кристалла в его спектре была обнаружена дополнительная широкая полоса поглощения света с максимумом в районе 550нм. Её сильная красная асимметрия является весьма характерным явлением для полос поглощения света с переносом заряда (или изменением валентности) [15].

Таким образом, результаты, полученные в процессе исследований, дают нам основания взять в качестве основы для дальнейшего теоретического обоснования эффекта следующие факты:

- долгоживущие фотоиндуцированные изменения в решетках являются следствием переноса заряда между ионами в решетке (включая также ионы примесей);
- эффект Яна-Теллера, в сумме с деформациями решетки, благодаря переносу энергии формирует энергетический барьер, который препятствует обратным переходам электронов и придает фотоиндуцированным изменениям персистентный характер;
- фотоиндуцированный рост величины поглощения света не зависит от поляризации света и появляется из-за локальных электрических полей, созданных перемещающимися зарядами; величина фотоиндуцированного двулучепреломления в данном кристалле зависит от направления поляризации света (принимая во внимание симметрию подрешеток, принимающих участие в передаче энергии);
- антиферромагнитные решетки соединений с низкой температурой Нееля (каковой является и решетка рассматриваемого нами кристалла) предоставляют возможность исследовать механизм фотоиндуцированных изменений как в магнитонеупорядоченном

состоянии, когда картина имеет более четкий характер, так и антиферромагнитном состоянии, когда структурные, оптические и магнитные эффекты сильно взаимосвязаны.

- благодаря существованию фотоиндуцированных эффектов в парамагнитном состоянии, равно как и отсутствию перемагничивающих полей в магнитоупорядоченном состоянии, антиферромагнитные решетки могут быть использованы для записи информации с очень высокой плотностью.

В качестве базисных для дальнейшего рассмотрения на данный момент предложены две модели эффекта фотоиндуцированного изменения величины оптического поглощения. Обе предложенные модели основываются на предположении о том, что облучение вещества светом является причиной переноса заряда от одной октаэдрической подрешетки, состоящей из ионов  $Mn^{3+}$ , в другую такую же. Основным последствием данного процесса является появление двулучевой анизотропии (то есть у кристалла появляется вторая ось симметрии), пропорциональной перенесенному заряду. Такая модель называется моделью решетка-решетка или, для краткости, L-L (lattice-lattice). В рамках данной модели роль акцепторных примесей, переводящих небольшое количество ионов  $Mn^{3+}$  в  $Mn^{4+}$ , невелика и не изменяется в зависимости от освещения.

С другой стороны, мы можем предположить, что некоторую роль играет также и перенос заряда от ионов  $Mn^{3+}$  к примесным акцепторам. Для большей ясности мы можем ограничиваться случаями, когда перенос заряда решетка-примесь (L-I, lattice-impurity) превалирует над переносом решетка-решетка, и наоборот.

Поскольку исследования описанных выше эффектов только начаты, преждевременно делать выбор в пользу той или иной модели. Чтобы сделать определенные выводы, потребуется тщательная дополнительная обработка полученных экспериментальных данных, а также проведение более широкого комплекса измерений при различной толщине образцов (напомним, что для рассмотренных результатов толщина образцов во всех случаях была одной и той же), различных мощностях падающего излучения и температурах.

Дальнейшие планируемые исследования имеют целью проверку предложенных моделей эффекта путем детального изучения микроскопического механизма долгоживущих фотоиндуцированных эффектов.

## **Предварительные итоги.**

Полученные в процессе экспериментов результаты показали правильность сделанных ранее предположений. Несмотря на то, что физика происходящих процессов и обнаруженных эффектов всё ещё не ясна, прикладываются заметные усилия по разработке теоретических моделей и подтверждению этих моделей.

Как уже говорилось выше, программа исследований только начата и предусматривает в будущем большой объем экспериментальной работы. Основными направлениями этой работы можно назвать следующие:

- изучение большого количества образцов тетрагонального марганец-германиевого граната различной толщины при различных температурах и мощности излучения с целью сбора дополнительной информации;
- дополнительная обработка накопленной информации;
- фотоиндуцированные эффекты, подобные рассмотренному в данном случае, проявляются также в решетках типа  $\text{Ca}_3\text{Me}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , где  $\text{Me}=\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , и  $\text{NaCa}_2\text{Me}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ , где  $\text{Me}=\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Поэтому большой теоретический и практический интерес представляет изучение также и этих кристаллов с целью установления возможных закономерностей свойств.

Представляется также перспективным исследование возможности использования описанных кристаллов в качестве активных сред для голографии. Совокупность свойств, присущих этим материалам, делает возможным их использование для высокоплотной записи информации, что очень важно в современных условиях.

## Литература

1. В.А.Бедарев, С.Л.Гнатченко «Кинетика фотоиндуцированного линейного двулучепреломления в марганец-германиевых гранатах», Физика Низких Температур, 1994, т.20, №2
2. С.Л.Гнатченко, В.В.Еременко, С.В.Софронеев, Н.Ф.Харченко, М.Девин, П.Фельдман, А. Ле Галль «Спонтанные фазовые переходы и оптическая анизотропия в марганец-германиевом гранате -  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ », ЖЭТФ, 1986, т.90, вып.1
3. V.V.Eremenko, I.S.Kachur, V.G.Piryatinskaya, A.M.Ratner, V.V.Shapiro «Effect of potential relief on superconductivity revealed by time variations in Y-Ba-Cu-O superconductor properties under illumination», Physica C 262 (1996), №1, 2
4. R.W.Teale, D.W.Temple, Phys. Rev. Lett. 19, 904 (1967)
5. R.F.Pearson, A.D.Annis, P.Kompfner, Phys. Rev. Lett. 21, 1805 (1968)
6. J.F.Dillon, E.M.Gyorgy, J.P.Remeika, Phys. Rev. Lett. 23, 643 (1969)
7. В.Ф.Коваленко, Е.С.Колежук, П.С.Куц, ЖЭТФ, 54, 742 (1981)
8. В.В.Еременко, Н.Ф.Харченко, Ю.Г.Литвиненко, В.М.Науменко «Магнитооптика и спектроскопия антиферромагнетиков», изд. «Наукова Думка», Киев, 1989
9. K. Hisatake, K. Ohta, N. Ichinose, H. Yokoyama, Phys. Stat. Col. (a) 26, K75 (1974)
10. H. Van der Heide, U. Enz, Solid State Commun. 6, 347 (1968)
11. W. Lems, R. Metselaar, P. J. Rijniere, U. Enz, J. Appl. Phys. 41, 1248 (1970)
12. В.Г.Веселаго, Н.В.Воробьев, Р.Д.Дорошенко, Письма в ЖЭТФ 45, 402 (1987)
13. E.M.Gyorgy, J.F.Dillon, J.P.Remeika, J. Appl. Phys. 42, 1454 (1971)
14. K. Hisatake, I. Matsubara, K. Marda, H. Yasouka, H. Mazaki, K. Vematsu, J. Magn. Magn. Mater. 140-144, 2127 (1995)
15. В.В.Еременко, А.Р.Казачков, В.А.Карачевцев, И.С.Качур, В.С.Курносков, В.Г.Пирятинская, В.В.Славин, А.А.Сыщенко, В.И. Фомин, В.В.Шапиро «Спектральные и кинетические свойства оптических возбуждений в квазиодномерном антиферромагнетике  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с примесью ионов меди», ФНТ, вып.23 (1997)