

05; 07

© 1993

АНОМАЛЬНОЕ ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В КРИСТАЛЛЕ ПО ДАННЫМ ДВУХФОТОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

С.И. Ш а б л а е в

Электронная структура сложных окислов переходных металлов в течение длительного времени является предметом экспериментальных и теоретических исследований [1, 2]. Особую трудность представляют исследования магнитных окислов в связи с тем, что в этих материалах существует незаполненная d -оболочка. Электронные переходы между состояниями этой оболочки частично расположены в области межзонного поглощения. Поэтому традиционными оптическими методами (поглощение, отражение) не удастся однозначно определить даже такие основные параметры зонной структуры, как величина запрещенной зоны E_g , характер оптических переходов, температурный коэффициент $\frac{\partial E_g}{\partial T}$.

В последнее время для выяснения этих вопросов в магнитных кристаллах $Y_3Fe_5O_{12}$ и $FeBO_3$ был применен нелинейный метод двухфотонной спектроскопии (ДФС) [3, 4]. Оказалось, что в двухфотонных спектрах поглощения (ДФП) не проявляются внутрizonные переходы в d -оболочке. Спектры ДФС этих материалов определяются межзонным поглощением, а их энергетическое положение совпадает со спектром собственной фотопроводимости ($Y_3Fe_5O_{12}$) [4].

Продолжая это направление, в настоящей работе представлены результаты исследования ортоферрита $YFeO_3$ методом ДФС. Напомним, что в этом методе через исследуемый кристалл одновременно пропускается мощный луч лазера I_1 ($\hbar\omega_1 = 1.17$ эВ) и слабый луч ксеноновой лампы-вспышки I_2 ($\hbar\omega_2 = 1.31-3.1$ эВ). При этом изучается спектральное распределение „дополнительного“ поглощения зондирующего света ΔI , вызванное переходами электронов при одновременном поглощении двух фотонов.

Экспериментальная установка ДФС описана в [5]. Исследовался монокристалл $YFeO_3$, выращенный методом безтигельной зонной плавки толщиной $d = 33$ мкм.

Результаты измерения ДФП $YFeO_3$ показаны на рис. 1. Полученные спектры коэффициента ДФП- β расположены в области энергий от 2.5 эВ до 3.3 эВ. Нижняя граница 2.5 эВ определяется порогом чувствительности использованного в установке фотомножителя ФЭУ-79, а верхняя граница связана с сильным уменьшением прозрачности образца на длинах волн, меньших 0.58 мкм. При температуре 80 К спектр ДФП начинается со значений

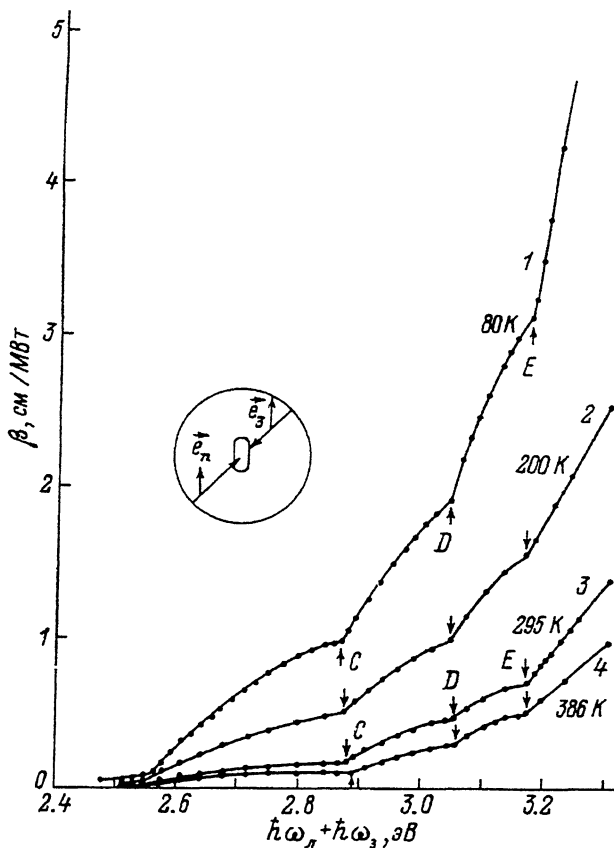


Рис. 1. Спектры ДФП- β при температурах: 1 - 80 К, 2 - 200 К, 3 - 295 К, 4 - 386 К. На вставке показана поляризационная конфигурация опыта. \vec{e}_n - орт поляризации лазера, \vec{e}_3 - орт поляризации импульсной лампы.

$\beta \sim 0,06 \text{ см/МВт}$ и немонотонно возрастает до $\sim 4 \text{ см/МВт}$ при суммарной энергии лучей 3,23 эВ. Спектр состоит из четырех участков с хорошо выраженными перегибами при энергиях 2,55 эВ, 2,87 эВ (точка С), 3,045 эВ (точка D), 3,17 эВ (точка E). При этом последний участок $> 3,17 \text{ эВ}$ прямолинеен, а первые три участка имеют вид выпуклых „плеч“. Такой характер спектра ДФП, состоящий из нескольких выпуклых участков, наблюдался ранее в целом ряде сегнетоэлектриков перовскитов SrTiO_3 , BaTiO_3 , KTaO_3 [6], и в слабом ферромагнетике FeVO_3 [4]. Однако абсолютные значения β в спектре ДФП YFeO_3 в эквивалентных точках С, D, E более чем на три порядка превосходят значения β в указанных материалах при азотной температуре.

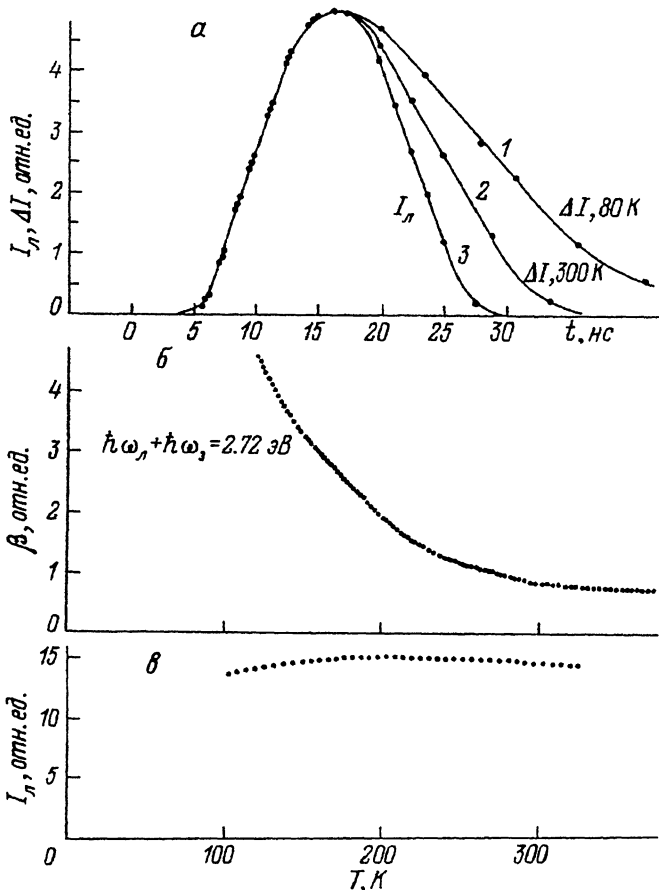


Рис. 2. Временные и амплитудные зависимости. а - формы сигналов I_n и ΔI . Кривая 1 - ΔI 80 К; кривая 2 - ΔI , 300 К; кривая 3 - I_n 300 К. б - зависимость β ($\hbar\omega_n + \hbar\omega_3 = 2.72$ эВ) от температуры. в - зависимость I_n от температуры.

При повышении температуры от 80 до 386 К наблюдается сильное (~ 10 раз) уменьшение значений β в эквивалентных точках (рис. 1). Непрерывная температурная зависимость $\beta(\hbar\omega_n + \hbar\omega_3 = 2.72$ эВ) показана на рис. 2, б. Такое изменение нелинейных спектров в $YFeO_3$ прямо противоположно изменениям спектров ДФП в родственных материалах $Y_3Fe_5O_{12}$ и $FeBO_3$, в которых наблюдается увеличение β при возрастании температуры от 80 до 300 К [3, 4]. Кроме того, как видно из зависимостей пороговых энергий E_e, E_D, E_F от температуры (рис. 3), в кристалле $YFeO_3$ наблюдается аномальный (положительный) температурный сдвиг. При этом температурные коэффициенты равны:

$$\frac{\partial E_e}{\partial T} = +5.2 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/град}, \quad \frac{\partial E_D}{\partial T} = +4.5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/град}, \quad \frac{\partial E_F}{\partial T} = +0.1 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/град.}$$

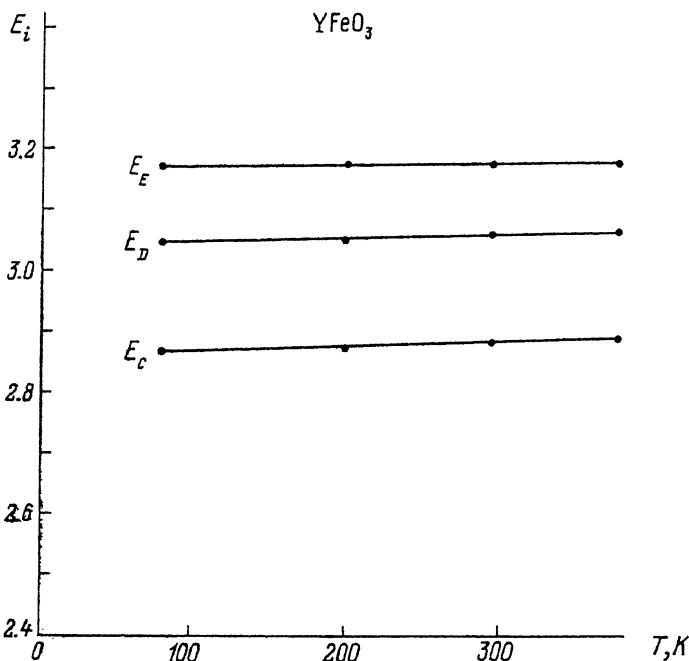


Рис. 3. Зависимость пороговых энергий E_C , E_D , E_E от температуры.

Для выяснения механизма нелинейного поглощения в $YFeO_3$ было исследовано пропускание лазерного света через кристалл от температуры (рис. 2, б) и форма модуляционного сигнала ΔI (рис. 2, а). Видно, что пропускание I_{\perp} при понижении температуры от 386 до 100 К меняется незначительно (порядка 7%). При этом длительность сигнала ΔI увеличивается. Это говорит о некотором влиянии двухступенчатых переходов. Однако эти переходы не являются главными, так как учитывая только их, нельзя объяснить очень сильные изменения β (в 10 раз) при изменении температуры. Наибольшую роль, по-видимому, играет резонансное усиление спектра ДФП за счет энергетического знаменателя в формуле вероятности ДФП [7]. Дело в том, что в $YFeO_3$ максимум полосы поглощения, связанный с электронным переходом ${}^6A_{1g} - {}^4T_{1g}$ между основным и возбужденным состоянием иона Fe^{3+} расположен в области 1.015 мкм [8] и свет лазера с длиной волны 1.06 мкм достаточно близок центру этой полосы. Следовательно, наблюдаются хорошие условия двухфотонного резонанса (разница между энергией лазера и центром полосы $\delta = 0.05$ эВ). При этом, если учесть обнаруженный положительный коэффициент $\frac{\partial E_C}{\partial T}$ и предположить, что аналогичный по знаку

коэффициент соответствует переходу ${}^6A_{1g} - {}^4T_{1g}$, то становится понятным наблюдаемое сильное увеличение β при понижении температуры от 386 до 80 К. В этом случае величина ξ уменьшается и резонанс усиливается. Указанное предположение, по-видимому, подтверждается результатами исследования однофотонных спектров поглощения $YFeO_3$ в работе [8]. В [8], в частности, исследовано температурное поведение длинноволнового крыла перехода ${}^6A_{1g} - {}^4T_{1g}$ в области 1.15–2.5 мкм и обнаружено, что при 77 К кривая α сдвинута в область больших длин волн относительно кривой при 300 К, что соответствует положительному температурному коэффициенту $\frac{\partial E}{\partial T}$. Авторы [8] объясняют этот результат возникновением какой-то полосы поглощения при низкой температуре, но это утверждение не совсем убедительно. Можно предположить, что аналогичный механизм резонансного усиления спектра ДФП действует и в кристаллах $Y_3Fe_5O_{12}$ и $FeBO_3$, но так как величина ξ в этих материалах значительно больше (~ 0.2 эВ) и температурный коэффициент зоны отрицательный [3, 4], то и значения β при 300 К на порядок меньше, чем в $YFeO_3$ и при понижении температуры до 108 К наблюдается уменьшение β , а не увеличение как в $YFeO_3$. Несмотря на сильное температурное изменение β , характер спектральной зависимости β в целом сохраняет свою структуру (рис. 1), подобную структуре спектров ДФП перовскитов [6]. Исходя из наблюдаемой аналогии спектров ДФП $YFeO_3$ и указанных материалов и учитывая, что $YFeO_3$ имеет слегка искаженную решетку перовскита [8], можно сделать вывод, что спектр ДФП $YFeO_3$ также определяется непрямими (область от 2.5 до 2.88 эВ) и прямыми (от 2.88 эВ и выше) переходами между валентной $2p$ -зоной кислорода и $3d$ -зоной проводимости железа. При этом энергия перехода S является шириной запрещенной зоны для прямых переходов $E_{gпр} = 2.88$ эВ (295 К).

В заключение хочется выразить благодарность Р.В. Писареву за качественные кристаллы $YFeO_3$, предоставленные для этой работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Diehl R., Iantz W., Noland B.L., Wetting W. Current Topics in Materials Science, Vol II. Pt. III. / Ed. by E. Kaldis. Elsevier Science Publishers B. V. 1984. P. 356–374.
- [2] Дунаевский С.М., Савельев А.П. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 1. С. 209–213.
- [3] Shablaev S.I., Pisarev R.V. // J. Magn. Soc. Jap. 1987. V. 11. N S1. P. 19–22.
- [4] Шаблаев С.И. // ЖЭТФ. 1990. В. 6. С. 1959–1966.

- [5] Ш а б л а е в С.И., Д а н и ш е в с к и й А.М., С у б а ш и е в В.К., Б а б а ш к и н А.А. // ФТТ. 1979. Т. 21. В. 4. С. 1140-1146.
- [6] Ш а б л а е в С.И., Д а н и ш е в с к и й А.М., С у б а ш и е в В.К. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. Ё. 6. С. 2158-2169.
- [7] M a h r Н. Two-Photon Absorption Spectroscopy, in „Quantum Electronics” / Ed. Н. Rabin, С.Л. Tang, London: Academic Press, 1975. P. 286.
- [8] А н т о н о в А.В., Б а л б а ш о в А.М., Ч е р в о н е н к и с А.Я. // ФТТ. 1970. Т. 13. В. 6. С. 1725.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
9 апреля 1993 г.