

## АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

В.В.Меньшинин<sup>1)</sup>, Е.А.Туров

Институт физики металлов УрО РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 мая 2000 г.

Установлено, что фотогальванический эффект может существовать в центроантисимметричных антиферромагнетиках. Его существование связано с нетривиальными трансформационными свойствами вектора антиферромагнетизма при перестановке атомов под действием элементов группы кристаллохимической симметрии среды. Показано, что направление фотогальванического тока определяется симметрией кристалла, его обменной магнитной структурой и ориентацией вектора антиферромагнетизма относительно кристаллографических осей.

PACS: 72.12.Gd, 72.20.My

В настоящее время фотогальванический эффект, представляющий собой генерацию светом постоянного электрического тока в среде в отсутствие внешних полей и пространственных неоднородностей [1], исследован подробно в немагнитных кристаллах без центра симметрии (ЦС). Последнее обстоятельство является очень существенным, так как в этом случае детальное равновесие для прямого и обратного переходов электронов не выполняется [1, 2]. Это приводит к изменению кинетических свойств кристалла и, в частности, к тому, что направление фотоэлектрического тока определяется только симметрией кристалла [1, 3].

В данной работе мы предсказываем существование антиферромагнитного фотогальванического эффекта (АФФЭ), который может наблюдаться в центроантисимметричных (ЦАС) антиферромагнетиках (АФ). Наличие в таких АФ этого эффекта можно понять из соображений симметрии. При записи инвариантных соотношений для материальных тензоров, энергии и т.д. следует исходить из пространственной кристаллохимической симметрии (фёдоровской группы  $G_F$ ), если нарушающий эту симметрию векторный параметр АФ порядка  $L$  (вектор антиферромагнетизма) выделить в этих соотношениях в явном виде [4, 5]. Ситуация здесь в некотором смысле напоминает таковую для магнитофотогальванического эффекта ([1, п.1.9]). Имеется, однако, весьма важное отличие, связанное с различными трансформационными свойствами вектора намагниченности  $M$ , фигурирующего в [1], и вектора  $L$  в нашем случае. Речь идет о роли перестановок атомов, которую осуществляет элемент группы  $G_F$  (наряду с преобразованиями вращения и отражения, характерными для соответствующей  $G_F$  точечной группы). На векторе  $M$  перестановки не сказываются, тогда как для  $L$  они могут влиять на трансформационные свойства существенным образом, что и приводит к принципиальному отличию интересующего нас ЦАС АФ от случая немагнитного кристалла без ЦС, рассмотренного в [1].

В связи с этим напомним [4, 5], что в средах, где все магнитные ионы принадлежат одной кристаллохимической позиции, а группа  $G_F$  содержит ЦС  $\bar{1}$ , элемент симметрии в зависимости от своего пространственного расположения может переводить данный магнитный атом в ту же магнитную подрешетку (четный элемент

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

симметрии), или же в подрешетку с противоположно ориентированной намагниченностью (нечетный элемент). В первом случае его действие на вектор  $\mathbf{L}$  ничем не отличается от элемента точечной группы, даже если он является винтовой осью или плоскостью скольжения. Во втором случае (ЦАС структура)  $\mathbf{L}$  дополнительно меняет знак, в частности

$$\bar{\mathbf{L}} = -\mathbf{L}. \quad (1)$$

В ЦАС АФ, о которых ниже идет речь, сам по себе ЦС отсутствует, и поэтому, в соответствии с общим правилом, в них может существовать фотогальванический эффект. При этом плотность генерируемого светом постоянного электрического тока можно записать в виде

$$j_i = \beta_{ijkl} L_j e_k e_l^* J \quad (2)$$

(по дважды повторяющимся индексам проводится суммирование), где  $e$  – единичный вектор поляризации монохроматической световой волны,  $J$  – интенсивность света. Ясно, что равенство (2) имеет место только в ЦАС АФ, для которых смена знака  $j_i$  в левой части под действием  $\bar{\mathbf{L}}$  компенсируется согласно (1) изменением знака  $\mathbf{L}$  в правой части.

Для определения свойств симметрии тензора  $\beta_{ijkl}$  воспользуемся вещественностью плотности тока  $j = j^*$ . При этом  $\beta_{ijkl} = \beta_{ijkl}^*$ , откуда следует, что

$$\operatorname{Re} \beta_{ijkl} = \operatorname{Re} \beta_{ijlk} = \beta_{ijkl}^L, \quad \operatorname{Im} \beta_{ijkl} = -\operatorname{Im} \beta_{ijlk} = \beta_{ijm}^C \epsilon_{mkl}, \quad (3)$$

где тензор  $\beta_{ijm}^C$  уже не обладает какими-либо общими свойствами при перестановке индексов и характеризуется лишь симметрией среды,  $\epsilon_{mkl}$  – тензор Леви-Чивита.

Выражение (2), с учетом (3), имеет вид

$$j_i = (\beta_{ijkl}^L e_k e_l^* + i \beta_{ijm}^C [ee^*]_m) L_j J. \quad (4)$$

Второе слагаемое в (4) отлично от нуля только при комплексном векторе поляризации, то есть для эллиптически поляризованного света, а первое слагаемое

$$j_i^L = \beta_{ijkl}^L e_k e_l^* L_j J = \frac{1}{2} \beta_{ijkl}^L (e_k e_l^* + e_l^* e_k) L_j J. \quad (5)$$

отлично от нуля как при эллиптической поляризации, так и при линейной поляризации света, когда  $e = e^*$ . Назовем ток (5) в последнем случае линейным антиферромагнитным фотогальваническим током, который только и рассматривается ниже. В этой ситуации равенство (5) приобретает вид

$$j_i^L = \beta_{ijkl}^L e_k e_l L_j J. \quad (6)$$

Тензор  $\beta_{ijkl}^L$  симметричен относительно перестановки двух последних индексов. Легко установить, что по симметрии  $\beta_{ijkl}^L$  совпадает с тензором пьезомагнетизма, явный вид которого для различных пространственных групп приведен в [6].

Остановимся теперь на некоторых конкретных АФ, где данный эффект может наблюдаться. Для этого обратим прежде всего внимание на то, что в немагнитных кристаллах фотогальванический ток обнаружен в полупроводниках с широкой запрещенной зоной, в пьезоэлектриках и сегнетоэлектриках, где собственная проводимость мала. В связи с этим можно предполагать, что АФФЭ можно наблюдать в непроводящих ЦАС АФ кристаллах. К таким АФ относится  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Его пространственная кристаллохимическая группа  $R\bar{3}c = D_{3d}^6$ , температура Нееля  $T_N = 318\text{ K}$ , обменная магнитная структура (ОМС) (взаимная ориентация намагниченостей под-

решеток) определяется шифром  $\bar{1}(-)3_z(+)2_x(-)$ , а ориентационное состояние  $-L \parallel z$ . Знаки “+” и “-” в шифре означают четные и нечетные элементы симметрии.

Среди кристаллов тетрагональной сингонии также имеются ЦАС АФ, а именно, трирутилы (пространственная группа  $P4_2/mnm = D_{4h}^{16}$ ); например,  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  ( $T_N = 219$  K) с ОМС  $\bar{1}(-)4_z(+)2_d(-)$ ,  $L \parallel z$ , (легкая ось),  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  ( $T_N = 105$  K) с ОМС  $\bar{1}(-)4_z(+)2_d(-)$  и  $L \perp z$ ,  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  ( $T_N = 69$  K) и  $\text{V}_2\text{WO}_6$  ( $T_N = 370$  K) с вектором  $L \perp z$ , ОМС  $\bar{1}(-)4_z(-)2_d(-)$ , а также редкоземельные ортофосфаты и ортovanадаты типа  $\text{DyPO}_4$  ( $T_N = 3.4$  K) и  $\text{CdVO}_4$  ( $T_N = 2.4$  K) (пространственная группа  $I4_2/amd = D_{4h}^{19}$ ), имеющие ОМС  $\bar{1}(-)4_z(-)2_d(\mp)$  и  $L \parallel z$ .

Приведем теперь примеры проявления линейного АФФЭ, которые можно предложить для экспериментальной проверки в структурах, четных относительно главной оси симметрии:

A. EMS  $\bar{1}(-)3_z(+)2_x(+)$  и  $\bar{1}(-)3_z(+)2_x(-)$ .

Отметим, прежде всего, что структуры с четной и нечетной осью  $2_x$  очень просто различаются по фотогальваническому эффекту при ориентации вектора антиферромагнетизма  $L$  вдоль оси  $3_z$ , если свет поляризован также вдоль этой оси  $e = \{0, 0, 1\}$ . При этом не важно, каково направление распространения света,  $k \parallel x$  или  $k \parallel y$ . В этом случае имеем

$$\begin{aligned} & 2_x(+) & 2_x(-) \\ j = & \{0, 0j_z\}, & j = 0, \\ j_z = & \beta_1^{(+)} L_z J, \end{aligned} \quad (7)$$

В (7)  $\beta_1^{(+)} = \beta_{3333}^L$  фотогальваническая константа. Таким образом, в структурах с  $2_x(-)$  линейного фотогальванического тока нет в рассматриваемой ситуации, тогда как в системе с осью  $2_x(+)$  индуцируется ток вдоль вектора антиферромагнетизма.

Рассмотрим далее легкоосный АФ с  $L \parallel 3_z$ , когда свет имеет поляризацию  $e = \{\cos \varphi, \sin \varphi, 0\}$ . Фототок при такой поляризации света равен

$$\begin{aligned} & 2_x(+) & 2_x(-) \\ j_x = & \beta_2^{(+)} \sin 2\varphi L_z J, & j_x = \beta_1^{(-)} \cos 2\varphi L_z J, \\ j_y = & \beta_2^{(+)} \cos 2\varphi L_z J, & j_y = -\beta_1^{(-)} \sin 2\varphi L_z J, \\ j_z = & \beta_3^{(+)} L_z J, & j_z = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

где снова  $\beta_{2,3}^{(+)}, \beta_1^{(-)}$  – фотогальванические константы. Из соотношений (8) следует, что в средах с осью симметрии  $2_x(-)$  фототок вдоль оси  $z$  при указанной поляризации света по-прежнему отсутствует. Анализ предельных случаев, когда свет поляризован вдоль оси  $x$  или  $y$ , показывает, что направления фототоков в средах с  $2_x(+)$  и  $2_x(-)$  оказываются взаимно перпендикулярными. При этом в средах с  $2_x(-)$  при обеих направлениях поляризации фототок распространяется именно вдоль (по или против) этой оси симметрии.

В АФ типа легкая плоскость для этих же ОМС, когда вектор  $L \parallel x$ , и для той же поляризации света, что и выше, найдем

$$\begin{aligned} & 2_x(+) & 2_x(-) \\ j_x = & L_x (\beta_4^{(+)} \cos^2 \varphi + \beta_5^{(+)} \sin^2 \varphi) J, & j_x = (\beta_2^{(-)} - \beta_3^{(-)}) L_x \sin 2\varphi J/2, \end{aligned} \quad (9)$$

$$j_y = (\beta_4^{(+)} - \beta_5^{(+)})L_z \sin 2\varphi J/2, \quad j_y = -L_z(\beta_2^{(-)} \cos^2 \varphi + \beta_3^{(-)} \sin^2 \varphi)J, \\ j_z = \beta_6^{(+)} L_z \sin 2\varphi J, \quad j_z = \beta_4^{(-)} L_z \cos 2\varphi J.$$

Из равенств (9) видно, что в предельных ситуациях поляризации света вдоль оси  $x$  или  $y$  в легкоплоскостном случае в кристаллах с осью  $2_z(+)$  отсутствует компонента фототока вдоль оси  $z$  и имеется лишь компонента в направлении оси  $x$ .

Рассмотрим теперь тетрагональные АФ, где главная ось  $4_z$  является либо четным, либо нечетным элементом симметрии. К этим АФ относятся  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ ,  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$ , и  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{V}_2\text{WO}_6$ , соответственно.

**B. EMS  $\bar{1}(-)4_z(+)2_d(-)$ ,  $\bar{1}(-)4_z(-)2_d(-)$ .**

Остановимся сначала на АФ с  $L \parallel z$ . Анализ АФФЭ показывает, что при поляризации света вдоль оси  $z$  фототок независимо от четности оси  $4_z$  отсутствует. При поляризации света  $e = \{\cos \varphi, \sin \varphi, 0\}$  для плотности тока получим выражения

$$\begin{array}{ll} 4_z(+) & 4_z(-) \\ j = 0. & j_x = 0, \quad j_y = 0, \\ j_z = \beta_1^{(-)T} \cos 2\varphi L_z J. & \end{array} \quad (10)$$

Видно, что АФ с различной четностью оси  $4_z$  существенно различаются при такой поляризации света, поскольку для оси  $4_z(+)$  тока вообще нет, а в АФ с осью  $4_z(-)$  ток может распространяться только вдоль оси  $z$ .

В АФ типа легкая плоскость с указанными выше ОМС, ориентацией вектора  $L = (L \cos \Omega, L \sin \Omega, 0)$  и поляризацией света  $e = \{0, \cos \varphi, \sin \varphi\}$  фотогальванический ток имеет компоненты

$$\begin{array}{ll} 4_z(+) & 4_z(-) \\ j_x = l \sin \Omega (\beta_2^{(+)} T \cos^2 \varphi + \beta_3^{(+)} T \sin^2 \varphi) J, & j_x = L \cos \Omega (\beta_2^{(-)} T \cos^2 \varphi + \beta_3^{(-)} T \sin^2 \varphi) J, \\ j_y = -L \cos \Omega (\beta_1^{(+)} T \cos^2 \varphi + \beta_3^{(+)} T \sin^2 \varphi) J, & j_y = -L \sin \Omega (\beta_4^{(-)} T \cos^2 \varphi + \beta_3^{(-)} T \sin^2 \varphi) J, \\ j_z = \beta_4^{(+)} T L \cos \Omega \sin 2\varphi \frac{J}{2}, & j_z = -\beta_5^{(-)} T L \sin \Omega \sin 2\varphi \frac{J}{2}. \end{array} \quad (11)$$

Из равенства (11) следует, что в предельных случаях, когда вектор  $L$  ориентирован вдоль координатных осей  $x$  или  $y$ , направления токов в АФ с ОМС, четной и нечетной относительно оси  $4_z$ , взаимно перпендикулярны. Отметим, что фототоки оказываются взаимно перпендикулярными в зависимости от указанных направлений  $L$  и для одинаковой четности оси  $4_z$ . При этом для  $L \parallel x$  в АФ с ОМС, нечетной относительно оси  $4_z$ , ток направлен по оси  $x$ , а для  $L \parallel y$  имеет компоненты  $j_y, j_z$ . В четном случае для компонент тока получим обратное соотношение. Обратим внимание также на то, что при ориентации вектора  $L$  вдоль оси  $x$  компонента  $j_z$  фототока есть только в четных относительно оси  $4_z$  структурах, тогда как при  $L \parallel y$  только в системах с ОМС  $\bar{1}(-)4_z(-)2_d(-)$ .

Рассмотрим ортофосфаты и ортованадаты, ОМС которых при одинаковой четности относительно главной оси симметрии имеют различную четность осей второго порядка

**C. EMS  $\bar{1}(-)4_z(-)2_d(-)$ ,  $\bar{1}(-)4_z(-)2_d(+)$ .**

В АФ типа легкая ось при поляризации света вдоль оси  $z$  фототок независимо теперь уже от четности оси  $2_d$  не возникает.

При поляризации света  $e = \{\cos \varphi, \sin \varphi, 0\}$  в направлении, перпендикулярном вектору  $L$ , для плотности фототока в АФ с четной осью  $2_d$  получим выражения

$$j_x = 0, \quad j_y = 0, \quad j_z = \beta_1^{(-)} \sin 2\varphi L_z J / 2. \quad (12)$$

Из сравнения (11) и (12) видно, что при такой поляризации света ток является нечетной функцией угла  $\varphi$  для четной оси  $2_d$  и наоборот, хотя компоненты фототока те же. В той ситуации, когда свет поляризован в направлении осей координат ( $\varphi = 0, \pi/2$ ), в средах с четной осью  $2_d$  фототока нет, но он имеется в системах с осью  $2_d(-)$ . Если свет имеет поляризацию  $e = \{0, \cos \varphi, \sin \varphi\}$  или  $e = \{\cos \varphi, 0, \sin \varphi\}$ , то направления фототока для указанных АФ оказываются взаимно перпендикулярными.

Для АФ типа легкая ось с главной осью  $4_z(-)$  и четной осью второго порядка рассмотрим тот случай, когда  $L = (L \cos \Omega, L \sin \Omega, 0)$ , а свет имеет поляризацию  $e = \{0, \cos \varphi, \sin \varphi\}$ . Тогда плотность фототока может быть записана в виде

$$\begin{aligned} j_x &= L \sin \Omega (\beta_2^{(-)} \cos^2 \varphi + \beta_3^{(-)} \sin^2 \varphi) J, & j_y &= L \cos \Omega (\beta_4^{(-)} \cos^2 \varphi + \beta_3^{(-)} \sin^2 \varphi) J, \\ j_z &= \beta_5^{(-)} L \cos \Omega \sin 2\varphi J / 2. \end{aligned} \quad (13)$$

В этой ситуации кристаллы с четной и нечетной осью  $2_d$  легко различимы по направлению тока в зависимости от ориентации вектора  $L$ .

Таким образом, в АФ на АФФЭ влияет не только кристаллохимическая симметрия кристалла, но и его магнитное состояние. Так в зависимости от ОМС и ориентации вектора  $L$  для кристаллов с одной и той же кристаллохимической симметрией могут существенно различаться направления фототоков, как, например, следует из равенств (8), (9), (11) и (13), или же вообще в одном кристалле фототок отличен от нуля, а в другом отсутствует вовсе.

Все приведенные выше формулы написаны для случая однодоменного образца. Ясно однако, что в многодоменном образце АФФЭ может исчезать просто за счет изменения направления тока при смене направления вектора  $L$ . Поэтому следует иметь в виду, что в легкоплоскостных тетрагональных АФ, например, могут существовать 180-градусные и 90-градусные домены. Чтобы ликвидировать последние и сделать образец однодоменным, необходимо провести отжиг в скрещенных магнитном и электрическом полях, поскольку за счет магнитоэлектрического взаимодействия установится наиболее энергетически выгодное состояние с одинаковой ориентацией  $L$  по всему кристаллу, а магнитное поле подавит 90-градусные домены.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант # 99-02-16268).

1. Б.И.Стурман, В.М.Фридкин, *Фотогальванический эффект*, Наука, Москва, 1992.
2. А.С.Давыдов, *Квантовая механика*, Москва, 1973.
3. В.И.Белиничер, Б.И.Стурман, УФН **130**, 415 (1980).
4. Е.А.Туров, *Кинетические, оптические и акустические свойства антиферромагнетиков*, Свердловск, 1990.
5. Е.А.Туров, УФН **164**, 325 (1994).
6. А.И.Мицек, В.Г.Шавров, ФТГ **6**, 210 (1964).