

УДК 537.632.3

*А.В. Ильинский, Р.А. Кастро, Л.А. Набиуллина,  
М.Э. Пашкевич, Е.Б. Шадрин***МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НЕЛЕГИРОВАННЫХ  
КРИСТАЛЛАХ СИЛИКАТА ВИСМУТА***A.V. Ilinskiy<sup>1</sup>, R.A. Castro<sup>2</sup>, L.A. Nabiullina<sup>2</sup>,  
M.E. Pashkevich<sup>3</sup>, E.B. Shadrin<sup>1</sup>*<sup>1</sup> Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences,  
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia.<sup>2</sup> Herzen State Pedagogical University of Russia,  
48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia.<sup>3</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
29 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia**MAGNETOOPTICAL EFFECTS IN UNDOPED BISMUTH SILICATE CRYSTALS**

Исследованы эффект Фарадея и полярный магнитооптический эффект Керра в нелегированном нецентросимметричном кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Установлено, что зависимость угла поворота плоскости поляризации от индукции магнитного поля для обоих эффектов нелинейна. Результаты интерпретированы в рамках модели комбинированного электромагнитогирационного эффекта. Электрогирационная часть вклада в угол поворота связывается с формированием продольного внутреннего электрического поля, индуцированного оптической ориентацией спинов. Показано, что в суммарный гириационный эффект вносит вклад магнетизм неподеленных электронных пар (Bi–O)-гептаэдров.

СИЛЛЕНИТЫ, ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ, МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КЕРРА, ГИРАЦИЯ.

The Faraday and the polar magneto-optical Kerr effects in undoped  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) crystals have been investigated. The dependence of a turn angle of polarization plane on magnetic induction for both effects was established to be nonlinear. The results were interpreted within the framework of combined electromagnetogyration model. Electrogyration part of the contribution was due to the formation of the longitudinal internal electric field induced by optical spin orientation. It was shown that magnetism of nonshared electronic pairs of Bi–O heptaedra made the contribution in the total gyration of BSO crystal.

SILLENITES, FARADAY EFFECT, MAGNETOOPTICAL KERR EFFECT, GYRATION.

Данная работа посвящена исследованию эффекта Фарадея и магнитооптического эффекта Керра в специально нелегированных кристаллах силиката висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (далее

BSO), которые относятся к классу кубических нецентросимметричных оксидов вида  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (M: Si, Ge, Ti) и по симметрии кристаллической решетки принадлежат к

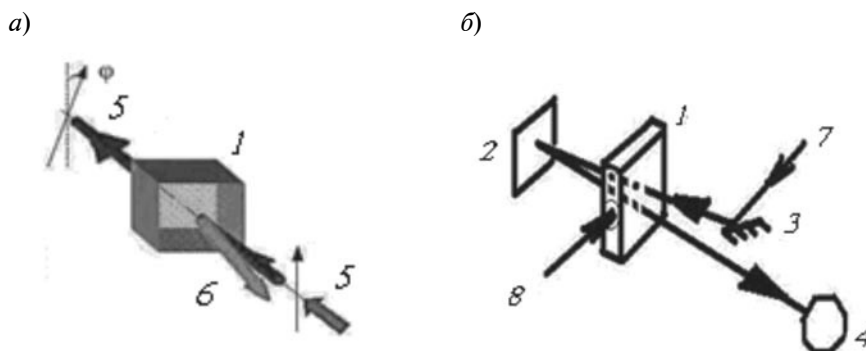


Рис. 1. Оптические схемы наблюдения магнитооптических эффектов: *a* – эффекта Фарадея для проходящего зондирующего луча 5 и магнитооптического эффекта Керра для отраженного луча 6 ( $\lambda = 633$  нм); *б* – эффекта Фарадея при двойном прохождении образца зондирующим светом 7 при фотоактивной подсветке 8 ( $\lambda = 532$  нм); 1 – образец BSO; 2, 3 – зеркала, 4 – призма Волластона

пространственной группе  $I 23$  [1].

### Образцы и методика эксперимента

Исследование эффекта Фарадея и магнитооптического эффекта Керра проведены на образцах, выращенных методом Чохральского и имеющих размеры  $10 \times 10 \times 1$  мм. Зондирующий луч гелий-неонового лазера падал перпендикулярно поверхности  $\{100\}$ . На рис. 1, *a* представлена принципиальная схема проведенных магнитооптических измерений; на рис. 1, *б* изображен ход лучей в эксперименте по изучению влияния внешней подсветки на эффект Фарадея в BSO.

Угол поворота  $\varphi$  плоскости поляризации (см. рис. 1, *a*) определяется выражением

$$\varphi = (n_+ - n_-) \pi l / \lambda, \quad (1)$$

где  $n_+$ ,  $n_-$  – коэффициенты преломления право- и левовращающихся компонент линейно-поляризованного света;  $\lambda$  – длина волны лазерного излучения;  $l$  – толщина образца вдоль направления распространения света.

При исследовании эффекта Фарадея луч гелий-неонового лазера ( $\lambda = 633$  нм) дважды проходил образец: в прямом направлении (когда волновой вектор электромагнитной

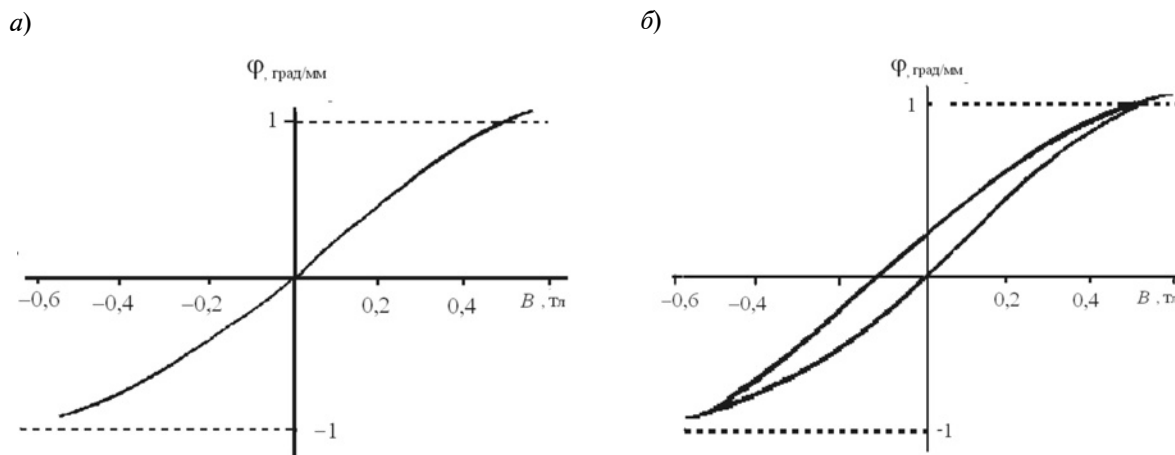


Рис. 2. Эффект Фарадея в кристалле BSO: *a* – зависимость угла поворота плоскости поляризации излучения гелий-неонового лазера от величины индукции магнитного поля  $B$ ; полное время регистрации кривой – 30 мин, постоянная времени системы регистрации – 4 мин; *б* – «динамическая» петля гистерезиса; время записи петли – 10 с, постоянная времени системы регистрации – 0,5 с

волны совпадал с направлением вектора индукции магнитного поля) и обратном (для исключения влияния естественной гирации на результаты эксперимента).

### Результаты эксперимента

**Эффект Фарадея.** На рис. 2, *a* представлена зависимость угла поворота плоскости поляризации зондирующего луча ( $\lambda = 633$  нм) от величины индукции магнитного поля для кристалла BSO вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ .

Следует отметить отсутствие статических гистерезисных явлений, а также наличие асимметрии ветвей кривой и их нелинейность.

**«Динамическая» петля гистерезиса.** На рис. 2, *b* представлена одна из петель «динамического» (изменяющегося во времени) гистерезиса угла поворота плоскости поляризации. Время записи ветви петли составляло 10 с, постоянная времени регистрирующей системы – 0,5 с. В любой точке петли при остановке сканирования наблюдалось явление релаксации верхней ветви кривой к нижней (время релаксации  $\tau = 100$  с), совпадающей с кривой, представленной рис. 2, *a*.

**Влияние подсветки на магнитооптические эффекты.** При подсветке образца BSO лазерным излучением с длиной волны из области эффективной генерации фотоэлектронов ( $\lambda = 532$  нм, плотность мощности  $M = 100$  мВт/мм<sup>2</sup>) было обнаружено 30-процентное изменение величины угла поворота плоскости поляризации в магнитном поле с индукцией 0,02 Тл. Плотность мощности зондирующего излучения с длиной волны  $\lambda = 633$  нм составляла 5 мВт/мм<sup>2</sup>. При совпадении направлений вектора  $\mathbf{V}$  индукции магнитного поля и волнового вектора  $\mathbf{k}$  электромагнитного излучения подсветка уменьшала угол поворота, в противоположном случае – увеличивала.

При выключении подсветки наблюдалось явление релаксации (с временем  $\tau = 100$  с) измененного подсветкой значения угла поворота  $\phi$  к исходному значению. Типичная кинетическая кривая (рис. 3), получена при  $|\mathbf{V}| = 0,02$  Тл, плотности мощно-

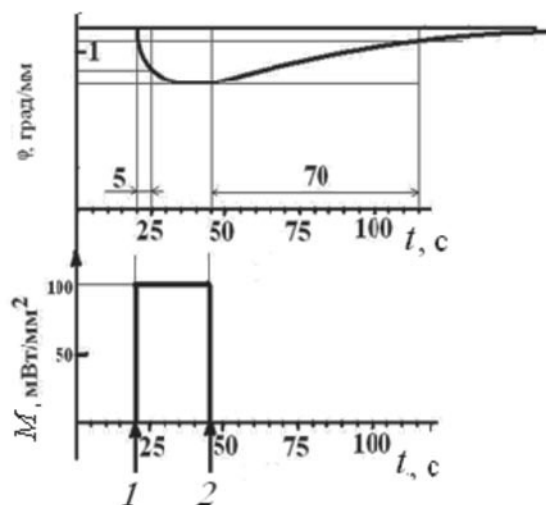


Рис. 3. Кинетика изменения угла поворота плоскости поляризации в эффекте Фарадея кристалла BSO под влиянием подсветки фотоактивным светом с плотностью мощности  $M = 100$  мВт/мм<sup>2</sup> ( $\lambda = 532$  нм). Индукция магнитного поля – 0,02 Тл; 1 – подсветка включена, 2 – выключена

сти подсветки  $M = 100$  мВт/мм<sup>2</sup> ( $\lambda = 532$  нм). При  $|\mathbf{V}| = 0,3$  Тл изменение  $\Delta\phi$  угла составляло 10 %.

**Четность изменения угла поворота плоскости поляризации во внешнем магнитном поле под влиянием подсветки.** Знак изменения угла поворота под влиянием подсветки не зависит от направления вектора  $\mathbf{V}$  индукции магнитного поля: облучение при одном направлении магнитного поля приводит к уменьшению, при другом – к увеличению угла  $\phi$ . Отсюда следует, что подсветка действует на некоторый векторный гирационный фактор, направление которого не связано с направлением магнитного поля.

**Магнитооптический эффект Керра.** На рис. 4 представлена кривая зависимости от  $|\mathbf{V}|$  угла поворота плоскости поляризации луча, отраженного от образца BSO, в полярном магнитооптическом эффекте Керра. На упомянутой зависимости имеется горизонтальный участок, присутствуют выраженные асимметрия ветвей кривой и «динамический» гистерезис, а также изменение угла поворота  $\phi$  при наличии фотоактивной подсветки.

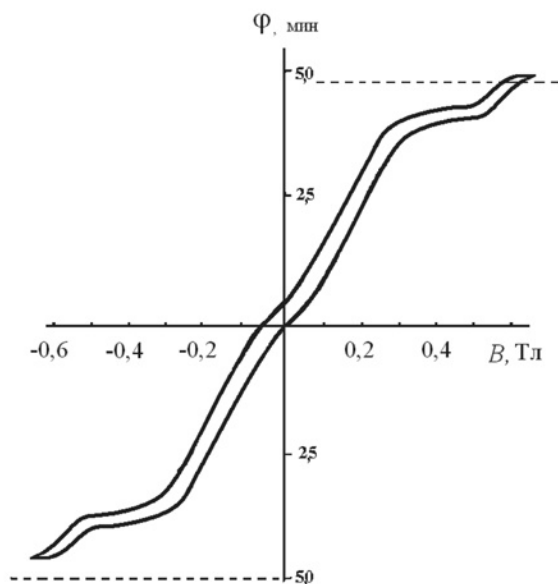


Рис. 4. Магнитооптический эффект Керра на кристалле BSO.

Полное время записи петли гистерезиса – 20 с; постоянная времени регистрирующей системы – 1 с

### Основные положения схемы интерпретации результатов

1. В величину угла поворота, помимо киральных свойств кристаллической решетки, дают существенный вклад киральные свойства хромофорных молекулярных групп,

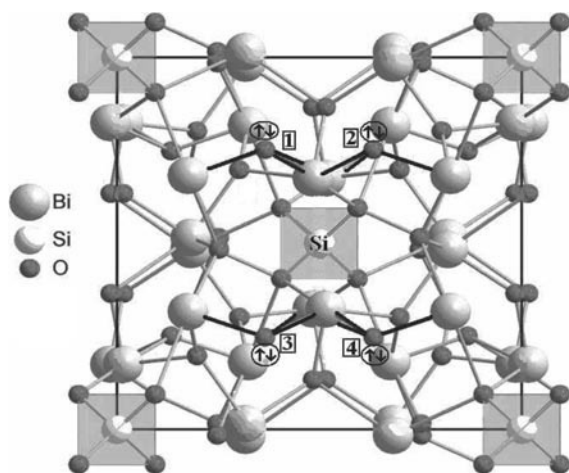


Рис. 5. Элементарная ячейка кристалла BSO ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ).

Для четырех гексаэдров с ионами кислорода показаны его неподеленные электронные пары ( $\uparrow\downarrow$ ), не участвующие в образовании химических связей

а именно (Bi–O)-гексаэдров [2] (рис. 5).

2. Атомы кислорода в кристалле BSO расположены в центрах октаэдров (рис. 6 [2]) и находятся в состоянии  $2s^2(1)2p^4(3)$ -гибридизации, причем две из четырех гибридных орбиталей содержат по одной неподеленной паре электронов (в скобках указаны числа задействованных в гибридизации атомных орбиталей).

Наличие неподеленных электронных пар многократно усиливает магнитный отклик материала и делает его нелинейным. Это обусловлено прецессией в магнитном поле одиночного спина в составе  $\sigma$ -связи кислорода [3]. Прецессия инициирует вовлечение орбитального магнитного момента неподеленных пар в суммарный магнитный момент системы. Принципиальным для такого вовлечения является высокое значение константы  $\Lambda$  спин-орбитальной связи в атоме кислорода [4], дополнительно многократно увеличенной за счет его взаимодействия с висмутом [5].

Действительно, отклонение  $g$ -фактора, определяющего магнитный отклик материала, от чисто спинового значения определяется в простейшем случае выражением

$$g = g_s - g_s(a\Lambda/\Delta E), \quad (2)$$

где  $\Lambda$  – константа спин-орбитальной свя-

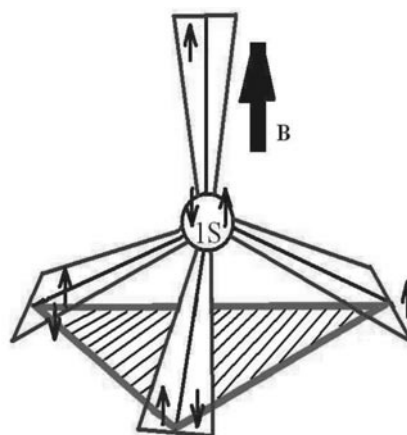


Рис. 6. Схема  $sp^3$ -гибридизации орбиталей атома кислорода.

Треугольник выделяет одну из плоскостей, содержащих две неподеленные электронные пары. Данная плоскость перпендикулярна четвертой гибридной орбитали, содержащей один электрон

зи,  $\Delta E$  – энергетическое расщепление между уровнями основного и ближайшего возбужденного состояния, участвующих в орбитальном движении;  $a$  – множитель, зависящий от природы парамагнитного комплекса, а также от величины и ориентации вектора  $\mathbf{B}$  индукции внешнего магнитного поля относительно направлений орбиталей комплекса [3].

Из выражения (2) следует, что чем меньше значение  $\Delta E$  и чем больше  $\Lambda$ , тем больше отклонение эффективного  $g$ -фактора от чисто спинового значения, что проявляется в магнитооптическом отклике материала.

Более строгая аргументация данного утверждения сводится к следующему. Из квантовой теории дисперсии известна дисперсионная формула для показателя преломления

$$n^2 = 1 + 8\pi \cdot N \cdot \sum_k \frac{|P_{kl}|^2 \cdot \omega_{kl}}{\hbar \cdot (\omega_{kl}^2 - \omega^2)}, \quad (3)$$

где  $N$  – число атомов в единице объема;  $\omega_{kl}$  – частота кванта, соответствующая переходу с  $k$ -го уровня на первый;  $\omega$  – частота кванта зондирующего излучения;  $P_{kl}$  – дипольный момент соответствующего перехода.

Для синглетного уровня значения частот  $\omega_{kl}$  не одинаковы для право- и левациркулярных компонент зондирующего излучения из-за снятия вырождения по спину в магнитном поле. Это в равной мере относится как к внутрицентровым, так и к зон-зонным переходам в полупроводнике. Так, для двухуровневой системы частоты определяются соотношением

$$\omega_{21} = \omega_0 \pm \Delta\omega_0 g \Delta m, \quad (4)$$

где  $\Delta\omega_0 = \mu_B H / \hbar$  ( $\mu_B$  – магнетон Бора);  $g$  – множитель Ланде;  $m$  – магнитное квантовое число, причем  $\Delta m = \pm 1$ .

Подстановка выражения для  $\omega_{21}$  в выражение (3) для показателя преломления  $n$  определяет зависимость показателя преломления право- и левациркулярной компонент от  $g$ -фактора и, соответственно, от модуля  $|\mathbf{B}|$  вектора индукции магнитного поля. При постоянстве величины  $g$ -фактора имеет место линейная по магнитному полю

зависимость угла поворота плоскости поляризации, что соответствует обычному эффекту Фарадея. Если же само значение эффективного  $g$ -фактора зависит от  $|\mathbf{B}|$ , то эта функциональная связь оказывается нелинейной.

Возвращаясь к силлениту, отметим, что его кристаллическая ячейка содержит четыре гептаэдра с атомами кислорода, имеющими свободные неподеленные пары электронов (обозначены на рис. 5 стрелками). Существование неподеленных пар представляется очевидным, так как ионы кислорода (1–4 на рис. 5) имеют три  $\sigma$ -связи с атомами висмута, расположенные не в одной плоскости, но образующие в пространстве трехгранный угол. Согласно теории валентных связей, такое положение возможно лишь для случая  $sp^3$ -гибридизации атома кислорода [ $2s^2(1)2p^4(3)$ ]. При этом одна из гибридных орбиталей обязательно содержит неподеленную пару электронов.

3. Атомы кислорода обладают сильным спин-орбитальным взаимодействием [4], которое в случае силленита в несколько раз больше обычного, поскольку константа спин-орбитальной связи в атомах кислорода, входящих в состав (Bi–O)-гептаэдра, многократно увеличена за счет взаимодействия с атомами висмута (см. рис. 6), имеющими гигантскую константу спин-орбитальной связи. Данный факт установлен теоретически и подтвержден экспериментально в работе [5]. В этой работе показано, что за счет гигантской одноэлектронной константы спин-орбитального взаимодействия  $6p$ -орбиталей ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , ковалентно примешивающихся к  $2p$ -орбиталям ионов кислорода, происходит резкое возрастание величины циркулярной магнитооптики, поскольку  $6p$ -орбитали ионов  $\text{Bi}^{3+}$  характеризуются гигантскими значениями одноэлектронной константы спин-орбитального взаимодействия  $\zeta_{6p}$ , равной  $17000 \text{ см}^{-1}$  [5].

Расчет в работе [5] приводит к эффективному спин-орбитальному взаимодействию  $V_{so \text{ eff}}$  на кислороде, определяемому выражением

$$V_{so \text{ eff}} = V_{so} + V_{so \text{ iso}} + V_{so \text{ an}}, \quad (5)$$

где  $V_{so} = \Lambda_{2p} \cdot (\mathbf{l}, \mathbf{s})$  – обычное спин-орбитальное взаимодействие в кислороде без вмешательства висмута ( $(\mathbf{l}, \mathbf{s})$  – скалярное произведение векторов орбитального и спинового моментов);  $V_{so\ iso} = \Delta\Lambda_{2p} \cdot (\mathbf{l}, \mathbf{s})$  – изотропная добавка к величине  $V_{so}$  за счет висмут-индуцированного приращения  $\Delta\Lambda_{2p}$  эффективной константы спин-орбитального взаимодействия для  $2p$ -оболочки, причем  $\Delta\Lambda_{2p} = \gamma\Lambda_{6p}$  ( $\gamma$  – параметр ковалентности); при  $\gamma = 0,4$  имеем  $\Delta\Lambda_{2p} = 4000 \text{ см}^{-1}$ ;  $V_{so\ an}$  – анизотропная добавка к спин-орбитальному взаимодействию.

4. В стандартном выражении для гамильтониана молекулярного комплекса в магнитном поле присутствует член, зависящий от вектор-потенциала  $\mathbf{A}$  магнитного поля [6]. Отсюда следует, что если имеются возбужденные состояния молекулярного комплекса, орбитальный момент которых отличен от нуля, то они могут примешиваться к основному состоянию из-за наличия в выражении для гамильтониана члена, линейного по  $\mathbf{A}$ . Соответствующий оператор имеет вид

$$(e / 2mc)\mathbf{B}\mathbf{L} = \mathbf{B} \mu_L, \quad (6)$$

где  $\mathbf{L}$  – оператор орбитального момента импульса электронов;  $\mu_L$  – оператор магнитного момента, который пропорционален  $\mathbf{L}$ .

Во втором порядке теории возмущений этот член дает вклад в энергию

$$\delta\xi = \sum_n \frac{|\langle 0 | (\mathbf{B} / \mu_0) \cdot \mu_L | n \rangle|^2}{\xi_n - \xi_0}, \quad (7)$$

который положителен и квадратичен по модулю  $|\mathbf{B}|$  вектора индукции магнитного поля. Отсюда возникает, как хорошо известно, постоянный парамагнетизм Ван Флека. Эта формула применима, как показано в работе [6], только к атому, иону, молекуле или молекулярному комплексу. В кристалле орбитальный магнетизм обычно «заморожен» благодаря эффекту Штарка в кристаллическом поле. Однако такое вырождение может быть снято при наличии спин-орбитального взаимодействия [6]. При этом вклад энергетического расщепления  $\delta E$  должен возрастать в случае, когда энергия возбуждения становится

малой, как, например, в случае, когда над заполненной энергетической зоной имеется малая щель или система близко расположенных уровней в запрещенной зоне. Такая ситуация как раз и имеет место в кристаллах силленитов (и, в частности, в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ), в которых запрещенная зона содержит развитую систему близко расположенных энергетических уровней. Указанная система проявляется в спектрах поглощения в виде широкого плеча в сине-голубой области спектра, что придает кристаллу желто-оранжевый цвет [1]. Детальные сведения о механизме возникновения плеча поглощения в нелегированных силленитах в литературе отсутствуют, однако хорошо известно [1], что легирование силленитов алюминием, то есть трехвалентной примесью  $\text{Al}^{3+}$ , замещающей трехвалентный ион  $\text{Bi}^{3+}$ , полностью уничтожает данное плечо поглощения. Кристалл BSO становится прозрачным в видимой области спектра, поскольку ширина его запрещенной зоны соответствует энергии около 3 эВ. Это дает основания предположить, что  $\text{Bi}$ -гептаэдры с известной долей вероятности являются ответственными за возникновение плеча поглощения.

Таким образом, в предлагаемой схеме постулируется, что ответственным за происхождение плеча поглощения в синезеленой области спектра является система энергетических уровней ( $\text{Bi}-\text{O}$ )-комплекса. Такое предположение объясняет, почему наведенный внешним магнитным полем орбитальный магнетизм такого комплекса должен принимать непосредственное участие в магнитооптическом отклике материала.

Важно указать, что магнитные поля, обеспечивающие магнитное диполь-дипольное взаимодействие орбитальных магнитных моментов соседних комплексов, являются дальнедействующими и непосредственно зависят от константы  $\Lambda$  спин-орбитального взаимодействия. Так, для кристаллов кубической симметрии, согласно монографии [7], взаимодействие соседних орбитальных моментов пропорционально  $\Lambda^4$ . В данной книге также показано, что орбитальное движение электронов приводит к появле-

нию эффективного магнитного поля – поля анизотропии (порядка 0,1 – 1 Тл) – даже в материалах кубической симметрии. В результате этого выстраивание орбитальных моментов во внешнем магнитном поле сопровождается тем, что магнитооптический отклик кристалла силленита оказывается нелинейным по величине модуля  $|\mathbf{B}|$  вектора индукции магнитного поля.

Отсюда следует принципиальный вывод: в висмут-содержащих материалах и в частности в силленитах, эксперимент должен давать нелинейную по  $|\mathbf{B}|$  функцию  $\varphi = \varphi(B)$ .

5. Для таких нецентросимметричных фотополупроводников, как силлениты, характерно проявление фотогальванических (фотовольтаических) эффектов – возникновения электродвижущей силы на освещаемом образце. Так в работах [8, 9] установлено возникновение аномально большого линейного фотогальванического эффекта, который обусловлен баллистической продольной асимметрией пространственного распределения фотоэлектронов.

Аномальный фотовольтаический эффект (АФЭ) является частным случаем АФЭ, описываемого для кристаллов без центра симметрии тензором третьего ранга  $\alpha_{ijk}$  [9]:

$$J_i = \alpha_{ijk} E_j E_k^*, \quad (8)$$

где  $J_i$  – плотность фотовольтаического тока;  $E_j, E_k^*$  – проекции вектора поляризации света на две взаимно перпендикулярные оси.

При разомкнутых электродах фотовольтаический ток  $J_i$  генерирует фотонапряжение

$$U_i = J_i l / (\sigma_t + \sigma_\phi),$$

где  $\sigma_t, \sigma_\phi$  – темновая и фото-проводимость соответственно;  $l$  – расстояние между электродами.

В кристаллах без центра симметрии, таких как силлениты, генерируемые фотонапряжения имеют величину порядка  $10^3 - 10^5$  В [10]. Для силленитов поля настолько велики, что в них наблюдается сильная рефракция (эффект Поккельса) [1], а также явление электромиграции [11].

Отсюда следует, что ввиду высокой фоточувствительности силленитов внутреннее электрическое поле в них может быть частично заэкранировано континуумом свободных фотоносителей заряда, индуцированных равномерной фотоактивной ( $\lambda = 470$  нм) засветкой образца [12]. В этом случае максвелловское время релаксации соответствует выражению

$$\tau_M = (\epsilon\epsilon_0) / (en\mu), \quad (9)$$

где произведение  $en\mu$  представляет собой проводимость кристалла ( $e$  – заряд электрона,  $n$  – концентрация носителей,  $\mu$  – подвижность свободных носителей заряда), которая в силленитах мала.

Поэтому величина  $\tau_M$ , а, значит, и время экранирования внутреннего поля, достигает в нелегированных силленитах значений в сотни секунд [12].

6. Асимметрия электронных зон в кристаллах без центра инверсии, атомы которых имеют сильное спин-орбитальное взаимодействие, не только приводит к направленному движению носителей заряда с эквивалентной ему эдс, но и дополнительно создает внутреннее магнитное поле при фотовозбуждении кристалла [13]. Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие в полупроводниках без центра инверсии (типичные представители GaAs,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) приводит к расщеплению энергетических зон при отличном от нуля волновом векторе и описывается гамильтонианом Дрессельхауза:

$$\hat{H}_{so} = \hbar\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}),$$

где  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  – спиновые матрицы Паули, а вектор  $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})$ ,

$$\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) = [k_x(k_y^2 - k_z^2), k_y(k_z^2 - k_x^2), k_z(k_x^2 - k_y^2)],$$

представляет собой внутреннее эффективное магнитное поле, зависящее от вектора  $\mathbf{k} (k_x, k_y, k_z)$  квазиимпульса электрона.

С учетом вышесказанного становится ясным, что прецессия нескомпенсированного спина в таком внутреннем поле должна приводить (при наличии большого спин-орбитального взаимодействия) к частичному выстраиванию орбитальных моментов неподеленных пар (Bi–O)-гептаэдров даже в

отсутствие внешнего магнитного поля.

Из изложенного в пп. 1 – 6 следует, что при распространении в кристалле силленита линейно-поляризованного зондирующего света, раскладывающегося на две циркулярно-поляризованные компоненты, которые обладают резко различающимися между собой сечениями взаимодействия с кристаллом (подтверждением чему служит естественная гирация), возникает преимущественная оптическая ориентация спинов. А всякая ориентация спинов создает в кристаллах без центра инверсии дополнительное внутреннее тянущее электрическое поле и внутреннее магнитное поле.

Подчеркнем, что описанный комплекс явлений реализуется в кристаллах силленитов вследствие ряда характерных свойств:

киральности решетки;

большого спин-орбитального взаимодействия в атомах решетки;

большого различия сечений взаимодействия лево- и правоциркулярно поляризованного света с кристаллом BSO (естественная гирация).

7. Длина и энергия химических связей в кристаллах силленитов резко изменяются при деформациях сжатия-растяжения и практически не изменяются при действии на кристалл силленита деформации сдвига. Это вызвано легкостью разрыва химических связей при скольжении слоев кристалла силленита друг относительно друга (эффект, хорошо известный в механохимии [14]). Существование данного явления в кристаллах BSO подтверждено результатами исследования спектров комбинационного рассеяния в силленитах [15] и использовано нами при интерпретации экспериментальных данных по магнитооптическому эффекту Керра.

При механической полировке кристаллов абразивами на основе высокотвердых частиц возникают интенсивные сдвиговые деформации поверхностных слоев. Поэтому использование при полировке BSO хром-оксидных абразивов приводит к образованию в нарушенном слое силленита двух типов кислородных гептаэдров:  $\text{Vi-O}$  и  $\text{Cr-O}$ . При этом связи  $\text{Cr-O}$  возникают благодаря реакции замещения ионов

$\text{Vi}^{3+}$  ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , что представляет собой типичный эффект, возникающий, согласно данным механохимии [14], в «мягких» кристаллах с низкой энергией связи элементов кристаллической решетки, к которым относятся и силлениты.

Таким образом, можно утверждать, что исследованный в настоящей работе магнитооптический эффект Керра, будучи сугубо поверхностным явлением, целиком разгрызается в нарушенном поверхностном слое кристалла силленита, свойства которого сильно отличаются от объемных. Конкретнее, толщина нарушенного слоя в BSO составляет десятки микрон [14], тогда как область оптической когерентности, в которой формируется отраженное излучение при возникновении магнитооптического эффекта Керра, составляет величину, гораздо меньшую длины световой волны [7], и, по крайней мере, на порядок меньшую толщины нарушенного полировкой приповерхностного слоя кристалла [15]. Действительно, граница раздела между двумя различными средами представляет собой в реальности, согласно [7], не геометрическую поверхность, а тонкий переходный слой. Вывод формул, описывающих явления естественной и индуцированной гираций, основанный на использовании условий на границе раздела кристалл–вакуум, предполагает малость толщины переходного слоя (по сравнению с длиной волны) и вряд ли может подлежать сомнению. Толщина переходного слоя, согласно монографии [7], сравнима с межатомными расстояниями, малыми по сравнению с длиной световой волны, поскольку в противном случае было бы вообще невозможно макроскопическое рассмотрение свойств электромагнитного поля [7].

Из изложенного выше непосредственно следует, что величина магнитооптического эффекта Керра определяется магнитными моментами хромофорных киральных групп двух типов, входящих в состав нарушенного слоя ( $\text{Vi-O}$ )- и ( $\text{Cr-O}$ )-гептаэдров. А поскольку, как известно [3], орбитальные магнитные моменты инициируются прецессией одиночных спинов в составе



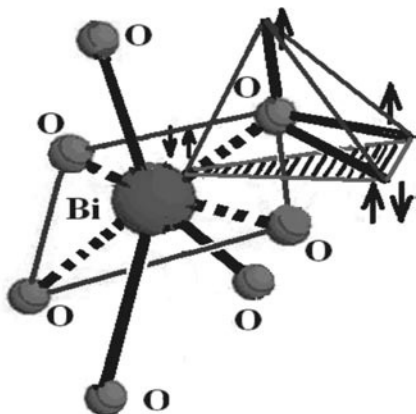


Рис. 7. Связь  $\text{Bi}^{3+}$ -гептаэдра и  $\text{O}^{2-}$ -тетраэдра. Пунктиром показаны вакантные орбитали висмута; выделенный треугольник соответствует приведенному на рис. 6

$\sigma$ -связей, возбуждающих орбитальное движение неподеленных электронных пар в висмут-кислородных гептаэдрах (рис. 7), то инициирование магнитных моментов двух указанных типов должно происходить при сильно различающихся значениях магнитных полей, так как атом хрома не способен подобно атому висмута увеличивать константу спин-орбитального взаимодействия в атоме кислорода.

#### Интерпретация экспериментальных результатов в рамках предложенной схемы

**Ориентация спинов.** Кристалл силленита обладает большой естественной гирацией. Отсюда следует, что такой кристалл резко асимметрично взаимодействует с право- и левоциркулярным излучением [16]. В рассматриваемых силленитах при комнатной температуре наблюдаются линейный и циркулярный фотогальванические эффекты [16], то есть возникает продольное внутреннее электрическое поле, и, кроме того, происходит оптическая ориентация спинов, степень которой различна при взаимодействии с право- и левоциркулярным светом. Возникновение электрического поля сопровождается электрооптическими эффектами и явлением электрогирации [11], а оптическая ориентация спинов сопровождается возникновением в кристалле силленита внутреннего оптически индуци-

рованного магнитного поля (см. п. 6 предыдущего раздела), которое описывается гамильтонианом Дрессельхауза [7]. Поэтому вокруг направления возникшего поля начинается прецессия нескомпенсированных спинов атомов кислорода четырех ( $\text{Bi-O}$ )-гептаэдров, содержащих неподеленные электронные пары.

Отсюда следует, что возникшее при спиновой ориентации магнитное поле способно индуцировать в кристалле дополнительный орбитальный магнетизм неподеленных электронных пар за счет прецессии нескомпенсированных спинов  $\sigma$ -связей вокруг направления магнитного поля Дрессельхауза.

Таким образом, при исследовании магнитооптических эффектов с помощью линейно-поляризованного лазерного луча в кристаллах силленитов должен наблюдаться комбинированный эффект магнитоэлектрогирации, нечетный по магнитному полю и четный по электрическому [11]. Отсюда, в свою очередь, следует, что при внешней подсветке фотоактивным светом однородная фотогенерация свободных электронов, способная экранировать лишь электрическое поле, будет по-разному воздействовать на суммарный поворот плоскости поляризации в комбинированном эффекте магнитоэлектрогирации, уменьшая или увеличивая его в зависимости от взаимной ориентации электрического и магнитного полей.

Таким образом, на основании выполненных в данной работе экспериментов можно утверждать следующее.

1. Наличие сильных магнитооптических явлений в нелегированном кристалле BSO кубической симметрии объясняется общей киральностью материала, причем магнитооптика усилена магнетизмом неподеленных электронных пар ( $\text{Bi-O}$ )-гептаэдра.

2. Четность эффекта фотоизменений электромагнитогирационного угла поворота и асимметрия кривой зависимости угла поворота плоскости поляризации при реверсе вектора  $\mathbf{B}$  (см. рис. 2, а и б) связаны с четностью электрогирационного вклада в суммарный угол поворота плоскости поляризации.

3. Нелинейный ход кривой полевой зависимости угла поворота определяется нелинейной полевой зависимостью числа ориентированных по полю орбитальных моментов в условиях сильного диполь-дипольного взаимодействия. Наличие нелинейности находится в соответствии с предсказаниями теории для подобного рода явлений [17].

4. Наличие релаксирующего остаточного магнетизма в петле гистерезиса (см. рис. 2, б) после быстрого выключения магнитного поля величиной в 0,6 Тл имеет кинетическую природу и связано с большим временем релаксации измененного магнитным полем электрогирационного вклада к своему исходному значению. Величина такого «кинетического» остаточного магнетизма определяется соотношением между временем регистрации  $t_{reg}$  кривой и максвелловским временем  $\tau_M$  релаксации. «Кинетический» гистерезис уверенно регистрируется ввиду медленной (100 с) релаксации электрогирационного вклада к исходному значению после выключения магнитного поля. При величине  $t_{reg} \ll \tau_M$  гистерезис уверенно наблюдается, в противоположном же случае он отсутствует.

5. Большое время (100 – 150 с) релаксации фотоизменений магнитооптического эффекта к исходному значению (см. рис. 3) определяется большим временем  $\tau_M$  максвелловской релаксации в нелегированных кристаллах силленитов, составляющим сотни секунд [1].

**Нарушенный приповерхностный слой.** Измененный процессом обработки приповерхностный слой силленита изобилует оборванными химическими связями, разрыв которых вызван сдвиговой деформацией поверхностных слоев при полировке кристалла. Обработка образцов BSO в настоящей работе производилась абразивами на основе оксида хрома  $Cr_2O_3$ . Известно [14], что энергия разрыва («прочность») связей  $Cr^{3+}-O^{2-}$  приблизительно на порядок выше прочности связей  $(Bi^{3+}-O^{2-})$ -гептаэдра. От-

сюда следует, что возбуждение магнетизма неподеленной пары  $(Cr^{3+}-O^{2-})$ -гептаэдра требует, ввиду особенностей механизма индукции [3], значительно более высоких значений вектора  $|\mathbf{B}|$  индукции магнитных полей, чем  $(Bi^{3+}-O^{2-})$ -гептаэдра.

В связи с этим можно утверждать, что наличие двойного нелинейного участка на кривой полевой зависимости магнитооптического эффекта Керра в BSO (см. рис. 4) определяется, во-первых, нелинейностью орбитального магнетизма по магнитному полю, а во-вторых, наличием нарушенного приповерхностного слоя кристалла BSO, где этот эффект развивается. Поэтому дополнительный вклад в магнитооптический эффект Керра, связанный с магнетизмом неподеленных электронных пар  $(Cr-O)$ -гептаэдров, формируется в более высоких (0,5 – 0,7 Тл) магнитных полях, существенно больших по сравнению с полями, требуемыми для формирования вклада  $(Bi-O)$ -гептаэдров (0,1 – 0,2 Тл). Таким образом, наличие плато на кривой  $\Delta\varphi(B)$  (см. рис. 4) подтверждает в рамках предлагаемой схемы наличие значительного вклада магнетизма неподеленных электронных пар в общий магнитооптический эффект в кристаллах силленитов, а дополнительный подъем кривой полевой зависимости магнитооптического эффекта Керра при 0,5 Тл указывает на существование двух типов гептаэдров в нарушенном обработкой приповерхностном слое кристалла.

Подводя итоги, можно констатировать, что результаты исследования эффекта Фарадея и полярного магнитооптического эффекта Керра в нелегированном монокристалле  $Bi_{12}SiO_{20}$  удается непротиворечиво интерпретировать в рамках схемы, согласно которой в силленитах имеет место комбинированный магнитоэлектрогирационный эффект. При этом спин-орбитальное взаимодействие в атоме кислорода усилено гигантским спин-орбитальным взаимодействием в атоме висмута.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акустические кристаллы. Справочник. М.: «Наука», 1982. 631 с.

2. Wiehl L., Friedrich A., Haussuh E., Morgenroth W., Grzechnik A., Friese K., Winkler B.,



**Refson K., Milman V.** Structural compression and vibrational properties of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  sillenite from experiment and theory // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. Vol. 22. P. 505401 (16 p).

3. **Эмануэль Н.М., Кузьмин М.Г.** Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Изд-во Московского университета, 1985. Глава «Электронный парамагнитный резонанс».

4. **Минаев Б.Ф., Ящук Л.Б.** Спин-орбитальное взаимодействие в молекуле кислорода вблизи предела диссоциации // *Оптика и спектроскопия.* 2003. Т. 95. № 4. С. 596–602.

5. **Москвин А.С., Зенков А.В.** Висмут-индуцированное усиление магнитооптики ферритов-гранатов. Теоретический анализ // *Физика твердого тела.* 2002. Т. 44. Вып. 10. С. 1811–1818.

6. **Займан Дж.** Принципы теории твердого тела. М.: Наука, 1974. 320 с.

7. **Давыдов А.С.** Теория твердого тела. М.: Наука, 1976. 637 с.

8. **Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е.** Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии // *Успехи физических наук.* 1980. Т. 130. С. 415–431

9. **Стурман Б.И., Фридкин В.М.** Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. М.: Наука, 1992. 208 с.

10. **Каримов Б.Х.** Фотовольтаические и фоторефрактивные эффекты в кристаллах со

структурой силленита // *Вестник ЮУрГУ.* 2010. № 30. С. 68–73.

11. **Deliolanis N.C., Kourmoulis I.M., Asimellis G., Apostolidis A.G., Vanidhis E.D., Vainos N.A.** Direct measurement of the dispersion of electrogyration coefficient of photorefractive  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 023531.

12. **Ильинский А.В.** Динамика фотоиндуцированных зарядов и полей в высокоомных кристаллах. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1992. 262 с.

13. **Ивченко Е.Л.** Циркулярный фотогальванический эффект в наноструктурах // *Успехи физических наук.* 2002. Т. 172. № 12. С. 1461–1465.

14. **Болдырев В.В.** Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 216 с.

15. **Сизов А.С., Спирин Е.А., Чапыгин А.Н., Булатников Д.В.** Методика контроля качества механической обработки кристаллов силленитов // *Заводская лаборатория.* 2008. Т. 74. № 11. С. 11–15.

16. **Ивченко Е.Л.** Циркулярный фотогальванический эффект в наноструктурах. PACS numbers: 68.65.-k, 73.50.Mx, 78.30.Fs

17. **Аверкиев Н.С., Гуткин А.А., Максимова О.Г., Осипов Е.Б.** Влияние центров Mn-Ga в GaAs на эффект Фарадея вблизи края основной полосы поглощения // *Физика и техника полупроводников.* 1990. Т. 24. Вып. 9. С. 1632–1637.

## REFERENCES

1. Akusticheskie kristally. Spravochnik. Moscow, «Nauka», 1982. 631 p. (rus)

2. **Wiehl L., Friedrich A., Haussuh E., Morgenroth W., Grzechnik A., Friese K., Winkler B., Refson K., Milman V.** Structural compression and vibrational properties of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  sillenite from experiment and theory. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. Vol. 22. P. 505401 (16 p).

3. **Emanuel' N.M., Kuz'min M.G.** Eksperimental'nye metody khimicheskoi kinetiki. Moscow, Izd-vo Moskovskogo universiteta, 1985. Glava «Elektronnyi paramagnitnyi rezonans». (rus)

4. **Minaev B.F., Iashchuk L.B.** Spin-orbital'noe vzaimodeistvie v molekule kisloroda vblizi predela dissotsiatsii. *Optika i spektroskopii.* 2003, Vol. 95, No. 4, pp. 596–602. (rus)

5. **Moskvin A.S., Zenkov A.V.** Vismut-indutsirovanное усиление магнитооптики ферритов-гранатов. Теоретический анализ. *Физика твердого тела.* 2002, Vol. 44, Vyp. 10, pp. 1811–1818. (rus)

6. **Zaiman Dzh.** Printsipy teorii tverdogo tela. Moscow, Nauka, 1974. 320 p. (rus)

7. **Davydov A.S.** Teoriia tverdogo tela. Moscow,

Nauka, 1976. 637 p. (rus)

8. **Ivchenko E.L., Pikus G.E.** Fotogal'vanicheskii effekt v sredakh bez tsentra simmetrii. *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 1980, Vol. 130, pp. 415–431. (rus)

9. **Sturman B.I., Fridkin V.M.** Fotogal'vanicheskii effekt v sredakh bez tsentra simmetrii i rodstvennye iavleniia. Moscow, Nauka, 1992. 208 p. (rus)

10. **Karimov B.Kh.** Fotovol'taicheskie i fotorefraktivnye efekty v kristallakh so strukturoi sillenita. *Vestnik IuUrGU.* 2010, No. 30, pp. 68–73. (rus)

11. **Deliolanis N.C., Kourmoulis I.M., Asimellis G., Apostolidis A.G., Vanidhis E.D., Vainos N.A.** Direct measurement of the dispersion of electrogyration coefficient of photorefractive  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 023531.

12. **Il'inskii A.V.** Dinamika fotoindutsirovannykh zariadov i polei v vysokoomnykh kristallakh. Dis. dokt. fiz.-mat. nauk. SPb.: FTI im. A.F. Ioffe, 1992. 262 p. (rus)

13. **Ivchenko E.L.** Tsirkuliarnyi fotogal'vanicheskii effekt v nanostrukturakh. *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 2002, Vol. 172, No. 12, pp. 1461–1465. (rus)

14. **Boldyrev V.V.** Eksperimental'nye metody v mekhanokhimiitverdykh neorganicheskikh veshchestv. Novosibirsk: Nauka, 1983. 216 p. (rus)

15. **Sizov A.S., Spirin E.A., Chaplygin A.N., Bulatnikov D.V.** Metodika kontroliia kachestva mekhanicheskoi obrabotki kristallov sillenitov // Zavodskaiia laboratoriiia. 2008. Vol. 74, No. 11, pp. 11–15. (rus)

16. **Ivchenko E.L.** Tsirkuliarnyiifotogal'vanicheskii effekt v nanostrukturakh. PACS numbers: 68.65.-k, 73.50.Mx, 78.30.Fs. (rus)

17. **Averkiev N.S., Gutkin A.A., Maksimova O.G., Osipov E.B.** Vliianie tsentrov Mn-Ga v GaAs na effekt Faradeia vblizi kraia osnovnoi polosy pogloshcheniia. Fizika i i tekhnika poluprovodnikov. 1990, Vol. 24, Vyp. 9, pp. 1632–1637. (rus)

---

**ИЛЬИНСКИЙ Александр Валентинович** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
ilinskiy@mail.ioffe.ru

**КАСТРО Арата Рене Алехандро** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.

191186, г. Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48  
recastro@mail.ru

**НАБИУЛЛИНА Лилия Ансафовна** – аспирантка Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.

191186, г. Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48

**ПАШКЕВИЧ Марина Эрнстовна** – старший преподаватель кафедры высшей математики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
marpash@yandex.ru

**ШАДРИН Евгений Борисович** – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физики фазовых переходов в твердых телах Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
shadr.solid@mail.ioffe.ru