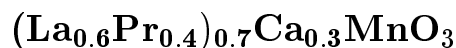


## Нелинейно-оптическая спектроскопия манганита



М. С. Иванов<sup>1)</sup>, Е. Д. Мишина, В. Мошняга<sup>+2)</sup>, М. Фибих<sup>\* 2)</sup>

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики, 119454 Москва, Россия

<sup>+</sup>Universitaet Goettingen, 37077 Goettingen, Germany

<sup>\*</sup>Universitaet Bonn, 53115 Bonn, Germany

Поступила в редакцию 26 июля 2012 г.

В работе методом генерации второй оптической гармоники (ВГ) исследовалась электронная структура допированного орторомбического манганита  $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . В ходе анализа спектральных и поляризационных зависимостей интенсивности ВГ показано, что при приложении магнитного поля реализуется спин-поляризованный переход с  $d$ -орбитали иона Mn на  $p$ -орбиталь лиганда  $\text{O}_2$ . Проявление данного перехода в орторомбическом манганите  $\text{RMnO}_3$  с искаженной кристаллической структурой связывается с проявлением в магнитном поле запрещенных в дипольном приближении электронных переходов. Обсуждается механизм магнитооптической активности, вызванный переходом с переносом заряда между ионами Mn и O в исследуемом энергетическом диапазоне.

**Введение.** Анализ электронной структуры, характера электронных состояний и природы фундаментального края поглощения сильно коррелированных электронных систем (СКЭС) является предметом интенсивных исследований в связи с возобновлением интереса к оксидам переходных металлов (ОПМ) как альтернативе полупроводниковой электроники [1]. Исследуемые в работе тонкие пленки  $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LPCMO) относятся к оксидам замещенных переходных металлов  $3d$ -группы. В работах [2–4] представлен обзор основных свойств и преимуществ перспективного материала LCMO, обладающего колоссальным магнитосопротивлением. Добавление ионов Pr в структуру манганита LCMO служит катализатором возникновения неоднородного состояния со смешанной валентностью, усиления электронного разделения фаз, смещения связанных атомов октаэдра O–Mn–O, изменения магнитных, электрических и оптических свойств исходного манганита. При этом в области низких температур в пленке происходит формирование ферромагнитных областей диаметром 7–10 нм с дефицитом кислорода в октаэдре O–Mn–O [4]. Согласно этой работе созданные спиновые кластеры являются источниками возникновения у манганита ярко выраженных магнитных свойств, которые проявляются в: 1) увеличении разности между намагниченностями при охлаждении образца в магнитном поле и без магнитного поля; 2) резком спаде намагниченности в отсутствие

магнитного поля при низких температурах; 3) сильно увеличенном значении температуры Кюри; 4) резком уменьшении коэрцитивной силы при низких температурах.

В имеющихся работах представлены результаты температурных [5], магнитных [6] и электрофизических [7] исследований манганита LPCMO. При этом анализ экспериментальных данных в большинстве своем сводится к анализу фазового расслоения в структуре манганита, тесно связанного с электронной структурой системы. Прямой анализ электронной конфигурации кристаллографической системы возможен в ходе проведения спектральных исследований. Подобный анализ для системы манганита LPCMO проведен для ультрафиолетовой [8], инфракрасной [9] и рентгеновской [10] спектральных областей энергетического спектра. В работе [11] в ходе исследования спектров оптического поглощения и оптической проводимости видимого диапазона перовскитных манганитов показано, что порог поглощения, связанный с переходом с переносом заряда  $\text{Mn}(3d)\text{--O}(2p)$ , в структурах типа  $\text{LaMO}_3$  лежит в диапазоне от 6 эВ для  $M=\text{Sc}$  до 0 эВ для  $M=\text{Ni}$ . Там же показано, что для манганита LCMO максимум оптического поглощения, соответствующий энергии в области 3 эВ, относится к переходу электрона со спином вниз  $S=3/2$  с иона кислорода на лежащие выше по энергии возбужденные состояния  $t_{2g}^4 e_g$  или  $t_{2g}^3 e_g$  иона марганца. Экспериментальные исследования спектров оптического поглощения орторомбических манганитов со смешанной валентностью в энергетическом диапазоне 0.5–4 эВ указывают на нали-

<sup>1)</sup> e-mail: ivanovmaksim@list.ru

<sup>2)</sup> V. Moshnyaga, M. Fiebig.

чие оптически активной области около 1.8 эВ и магнитооптически активной области (МАО) около 3 эВ [12–16]. Наблюдаемые пики поглощения связывают с наличием спин-поляризованного уровня  $Mn(d)$  для ассоциированных с внутриаомным  $d-d$ -переходом ( $\sim 1.8$  эВ) и межатомным  $Mn(3d)-O(2p)$ -переходом с переносом заряда ( $\sim 3$  эВ).

В данной работе представлены результаты нелинейно-оптических исследований спектра и анализ конфигурации электронной структуры замещенного манганита LPCMO на пороге поглощения, соответствующего переходам  $Mn(3d)-Mn(3d)$  или  $Mn(3d)-O(2p)$ , в том числе при приложении магнитного поля.

**Описание исследуемого образца.** Исследуемый замещенный манганит относится к материалам с орторомбической кристаллической структурой типа перовскит и пространственной симметрией  $mmm$ . Структурная особенность данного материала заключается в том, что искажения его кристаллической структуры происходят за счет двух механизмов. Первый механизм касается несоответствия размеров катионов размерам занимаемых ими позиций А в перовскитоподобной структуре  $ABO_3$ . В LPCMO имеет место распределение катионов  $La^{3+}$  122 пм,  $Pr^{3+}$  182 пм и  $Ca^{2+}$  106 пм, которое ведет к повороту октаэдров  $MnO_6$  вокруг оси [110] исходной решетки, т.е. к орторомбическому ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) искажению перовскита. Второй механизм отвечает за изменения кристаллографической структуры, обусловленные эффектом Яна–Теллера, который уменьшает энергию вырожденной системы ионов  $Mn^{3+}(d^4)/Mn^{4+}(d^3)$  путем понижения ее симметрии. В результате искажений в  $d$ -орбиталях  $Mn^{3+}(Mn^{4+})$  происходит вырождение электронных уровней путем их расщепления на двукратно и трехкратно вырожденные подуровни  $e_g$  и  $t_{2g}$ . Расщепленные орбитали упорядочиваются антиферродисторсионно, что проявляется в  $O'$ -орторомбической структуре кристалла [17]. Расщепление орбиталей и вырождение электронных уровней оказывают непосредственное влияние на кристаллографические, магнитные, электрические и оптические свойства образца.

Образец тонкой эпитаксиальной пленки замещенного манганита LPCMO толщиной 50 нм был получен методом аэрозольного осаждения из металлоорганических соединений (MAD) на подложке MgO (100) [18]. Для анализа структурных особенностей были проведены рентгенографические исследования спектра ( $2\Theta-\omega$ -сканирование) в районе второго пика для углов от  $42^\circ$  до  $48^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  в режиме связанных интервалов (рис. 1).

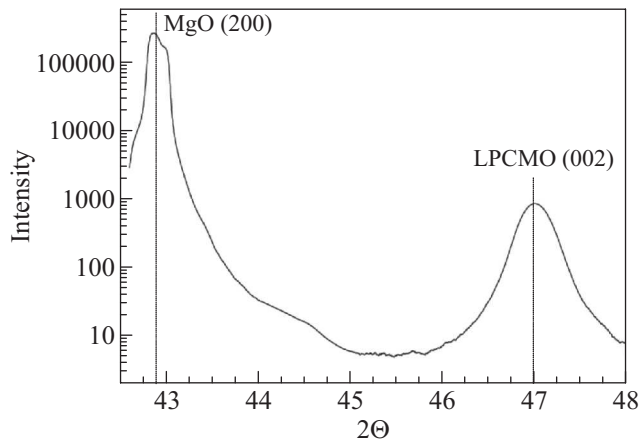


Рис. 1. Дифрактограмма  $2\Theta-\omega$ -сканирования образца LPCMO в районе второго пика для углов от  $42^\circ$  до  $48^\circ$

В ходе рентгеноструктурного анализа результатов  $2\Theta-\omega$ -сканирования выявлено, что тонкая пленка замещенного орторомбического манганита LPCMO растет монокристалльно вдоль кристаллографического направления [001] на подложке MgO [100]. Разупорядочение при этом не превышает  $0.1^\circ$ .

**Методика исследования.** Используемая в работе методика генерации второй оптической гармоники (ГВГ) является эффективным инструментом исследования магнитных и сегнетоэлектрических свойств тонких пленок. Доказано, что данная методика обладает высокой чувствительностью к симметрии среды, как кристаллографической, так и электрической и магнитной. Следовательно, она может быть эффективно использована для исследования процессов переключения сегнетоэлектрической поляризации и намагниченности. В работе [19] показаны преимущества использования метода генерации ВГ для исследования сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов по сравнению с электрофизическими методами. Основной вклад в сигнал ГВГ вносит симметрия исследуемой среды. В centrosymmetric средах интенсивность сигнала ГВГ равна нулю. При исследовании функциональных материалов в интенсивность сигнала ГВГ, помимо симметрии среды, дополнительный вклад вносят источники оптической нелинейности:

$$I(2\omega) \sim |S(2\omega)|^2. \quad (1)$$

Индуктируемое в образце излучение  $S(2\omega)$  и компоненты электрической поляризации, намагниченности и квадрупольного электрического взаимодействия связаны выражением [20]

$$S(2\omega) = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} + \mu_0 \left( \nabla \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right) - \mu_0 \left( \nabla \frac{\partial^2 \mathbf{Q}}{\partial t^2} \right), \quad (2)$$

где векторы  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{Q}$  отвечают за вклад в сигнал ВГ от электрической поляризации, намагниченности и квадрупольного электрического взаимодействия соответственно.

Центросимметричная тонкая пленка замещенно-го манганита LPCMO (имеет место квадрупольный вклад) является материалом со спонтанной намагниченностью при температурах ниже точки фазового перехода. В итоге сигнал интенсивности ВГ манганита содержит в себе информацию как о магнитной подсистеме, так и о квадрупольном вкладе, не связанном с параметром магнитного порядка.

Магнитоиндуцированный вклад проявляется в сигнале ВГ в виде [21]

$$M_i^{MMI}(2\omega) \sim \chi_{ijkl}^{MMI} M_j E_k(\omega) E_l(\omega), \quad (3)$$

где

$$M_j = \sum (\Delta F^+ \mu_j^+ + \Delta F^- \mu_j^-) \quad (4)$$

есть макроскопическая намагниченность всего мультимономенного образца,  $\Delta F^+$  и  $\Delta F^-$  – фракции противоположно ориентированных доменов вдоль оси  $j$ ,  $\mu_j$  – локальная намагниченность. Квадрупольный вклад проявляется в сигнале ВГ в виде [21]

$$P_i^Q(2\omega) \sim i\chi_{0ijkl}^Q E_j(\omega) k_k E_l(\omega). \quad (5)$$

В эксперименте использовалось излучение твердотельного лазера на кристалле сапфира, допированного ионами титана. Длительность импульса лазера  $130 \pm 10$  фс, частота повторений 1 кГц, плотность энергии в импульсе 2.5 мДж. Для проведения спектральных исследований производилась перестройка лазерного излучения по длине волны  $\lambda$  в пределах 700–950 нм с плотностью энергии в импульсе порядка 300 мкДж. Излучение ВГ регистрировалось системой счета фотонов в геометрии “на просвет” при падении излучения накачки перпендикулярно плоскости образца (угол падения  $0^\circ$ ).

Для проведения поляризационных исследований использовались поляризатор, помещенный перед образцом, и анализатор, помещенный после образца. Изменение взаимной ориентации плоскостей пропускания поляризатора и анализатора позволяло выделять различные компоненты тензоров нелинейной восприимчивости  $\chi$ , основываясь на выражениях (3) и (5). Компонента тензора нелинейной восприимчивости  $\chi_{xxx}$  ( $\chi_{yyy}$ ) соответствует положению углов поляризатора и анализатора, при котором проходит только горизонтальная (вертикальная) составляющая электромагнитной волны лазерного излучения. Экспериментальные исследования проводились при

помещении образца в оптический криостат при температуре  $T = 90$  К. Данный температурный диапазон соответствует ферромагнитному состоянию магнитной подсистемы и металлическому характеру проводимости манганита. Экспериментальные данные аппроксимировались по Лоренцу.

В соответствии с правилом отбора для кристаллографической и магнитной пространственной симметрии  $mmm$  [22] в перовскитных манганитах существуют тензорные вклады компонент нелинейной восприимчивости от намагниченности  $\chi_{ijkl}^{(mag)}$  и квадрупольного электрического взаимодействия  $\chi_{ijkl}^{(cr)}$ . При кристаллографической симметрии тензоры нелинейной восприимчивости  $\chi_{xxxx}^{(cr)}$  и  $\chi_{yyyy}^{(cr)}$  являются ненулевыми и наблюдаются в сигнале интенсивности ВГ. При магнитной симметрии тензоры нелинейной восприимчивости  $\chi_{xyyy}^{(mag)}$ ,  $\chi_{yxxx}^{(mag)}$  и  $\chi_{yxyy}^{(mag)}$  являются ненулевыми и наблюдаются в сигнале интенсивности ВГ (см. рис. 3). Из анализа тензорных вкладов нелинейных восприимчивостей  $\chi^{(cr)}$  и  $\chi^{(mag)}$  следует, что вклад в сигнал ВГ магнитной компоненты перпендикулярен кристаллографическому вкладу. Поэтому в случае магнитной симметрии тензор нелинейной восприимчивости  $\chi_{xxxx}^{(mag)}$  является нулевым и отсутствует в сигнале интенсивности ВГ.

**Экспериментальные результаты. Обсуждение.** Результаты спектральных и поляризационных исследований манганита LPCMO без магнитного поля показаны на рис. 2. На спектральной зависимости интенсивности ВГ присутствует только один резонансный пик, соответствующий частоте в области 1.7 эВ фундаментального луча накачки.

Результаты спектральных и поляризационных исследований манганита LPCMO при приложении магнитного поля приведены на рис. 3. В отличие от эксперимента без магнитного поля на спектральной зависимости интенсивности ВГ в магнитном поле присутствуют два резонансных пика, соответствующих частотам в области 1.43 и 1.7 эВ фундаментального луча накачки.

На вставках к рисункам 2 и 3 показана искаженная электронная структура системы Mn–O манганита LPCMO. Расщепление электронных уровней иона марганца  $3d$  и лиганда кислорода  $O_2$  приведено в соответствии с [20, 23]. Стрелками на схематическом изображении показаны переходы, соответствующие энергии поглощения накачки и энергии излучения ВГ.

Из результатов экспериментального исследования манганита LPCMO следует, что спектральная зависимость его структуры имеет резонансный характер.

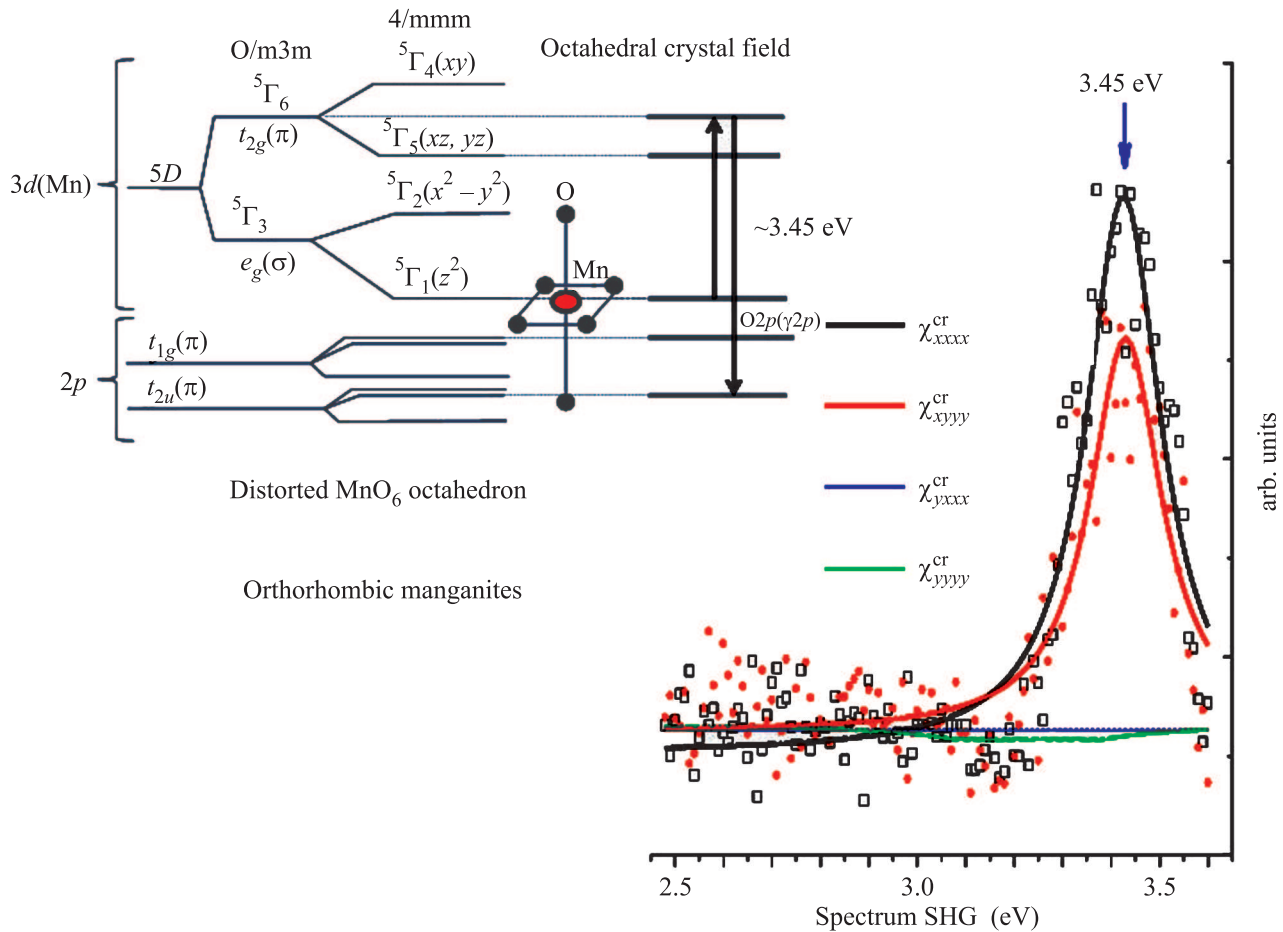


Рис. 2. Спектральная и поляризационная зависимости нормированного сигнала интенсивности ВГ манганита LPSMO без магнитного поля ( $T = 90$  К)

Кроме того, она зависит от поляризационных комбинаций волн фундаментального излучения, второй гармоники и от приложения магнитного поля. Анализ поляризационных комбинаций позволяет выделить зависящие и не зависящие от магнитного поля компоненты тензора нелинейной восприимчивости. Для компонент нелинейной восприимчивости  $\chi_{xxxx}$  и  $\chi_{yyyy}$  обнаружен резонанс вблизи энергии фотона ВГ 3.45 эВ, не зависящий от приложения магнитного поля. Для компонент нелинейной восприимчивости  $\chi_{xyyy}$ ,  $\chi_{yxxx}$  и  $\chi_{yyyy}$  обнаружен резонанс вблизи энергии фотона ВГ 2.8 эВ, зависящий от приложения магнитного поля.

Анализ электронной структуры расщепленной системы Mn–O позволяет сопоставить наблюдаемые спектральные резонансы энергетическим переходам в искаженном октаэдре  $\text{MnO}_6$ .

В эксперименте спектральный резонанс на частоте ВГ в области 3.45 эВ проявляется независимо от наличия магнитного поля. Поглощение на частоте излучения накачки соответствует низкоэнер-

гетическому  $d-d$ -переходу в кристаллическом поле иона  $\text{Mn}^{3+}$ . В литературе данный переход соотносят с внутриатомными переходами типа  ${}^5E_g - {}^3T_{1g}$  и  ${}^5E_g - {}^5E'_g$  [24] или межатомными переходами типа  $t_{2g}^3 e_g^1 - t_{2g}^3 e_g^2 \underline{L}$  и  $t_{2g}^3 e_g^1 - t_{2g}^4 e_g^1 \underline{L}$  [25]. Исходя из расщепленной структуры Mn–O, представленной на рис. 2, можно предположить, что поглощение в манганите LPSMO соответствует внутриатомному переходу  $\text{Mn}({}^5\Gamma_1 \rightarrow {}^5\Gamma_6)$  с энергией поглощения в области 1.7 эВ. Излучение на частоте ВГ соответствует межатомному переходу с переносом заряда с энергетического уровня  $3d(t_{2g}(\pi))$  иона  $\text{Mn}^{3+}$  на энергетический уровень  $2p(t_{2u}(\pi))$  лиганда  $\text{O}_2$ . Данный переход является высокоэнергетическим. Он разрешен по четности и по спину. В поляризационных зависимостях энергетические переходы соответствуют нулевым компонентам тензора нелинейной восприимчивости  $\chi_{xyyy}$  и  $\chi_{yxxx}$  и ненулевым компонентам тензора нелинейной восприимчивости  $\chi_{xxxx}$  и  $\chi_{yyyy}$ .

Спектральный резонанс на частоте ВГ в области 2.8 эВ проявляется только в случае приложения маг-

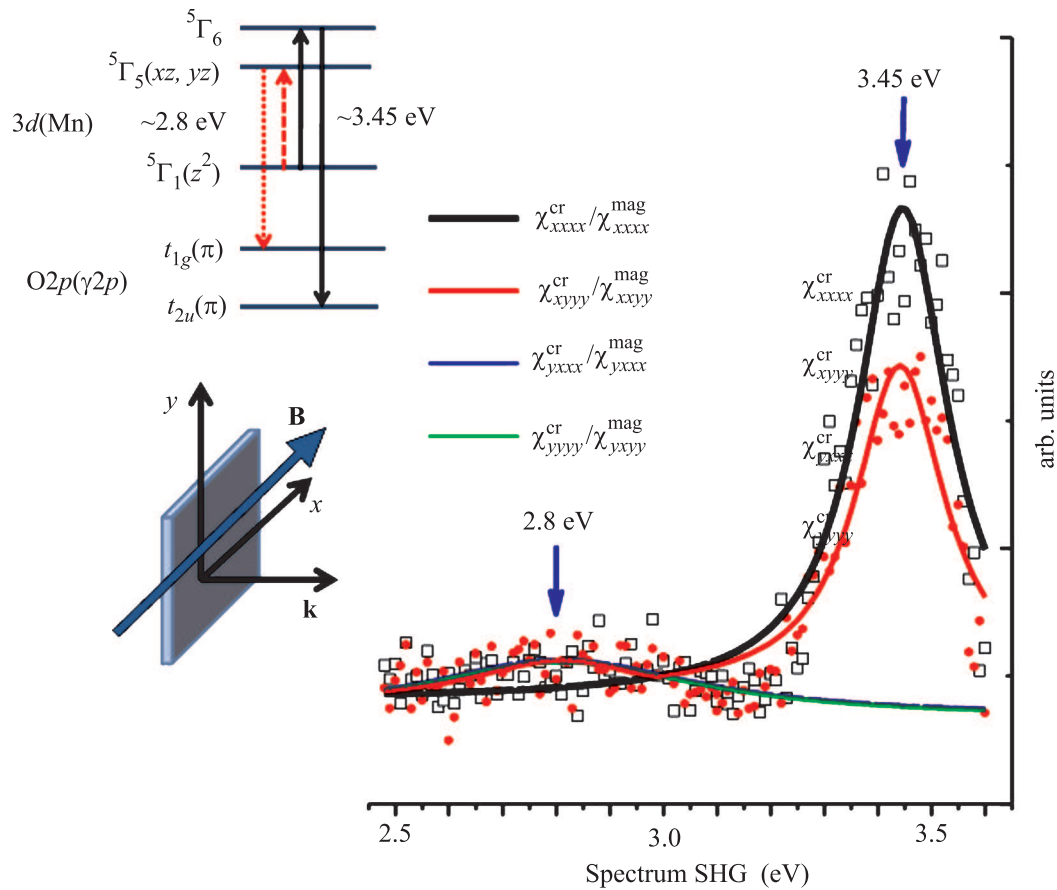


Рис. 3. Спектральная и поляризационная зависимости нормированного сигнала интенсивности ВГ манганита LPCMO в магнитном поле ( $T = 90$  К,  $H = 600$  Гс)

нитного поля. Как и в случае не зависящего от магнитного поля резонансного пика, поглощение на частоте излучения накачки соответствует низкоэнергетическому  $d-d$ -переходу в кристаллическом поле иона  $Mn^{3+}$ . На вставке к рис. 3 жирными линиями показаны энергетические переходы, соответствующие спектральному пику с энергией в области 2.8 эВ. Поглощение соответствует внутриатомному переходу  $Mn(5\Gamma_1 \rightarrow 5\Gamma_5)$  с энергией поглощения в области 1.43 эВ. Излучение на частоте ВГ соответствует межатомному переходу с переносом заряда с энергетического уровня  $3d(t_{2g}(\pi))$  иона  $Mn^{3+}$  на энергетический уровень  $2p(t_{1g}(\pi))$  лиганда  $O_2$ . Данный переход является дважды запрещенным: по четности и по спину. Однако вследствие организации не свойственной для октаэдров  $MnO_6$  электронной конфигурации становится возможным наблюдение переходов, запрещенных по спину [23]. Данная конфигурация представляет собой систему из частично заполненных орбиталей лиганда  $O_2p(\gamma 2p)$  и катиона  $3d(Mn)(t_{2g}(\pi))e_g(\sigma)$ . Перенос заряда в связан-

ных подоболочках  $Mn^{3+}-O_2$  реализуется благодаря наличию однодырочных состояний в орбиталях кислорода. В итоге реализуется переход типа  $\gamma_{2p2}3d^{n+1}$  с энергетически более высокой орбитали манганита  $3d(Mn)(t_{2g}(\pi))$  на орбиталь кислорода  $O_2p(\gamma 2p)$ . Наличие в системе  $Mn-O$  переходов типа  $\gamma_{2p}3d^{n+1}$  связано с организацией спин-ориентированных состояний в электронной системе замещенного манганита LPCMO. Благодаря строгому ферромагнитному упорядочению становится возможным наблюдение переходов, запрещенных по спину, на спектральной зависимости нелинейно-оптического сигнала интенсивности ВГ на частоте в области 2.8 эВ. Наблюдаемое в эксперименте поглощение при приложении магнитного поля связано с сильным корреляционным эффектом, возникающим с организацией спин-ориентированных состояний и введением дополнительной дырки или электрона в базисные кластеры [26]. На поляризационных зависимостях энергетические переходы соответствуют нулевой компоненте тензора нелинейной восприимчивости  $\chi_{xxxx}$  и ну-

левым компонентам тензора нелинейной восприимчивости  $\chi_{yyyy}$ ,  $\chi_{xyyy}$  и  $\chi_{yxxx}$ .

**Заключение.** В работе методом генерации второй оптической гармоники исследована электронная структура орторомбического замещенного манганита  $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Полученные экспериментальные данные по спектральным и поляризационным зависимостям, а также проведенный в работе анализ электронной структуры манганита позволяют сделать вывод об обнаружении МОА спин-поляризованного перехода с  $d$ -орбитали иона Mn на  $p$ -орбиталь лиганда  $\text{O}_2$  на пороге поглощения с энергией в области 2.8 эВ. Проявление перехода связано с наличием в системе спин-поляризованного уровня Mn( $d$ ) и нарушенным центром инверсии в связанных подоболочках иона  $\text{Mn}^{3+}$ -лиганда  $\text{O}^{2-}$ . В результате организации не свойственной для октаэдров  $\text{MnO}_6$  электронной конфигурации при приложении магнитного поля реализуется строгое ферромагнитное упорядочение в системе Mn–O манганита  $(\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “УНО “Электроника” при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Минобрнауки РФ и Германской службы академических обменов DAAD.

1. А. А. Величко, А. Л. Пергамент, Г. Б. Стефанович, *Фундаментальные исследования* **8**, 44 (2005).
2. K. Fuchigami, *A research proposal presented for the comprehensive exam The University of Tennessee*, 2007.
3. M. P. Singh, L. Mechin, W. Prellier, and M. Maglione, *APL* **89**, 202906 (2006).
4. Э. Л. Нагаев, *Успехи физических наук* **166**, 8 (1996).
5. G. Singh-Bhalla, A. Biswas, and A. F. Hebard, *Phys. Rev. B* **80**, 144410 (2009).
6. F. Parisi and L. Ghivelder, *Physica B* **398**, 184 (2007).
7. Z. B. Yan, K. F. Wang, S. Z. Li et al., *Appl. Phys. Lett.* **95**, 143502 (2009).
8. C.-W. Lee, G. W. Shu, W. C. Chou et al., *Solid State Comm.* **123**, 11 (2002).
9. N. Margankunte, T. Dhakal, D. B. Tanner, and A. Biswas, *Physica B* **403**, 1593 (2008).
10. M. A. G. Aranda, *J. Synchrotron Rad.* **17**, 751 (2010).
11. T. Arima and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 2488 (1995).
12. J. F. Lawler and J. G. Lunney, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3017 (1994).
13. J. Cho, M. Gomi, and M. Abe, *Jap. J. Appl. Phys.* **29**, 1686 (1990).
14. P. Fumagalli, C. Spaeth, and G. Guntherodt, *Trans. Magn.* **31**, 3277 (1995).
15. T. J. A. Popma and M. G. J. Kamminga, *Solid St. Commun.* **17**, 1073 (1975).
16. F. S. Krinchik, E. A. Ganshina, and A. Yu. Trifonov, *Soviet Phys. Solid. St.* **33**, 907 (1991).
17. I. O. Troyanchuk, *Sov. Phys. JETP* **75**, 132 (1992).
18. V. Moshnyaga, A. Giske, K. Samwer et al., *Appl. Phys.* **95**, 7360 (2004).
19. Е. Д. Мишина, Н. Э. Шерстюк, В. М. Мухортов и др., *Микроэлектроника* **30**(6), 446 (2001).
20. M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Frohlich et al., *Nature* **419**, 818 (2002).
21. E. D. Mishina, A. I. Morosov, A. V. Mishina et al., *PR B* **75**, 064401 (2007).
22. R. R. Birss, *Symmetry and Magnetism*, North-Holland, Amsterdam, 1966.
23. A. S. Moskvina, A. A. Makhnev, L. V. Nomerovannaya et al., *Phys. Rev. B* **82**, 035106 (2010).
24. T. Arima and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 2488 (1995).
25. J. H. Jung, K. H. Kim, T. W. Noh et al., *Phys. Rev. B* **57**, R11043 (1998).
26. Ю. П. Сухоруков, Н. Н. Лошкарева, Е. А. Ганьшина и др., *Письма в ЖТФ* **25**(14), 6 (1999).