Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 8, с. 518 – 522

Линейный и квадратичный магнитооптические эффекты в проходящем свете в тонких пленках $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Ю. Э. Гребенькова[1)], *А. Э. Соколов, И. С. Эдельман, Н. В. Андреев*[+], *В. И. Чичков*[+], *Я. М. Муковский*[+]

Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

[+]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 8 июля 2013 г.
После переработки 10 сентября 2013 г.

Обнаружен и исследован магнитный линейный дихроизм (МЛД) поликристаллических пленок $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ в проходящем свете. Получены спектральные и температурные зависимости МЛД в области энергий световой волны E от 1.5 до 3.5 эВ. Экспериментальные спектры аппроксимированы суммой кривых формы Лорентца. В спектре МЛД выявлено значительно большее количество особенностей по сравнению со спектрами магнитного кругового дихроизма (МКД), измеренными нами ранее для тех же пленочных образцов. Обнаружено различное температурное поведение интенсивностей лорентцевых компонент, центрированных при различных значениях E. Оно может быть связано с влиянием поверхностных состояний на магнитооптические свойства образцов.

DOI: 10.7868/S0370274X13200058

Допированные манганиты привлекают повышенное внимание, связанное не только с возможностью применения наблюдаемого в них эффекта колоссального магнитосопротивления, но также и с необходимостью понять механизмы, отвечающие за их выдающиеся магнитные и транспортные свойства [1–3]. Значительное количество работ посвящено магнитооптическим эффектам (МОЭ) (см., например, [4–7]), вследствие того, что магнитооптика дает важную информацию об электронной и спиновой структуре образца. Исследование материалов в проходящем свете такими магнитооптическими методами, как магнитный линейный и круговой дихроизм (МЛД и МКД), обладает более высокой информативностью по сравнению с методами, основанными на эффекте Фарадея (ЭФ). Спектры МКД и МЛД характеризуются максимумами в области полос поглощения, в то время как ЭФ наблюдается вдали от этих полос. Ранее нами были исследованы спектральные зависимости МКД в пленочных структурах $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [8]. В спектрах выявлены полосы, характеризующиеся различными температурными зависимостями интенсивности. Последнее представляет интерес для углубленного понимания особенностей электронной структуры манганитов и природы МОЭ в этих материалах.

Подобно эффекту Керра (ЭК) МКД линеен по намагниченности. Хотя и редко, но он также используется при исследовании манганитов в проходящем свете [5, 9, 10]. В то же время МЛД, эффект, квадратичный по намагниченности, ранее для исследования манганитов не применялся. Спектры МКД и МЛД могут различаться. Поэтому совместное исследование этих двух эффектов может дать новую информацию об электронных переходах и их чувствительности по отношению к поляризации световой волны. Настоящая работа посвящена изучению спектральной и температурной зависимостей МЛД и МКД в поликристаллических пленках $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ различной толщины.

Пленки толщиной от 20 до 100 нм были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе. Остаточное давление в камере перед напылением составляло $3 \cdot 10^{-6}$ Торр. Рабочее суммарное давление смеси Ar и O_2 (4:1) составляло $3 \cdot 10^{-3}$ Торр [11, 12]. В качестве подложек использовался монокристаллический оксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ). Температура подложек при напылении составляла 750 °C. Исследование магнитных свойств образцов [8] показало, что температура Кюри данных пленок $T_C \sim 300$ K (T_C для объемного материала 350–360 K).

Геометрия эксперимента, схематично представленная на рис. 1, подбиралась таким образом, чтобы наблюдался либо линейный (МКД) (рис. 1a), либо квадратичный (МЛД) (рис. 1b) эффект. В обоих случаях образцы были намагничены до насыщения в магнитном поле H с направлением в плоскости плен-

[1)]e-mail: uliag@iph.krasn.ru

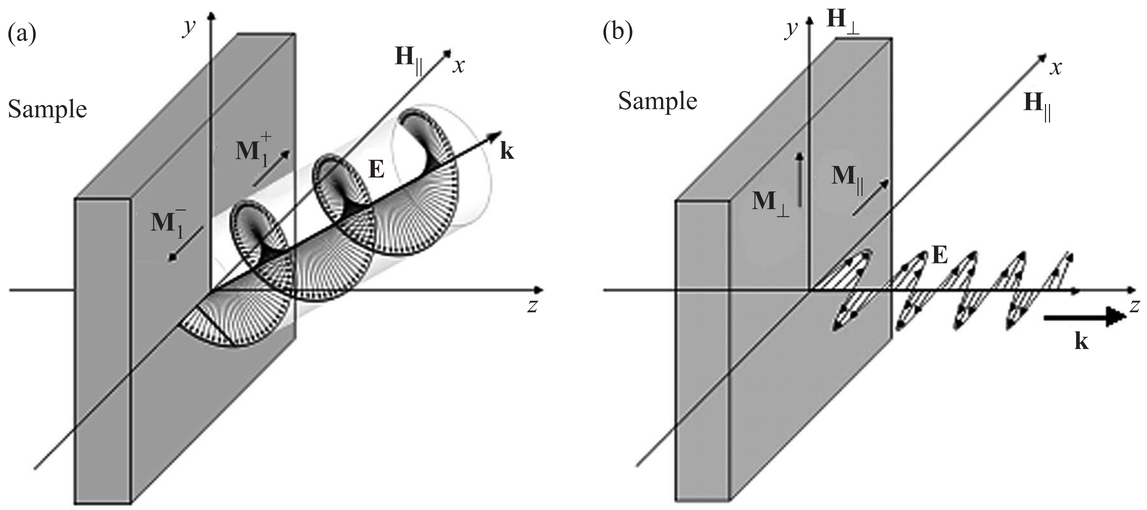

Рис. 1. Геометрия эксперимента. (a) – Схема измерения МКД. (b) – Схема измерения МЛД

ки. При измерении МКД угол падения света на образец составлял 12°. Это обеспечивало достаточную величину составляющей магнитного момента в направлении распространения света. При этом использовалась методика с применением модуляции состояния поляризации световой волны от правой круговой до левой круговой, описанная в [13]. Величина эффекта измерялась как разность сигналов для двух противоположных направлений внешнего магнитного поля. При измерении МЛД образцы располагались нормально световому лучу. Поле налагалось поочередно в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости пленки. Величина эффекта, как и в случае МКД, измерялась как разность сигналов для двух направлений магнитного поля. Магнитооптические измерения были проведены в магнитном поле 3 кЭ при температурах от 90 до 300 К в энергетическом интервале 1–4 эВ.

На рис. 2a показаны полевые зависимости МКД и МЛД для образца толщиной 90 нм. В случае МКД при перемагничивании образца по оси x (схема на рис. 1) наблюдается симметричная магнитооптическая петля гистерезиса, поскольку, как упоминалось выше, эффект является нечетной функцией по намагниченности. При измерении полевой зависимости МЛД магнитное поле вдоль оси x (H_x) изменялось аналогично случаю с МКД. При этом магнитное поле вдоль оси y (H_y) имело постоянную величину. Таким образом, когда H_x принимал нулевое значение, образец оказывался намагниченным вдоль оси y. Из рис. 2a видно, что измеряемый при этом эффект является четной функцией по магнитному полю, т.е. действительно представляет собой МЛД.

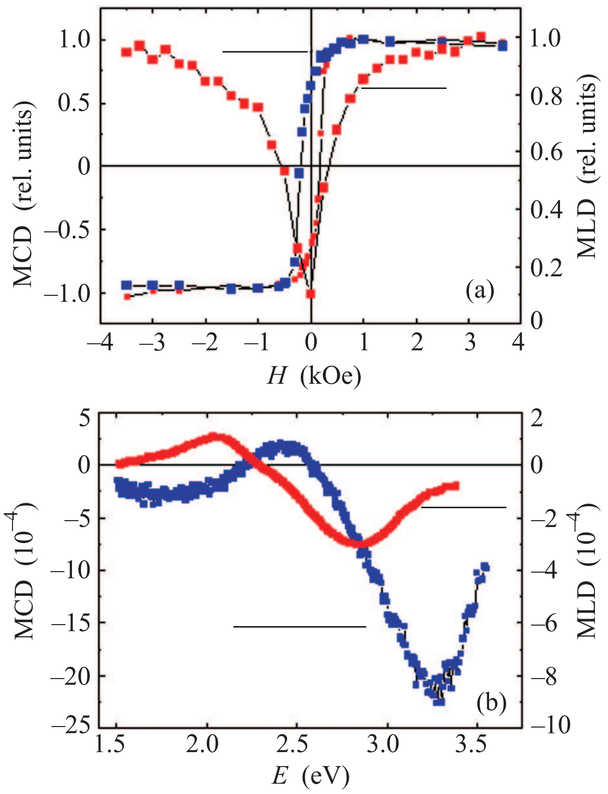

Рис. 2. Полевая при $\lambda = 400$ нм (a) и спектральная в поле $H = 3$ кЭ (b) зависимости МЛД и МКД в пленке с $d = 90$ нм при $T = 90$ К

Общий вид спектров двух исследуемых эффектов при $T = 90$ К для образца толщиной 90 нм показан на рис. 2b. Аналогичные спектры наблюдались на образцах с толщинами 50 и 20 нм. Видно, что величина МЛД в спектральных максимумах существенно ниже по сравнению с величиной MCD. Форма обоих спектров на первый взгляд приблизительно одинакова. В области от 1 до 3 эВ на спектральных зависимостях исследуемых эффектов имеются один положительный максимум и два отрицательных. Данные максимумы асимметричны. Вместе с тем в случае МЛД наблюдаются изгибы. Особенно заметен изгиб вблизи 2.4 эВ.

Асимметрия пиков и наличие изгибов могут быть обусловлены наложением нескольких резонансов. Поэтому спектры МЛД были аппроксимированы кривыми формы Лорентца, подобно тому как в работах [14, 15] спектр оптической проводимости $LaMnO_3$ был представлен суммой лоренцевых осцилляторов. Подгоночными параметрами являлись величина эффекта (амплитуда), положение и ширина линии. Наилучшее совпадение рассчитанных спектров МЛД с экспериментальными было получено в предположении существования шести полос, центрированных в области энергий E_1-E_6, равных 1.4 эВ (11441 см$^{-1}$), 1.9 эВ (15233 см$^{-1}$), 2.1 эВ (16682 см$^{-1}$), 2.46 эВ (19833 см$^{-1}$), 2.75 эВ (22231 см$^{-1}$) и 3 эВ (23858 см$^{-1}$) соответственно (рис. 3).

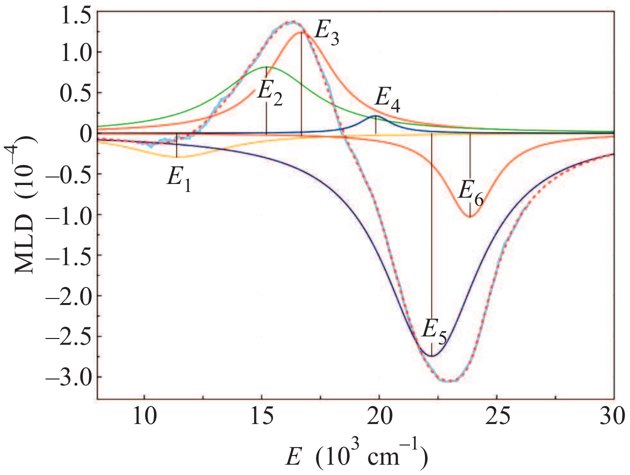

Рис. 3. Сплошная линия – аппроксимация суммой лоренцевых компонентами (E_1-E_6) экспериментального спектра МЛД (пунктир), записанного для пленки $d = 90$ нм при $T = 90$ К

Спектральные зависимости МКД описывались нами в работе [8]. Хорошее согласие с экспериментом было достигнуто в случае разложения экспериментальной кривой на четыре полосы с энергиями E_1-E_4, равными 1.7, 2.4, 3.1 и 3.3 эВ [8]. Для спектральных кривых, соответствующих МЛД и МКД при низкой температуре, характерны положительный максимум в области энергии 2.4 эВ и отрицательный максимум при 3 эВ. Таким образом, в спектре МЛД в энергетическом интервале от 1.4 до 2.75 эВ выявлены дополнительные особенности по сравнению со спектром МКД.

Поскольку спектры представляют собой наложение большого количества резонансов разных знаков, температурное поведение интенсивности рассматривалось для каждой лоренцевой компоненты. При обработке температурной зависимости интенсивности полос был использован метод полиномиальной регрессии, который позволил более наглядно представить поведение каждой компоненты. Из рис. 4a видно, что при понижении температуры интенсив-

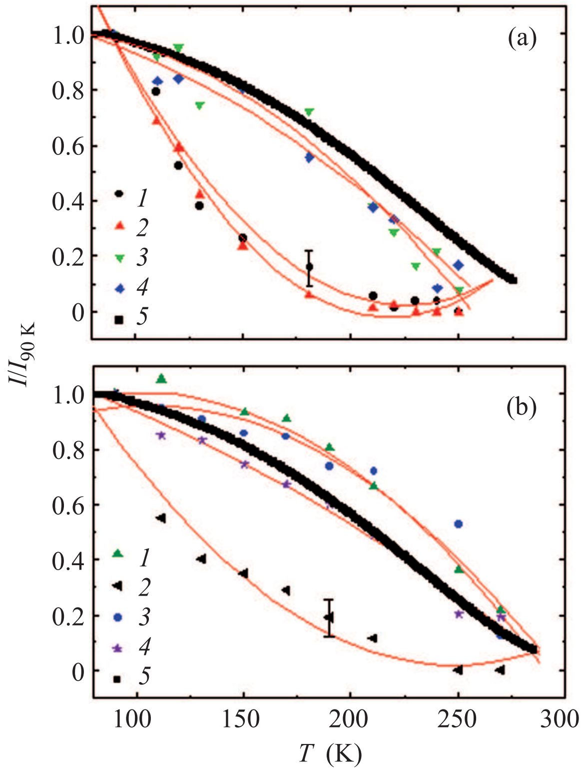

Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности полос в спектрах МЛД (a; кривые *1*–*4* соответствуют полосам E_3-E_6 на рис. 3) и МКД (b; кривые *1*–*4* соответствуют полосам E_1-E_4) в сравнении с температурной зависимостью намагниченности (кривая *5*); $H = 3$ кЭ, $d = 90$ нм. Ошибка определения интенсивности полос указана отрезками в центрах графиков

ность различных полос изменяется по-разному. Температурный ход интенсивности полос отрицательного знака (кривые *3* и *4* на рис. 4a) близок к температурной зависимости намагниченности образца (кривая *5* на рис. 4a). Вместе с тем интенсивность полос противоположного знака (кривые *1* и *2* на рис. 4a) изменяется по другому закону. Для температурных зависимостей интенсивности полос при E_1 и E_2 не удалось получить четкой закономерности, видимо из-за их близости к краю исследованного спектрального интервала. Однако для полосы при E_1 прослеживается тенденция, характерная для E_5 и E_6, а для полосы E_2 – тенденция, характерная для E_3 и E_4. Для сравнения на рис. 4b приведены аналогичные зависимости для полос, наблюдавшихся нами ранее в спектре МКД [8]. В случае МКД температурный ход интенсивности полос одинакового знака, центрированных при 1.7, 3.1 и 3.3 эВ, также близок к температурной зависимости намагниченности образца. Изменение же интенсивности полосы противоположного знака вблизи 2.4 эВ описывается кривой, подобной кривым *1* и *2* на рис. 4a.

Во многих работах, посвященных расчетам зонной структуры недопированных манганитов $LaMnO_3$ [6, 14, 15], приводятся экспериментальные спектры оптической проводимости, которые содержат ряд полос в различных областях. В частности, все авторы наблюдали широкую полосу, центрированную при 2 эВ. В работах [6, 15] на фоне этой полосы были выявлены особенности, позволяющие предположить наличие нескольких максимумов. Кроме того, в работе [6] был исследован полярный ЭК на поверхности кристалла $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, в спектре которого присутствовало значительно больше особенностей по сравнению со спектрами оптической проводимости $LaMnO_3$. Аналогичные спектры ЭК были получены рядом других авторов (см., например, [16, 17]). Ранее мы указывали на сходство спектров МКД и ЭК для $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [8]. Последнее естественно, так как эти эффекты описываются сходными выражениями [18]:

$$\Theta_{\mathrm{MCD}} = \frac{4\pi}{\lambda}\left(\frac{n}{k^2+n^2}\varepsilon''_{xy} - \frac{k}{k^2+n^2}\varepsilon'_{xy}\right) \tag{1}$$

и

$$\Theta_{\mathrm{K}} = \frac{B}{B^2-A^2}\varepsilon''_{xy} - \frac{A}{B^2-A^2}\varepsilon'_{xy}, \tag{2}$$

где Θ_{MCD} – величина МКД, Θ_{K} – величина ЭК, n и k – показатели преломления и поглощения соответственно, λ – длина волны, ε'_{xy} и ε''_{xy} – действительная и мнимая части недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости, коэффициенты $A = n^3 - 3nk^2 - n$, $B = 3n^2 - k^3$. Спектр МЛД описывается другим выражением [19]:

$$\Theta_{\mathrm{MLD}} \approx \frac{n_0}{2}\left[\frac{n^2-k^2}{(n^2+k^2)^2}\Delta\varepsilon'' - \frac{2nk}{(n^2+k^2)^2}\Delta\varepsilon'\right], \tag{3}$$

где Θ_{MLD} – величина МЛД, $\Delta\varepsilon''$ и $\Delta\varepsilon'$ – действительная и мнимая части разности диагональных (ε_{zz} и $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{xx}$) компоненты тензора диэлектрической проницаемости. Поэтому можно ожидать различную форму спектров МЛД и МКД. Это и наблюдается в действительности. Спектр МЛД содержит большее количество максимумов. Таким образом, он дает дополнительную информацию об электронной структуре образца.

При обсуждении спектральных зависимостей оптической проводимости авторы [6, 14, 15] указывали на то, что первым по энергии электронным переходом в недопированном манганите $LaMnO_3$ является непрямой d–d-переход в расщепленной ян-теллеровским взаимодействием e_g-зоне в ионах Mn^{3+} в области 2 эВ. При допировании $LaMnO_3$ распределение интенсивностей полос может изменяться, а сами полосы могут смещаться в сторону меньших или больших энергий. Подобное смещение может быть связано как с появлением и влиянием соседних полос, обусловленных возможностью разрешения других электронных переходов, так и с вкладом в их формирование переходов с участием состояний ионов Mn^{4+}. Таким образом, полосы, наблюдаемые в магнитооптических спектрах при 1.4 эВ (МЛД) и 1.7 эВ (МКД), следует связать с e_g–e_g-переходами в Mn^{3+} и Mn^{4+}.

Появление октаэдрических комплексов $(Mn^{4+}O_6)^{8-}$ является другим следствием допирования манганитов. Магнитооптика $(Mn^{4+}O_6)^{8-}$ была изучена в работе [20] на примере ЭК в пирохлоре $A_2Mn_2O_7$. В его спектрах были выявлены полосы вблизи 2.6 и 3.1 эВ, приписанные d–d-переходам ${}^4A_{2g}$–${}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g}$–${}^4T_{1g}$ в ионах Mn^{4+}. Основываясь на результатах работы [20], авторы [4] также связали несимметричную форму пика в спектре фарадеевского вращения с близостью двух d–d-переходов при 2.7 и 3.1 эВ в ионах Mn^{4+}. Следует учесть и тот факт, что для $LaMnO_3$, в который входят только ионы Mn^{3+}, никаких максимумов в интервале 2–3 эВ не наблюдается. Таким образом,полосы с близкими энергиями, обнаруженные в спектрах МЛД и МКД, очевидно, относятся к переходам в ионах Mn^{4+}. Вероятно, полоса, центрированная при 3.3 эВ в случае МКД, связана с переносом заряда O($2p$)–Mn($3d$), так как она является наиболее интенсивной по сравнению с другими.

Рассмотренные выше максимумы МЛД и МКД характеризуются температурной зависимостью интенсивности, аналогичной температурному ходу намагниченности образца. Однако особый интерес вызывают полосы, имеющие температурный ход интенсивности, отличный от намагниченности (рис. 4). Ранее в [5] при исследовании МКД в двух эпитаксиальных пленках $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, осажденных на различных подложках, для одного из образцов наблюдалась подобная картина. Авторы связали ее с механическими напряжениями в пленке. В нашем случае наблюдаются две различные температурные зависимости интенсивности полос МОЭ в одном и том же образце. Подобное поведение может быть связано с вкладом в МОЭ электронов проводимости, появление которых обусловлено допированием. Поскольку электроны проводимости поляризованы по спину в магнитном поле ионного остова [21, 22], они должны влиять на МОЭ. При этом степень спиновой поляризации существенно различается в глубине образца и на его поверхности [21]. Показанные на рис. 4 кривые *1* и *2* в случае МЛД и кривая *2* в случае МКД близки по форме к температурной зависимости намагниченности на поверхности пленки $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, представленной на рис. 4 в [21]. Поэтому полосы $E_2 - E_4$ в спектре МЛД и E_2 в спектре МКД могут быть обусловлены вкладом поверхностных состояний пленки. Остальные же полосы связаны с объемной намагниченностью.

Таким образом, нам удалось пронаблюдать квадратичный магнитооптический эффект в проходящем свете в пленочных структурах $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/YSZ$. В отличие от линейного эффекта, он демонстрирует большее количество спектральных особенностей, выявленных с помощью аппроксимации спектров кривыми формы Лорентца. Проведен анализ температурных зависимостей интенсивности лоренцевых компонент в спектрах линейного и квадратичного эффектов в сравнении с температурной зависимостью намагниченности. Показано, что температурный ход интенсивности некоторых компонент соответствует температурной зависимости намагниченности пленки, а для ряда компонент существенно отличается от нее. Последнее может быть связано с различной степенью спиновой поляризации электронов проводимости в глубине и на поверхности образца. Это подтверждается тем фактом, что в магнитооптическом спектре самой тонкой пленки (толщиной 20 нм) полоса, имеющая отличный от намагниченности температурный ход интенсивности, наблюдается уже при комнатной температуре, в то время как в спектрах более толстых образцов подобные полосы появляются лишь при понижении температуры.

Авторы благодарят А.Е. Пестун (НИТУ МИСиС) за приготовление мишеней. Работа поддержана грантами РФФИ # 11-02-00972 и 12-02-92607.

1. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
2. Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрябин, УФН **171**, 121 (2001).
3. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
4. Ю. П. Сухоруков, А. М. Москвин, Н. Н. Лошкарева и др., ЖТФ **71**, 139 (2001).
5. T. K. Nath, J. R. Neal, and G. A. Gehring, J. Appl. Phys. **105**, 07D709 (2009).
6. L. Uba, S. Uba, L. P. Germash et al., Phys. Rev. B **85**, 125124 (2012).
7. A. D. Buckigham and P. J. Stephens, Ann. Rev. Phys. Chem. **17**, 399 (1966).
8. Ю. Э. Гребенькова, А. Э. Соколов, Е. В. Еремин и др., ФТТ **55**, 771 (2013).
9. G. A. Gehring, M. S. Alshammari, D. S. Score et al., J. Magn. Magn. Mater. **324**, 3422 (2012).
10. M. S. Al Qahtani, M. S. Alshammari, H. J. Blythe et al., J. of Phys.: Conference Series **391**, 012083 (2012).
11. E. A. Antonova, V. L. Ruzinov, S. Yu. Stark et al., Supercond. Phys. Chem. Techn. **14**, 1624 (1991).
12. В. А. Козлов, Я. М. Муковский, О. М. Урман и др., ПЖТФ **22**, 5 (1996).
13. I. S. Edelman, D. A. Petrov, R. D. Ivantsov et al., Phys. Rev. B **87**, 115435 (2013).
14. J. H. Jung, K. H. Kim, D. J. Eom et al., Phys. Rev. B **55**, 15489 (1997).
15. A. S. Moskvin, A. A. Makhnev, L. V. Nomerovannaya et al., Phys. Rev. B **82**, 035106 (2010).
16. S. Yamaguchi, Y. Okimoto, K. Ishibashi et al., Phys. Rev. B **58**, 6862 (1998).
17. H. L. Liu, K. S. Lu, M. X. Kuo et al., J. Appl. Phys. **99**, 043908 (2006).
18. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magnetooptics and Magnetooptical Materials*, IOP Publishing: Bristol and Philadelphia, 1997.
19. Г. Л. Смоленский, Р. В. Писарев, И. Г. Синий, УФН **116**, 231 (1975).
20. E. A. Balykina, E. A. Ganshina, G. S. Krinchik et al., J. Magn. Magn. Mater. **117**, 259 (1992).
21. J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1953 (1998).
22. M. S. Osofsky, B. Nadgorny, R. J. Soulen et al., J. Appl. Phys. **85**, 5567 (1999).