

Оптическое исследование электронной структуры и магнитного упорядочения в слабом ферромагнетике FeVO_3

П. А. Марковин*, А. М. Калашникова*⁺, Р. В. Писарев*¹⁾, Т. Рейзинг*²⁾

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

⁺ IMM, Radboud University Nijmegen, 6525ED Nijmegen, The Netherlands

Поступила в редакцию 15 октября 2007 г.

Спектральные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ одноосного слабого ферромагнетика FeVO_3 измерены для двух главных поляризаций в области энергий 0.6–5.6 эВ. Определены положения переходов с переносом заряда, дающих основной вклад в поглощение выше края запрещенной зоны и определяющих дисперсию преломления ниже запрещенной зоны. Изучение температурных изменений показателя преломления в диапазоне 100–700 К позволило выделить изотропный магнитный вклад в показатель преломления, оказавшийся рекордным по своей величине $\approx 2 \cdot 10^{-2}$ для магнитных диэлектриков. Из этих данных в рамках одноосцилляторной модели определен сдвиг энергии эффективного осциллятора, характеризующий смещение положений переходов с переносом заряда за счет магнитного упорядочения. Из оптических измерений оценена величина обменной стрикции в FeVO_3 .

PACS: 75.50.Ee, 78.20.-e, 78.20.Ci, 78.20.Ls

Введение. Магнитоупорядоченные материалы и структуры обладают специфическими особенностями в спектре электронных, магнитных и фононных возбуждений, что приводит к ряду физических явлений при их взаимодействии с электромагнитным излучением. Эти же особенности спектров приводят к большим значениям линейных и нелинейных магнитооптических явлений, таких как эффекты Фарадея и Керра [1–3], магнитное линейное двупреломление [4, 5], генерация второй и более высоких оптических гармоник [6]. Эти и другие магнитооптические явления служат альтернативным, а иногда и предпочтительным методом исследования электронных и магнитных структур.

В самые последние годы в физике магнитных материалов сформировалось новое направление, основной задачей которого является изучение процессов управления магнитным состоянием твердых тел посредством коротких лазерных импульсов [7, 8]. Магнитооптические эффекты являются наиболее эффективным и сравнительно простым средством мониторинга сверхбыстрых процессов размагничивания [9], возбуждения спиновой прецессии [8] и переключения намагниченности [10], когда большая величина первых обеспечивает возможность достижения высокой чувствительности и временного разрешения. Это обстоятельство выдвинуло на повест-

ку дня задачу более детального спектроскопического исследования электронной структуры как микроскопической основы магнитооптических эффектов.

В настоящей работе мы сообщаем о результатах исследования электронной структуры и магнитного упорядочения в хорошо известном слабом ферромагнетике борате железа FeVO_3 . Обзор его магнитных, оптических и магнитооптических свойств можно найти в [11], и потому здесь мы ограничимся лишь краткой характеристикой. FeVO_3 кристаллизуется в ромбоэдрической структуре кальцита с пространственной группой D_{3d}^6 , то есть является оптически одноосным. Он представляет собой редкий пример магнитоупорядоченного оксида трехвалентного железа с высокой прозрачностью в видимой области спектра и вращением Фарадея, достигающим значений $5000^\circ/\text{см}$ [12]. С магнитной точки зрения FeVO_3 является двухподрешеточным плоскоплоскостным антиферромагнетиком со слабым моментом в плоскости и температурой Нееля $T_N = 348$ К.

Экспериментальные методики и образцы. Исследования дисперсии диэлектрической функции ϵ_{xx} и ϵ_{zz} в оптической области 0.6–5.6 эВ были проведены с использованием спектроскопического эллипсометра в геометрии на отражение. Детали исследований и соответствующих расчетов были описаны ранее в [13]. Спектр поглощения α_{xx} в области относительной прозрачности 1–3 эВ был получен путем измерения поглощения в геометрии на пропускание.

¹⁾ e-mail: pisarev@mail.ioffe.ru

²⁾ Th. Rasing.

Исследования температурных изменений показателя преломления были проведены с использованием гомодинного интерферометра на длине волны гелий-неонового лазера 1.078 эВ (1.15 мкм) [14–16]. Отличительной особенностью этого метода является проведение измерений без снижения чувствительности как при сильном, на 1–2 порядка, изменении интенсивности за счет температурных вариаций поглощения, так и при деполяризации света, например при образовании доменной структуры. Метод позволяет измерять относительные изменения оптического пути света в кристалле $\delta\psi(T)$ (по сравнению с вакуумом), нормированные на толщину кристалла, связанные с изменениями показателя преломления $\delta n(T)$ и тепловым расширением образца $\delta l/l$ согласно формуле

$$\delta\psi_{i(j)} = \delta n_i + (n_i - 1) \cdot \frac{\delta l_j}{l_j}, \quad (1)$$

где первый индекс (i) указывает поляризацию света, а второй (j) – направление распространения.

Образцы представляли собой полированные плоскопараллельные монокристаллические пластинки с толщинами в диапазоне 20÷1000 мкм. Пластинки с нормалью вдоль и перпендикулярно оптической оси z были получены из кристаллов, выращенных из раствора в расплаве и из газовой фазы, соответственно. Это позволило получить диэлектрические функции FeVO₃ для двух основных поляризаций света.

Оптические свойства FeVO₃. На рис.1b,c приведены спектры диэлектрической функции ϵ_{zz} и ϵ_{xx} для света, поляризованного вдоль и перпендикулярно оптической оси z . На вставке рис.1 приведен спектр поглощения α_{xx} в диапазоне энергий 1÷3 эВ для света, распространяющегося вдоль оптической оси z . В спектрах можно выделить две группы полос. Первая, менее интенсивная группа, хорошо различима только в спектре поглощения α_{xx} . Она представлена тремя полосами ниже 3 эВ и соответствует запрещенным по четности и спину переходам с основного уровня ${}^6A_{1g}$ иона железа Fe³⁺ в кубическом кристаллическом поле на уровни ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ и $({}^4A_{1g}, {}^4E_g)$. Эти полосы ранее изучались в [17–21]. Вторая группа из нескольких интенсивных полос поглощения выше 3 эВ соответствует разрешенным электродипольным переходам с переносом заряда. На рис.1a приведена схема соответствующих переходов, рассчитанная в приближении кубического поля для иона железа в октаэдрическом кластере ионов кислорода [22].

Из рис.1b,c видно, что интенсивность перехода ${}^6A_{1g} \rightarrow ({}^4A_{1g}, {}^4E_g)$ существенно больше, чем двух других запрещенных переходов, и он даже различим на фоне разрешенных переходов с переносом заря-

да. Расчет энергетической структуры и оптических спектров FeVO₃ в рамках модели, сочетающей одноэлектронное описание sp -состояний бора и кислорода и многоэлектронное описание d -состояний железа приведен в работе [20]. В ней было показано, что высокая интенсивность полосы ${}^6A_{1g} \rightarrow ({}^4A_{1g}, {}^4E_g)$ при энергии 2.8 эВ объясняется существенным вкладом в ее формирование переходов с переносом заряда. Из приведенной спектральной зависимости α_{xx} видно, что интенсивность полосы 2.8 эВ в максимуме составляет $\sim 6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, что в ~ 30 раз превосходит максимальную пиковую интенсивность двух других полос, обусловленных только $d-d$ -переходами. Данные работ [17, 20] дают величину около $3.1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, что почти в два раза меньше наших данных. Интенсивности же полос 1.4 и 2.0 эВ близки. Отметим, что в нашей работе спектр коэффициента поглощения α_{xx} получен при $T = 15 \text{ К}$, в то время как в работах [17, 20] приведены спектры при температуре около 80 К.

Полоса ${}^6A_{1g} \rightarrow ({}^4A_{1g}, {}^4E_g)$, гибридная с переходами с переносом заряда, проявляет заметную анизотропию (рис.1b,c). Локальный максимум в спектре ϵ_{2xx} расположен выше по энергии и имеет меньшую амплитуду, чем для спектра ϵ_{2zz} . Вероятно, это связано с анизотропией переходов с переносом заряда, о чем речь пойдет далее.

Полосы в спектре поглощения ϵ_2 (рис.1b,c), расположенные выше 3 эВ, соответствуют переходам с переносом заряда. Край зоны фундаментального поглощения определяется переходом с переносом заряда $p^6d^5 \rightarrow p^5d^6$ с потолка валентной зоны в незаполненную d -зону железа. Край фундаментального поглощения для FeVO₃ традиционно определяют на уровне 2.9 эВ [17, 20], и теоретические расчеты дают близкую величину [20, 23]. Первопринципные (*ab initio*) расчеты электронной структуры, дающей вклад в поглощение выше края запрещенной зоны, в литературе отсутствуют.

Разложение спектров на лорентцовские осцилляторы было проведено по формуле

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = \epsilon_0 + bE + \sum \frac{f_{0j}}{E_j^2 - E^2 - iE\gamma_j}, \quad (2)$$

где f_{0j} – сила осциллятора для j -го перехода, E_j – центральная частота перехода, γ_j – величина, характеризующая ширину перехода. Член bE учитывает переходы, расположенные при более высоких энергиях за пределами изученного диапазона. Расчет в приближении кубического поля для иона железа, расположенного в октаэдрическом кластере ионов кислорода [22], позволяет качественно сопоставить на-

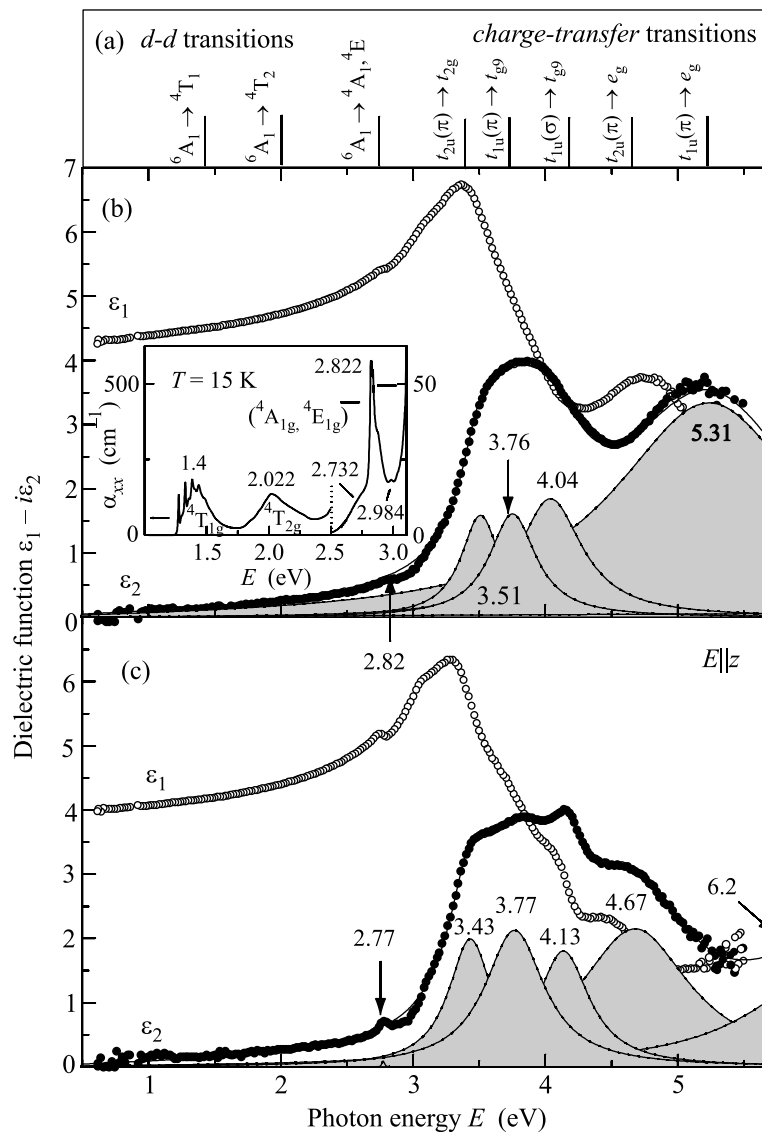


Рис.1. (а) Схема локализованных $d-d$ -переходов и переходов с переносом заряда согласно [22]. Спектральные зависимости действительной ϵ_1 (○) и мнимой ϵ_2 (●) частей диэлектрической проницаемости для света, поляризованного перпендикулярно (b) и вдоль оптической оси z (c). Пунктирные линии – разложение спектра ϵ_2 с использованием формулы (2). На вставке: спектральные зависимости коэффициента поглощения в области $d-d$ -переходов [19]

блюдаемые полосы с переходами с переносом заряда с подуровней валентной зоны, сформированной s - и p -состояниями кислорода [23], на подуровни иона железа. Как можно видеть из рис.1b,c, анизотропия оптического отклика FeVO_3 определяется а) анизотропией переходов, лежащих в области 4.6–5.5 эВ, и б) анизотропией самого низко лежащего перехода $t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}$. Именно второй фактор определяет анизотропию полосы 2.8 эВ, а также анизотропию краю фундаментального поглощения. Она хорошо видна на рис.2, где приведены спектры показателей поглощения k и преломления n для света, поляризованного перпендикулярно и параллельно оси z .

Дисперсия и анизотропия показателя преломления (рис.2) в диапазоне 1–2 эВ также определяются переходами с переносом заряда, расположенными выше 3 эВ, и их анизотропией. С точностью до экспериментальных данных дисперсию можно описать одноосцилляторной формулой:

$$n_{x,z}^2 - 1 = \frac{f_{x,z}}{E_{x,z}^2 - E^2}, \quad (3)$$

где $f_{x,z}$ – сила эффективного осциллятора, $E_{x,z}$ – его энергия и E – энергия зондирующего света (вставка на рис.2). Из наших экспериментальных данных мы определили следующие значения: $f_z = 95.3 \text{ эВ}^2$,

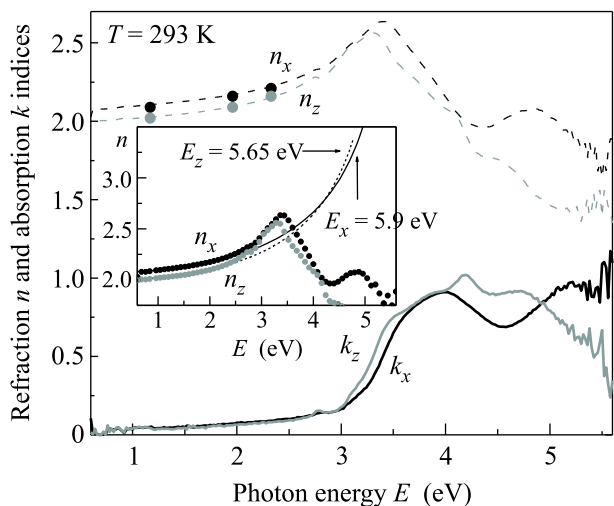


Рис.2. Спектральные зависимости показателей преломления n_x и n_z (пунктир) и поглощения k_x и k_z (сплошные линии). • – данные из работы [12]. На вставке: Дисперсия показателей преломления n_x и n_z (символы) и ее аппроксимация с использованием эффективного осциллятора (3) (линии). Цифрами обозначены энергии соответствующих осцилляторов

$E_z=5.65$ эВ и $f_x=114.7$ эВ², $E_x=5.90$ эВ для света, поляризованного вдоль и перпендикулярно оси z , соответственно. Точность одноосцилляторного приближения для описания дисперсии показателя преломления в диапазоне 1–2 эВ составляет, учитывая экспериментальные ошибки, $\delta n \approx 0.002$.

Магнитное преломление света. На рис.3 представлены изменения относительного оптического пути $\delta\psi_{x(z)}(T)$, $\delta\psi_{y(x)}(T)$ и $\delta\psi_{z(x)}(T)$ при изменении температуры для различных поляризаций и направлений распространения света. При переходе из магнитной в парамагнитную фазу в температурной зависимости $\delta\psi(T)$ наблюдается ярко выраженная особенность (см. вставку на рис.3). Как следует из соотношения (1), для определения истинного магнитного вклада в изменения показателя преломления (δn), необходимо выделить в зависимостях на рис.3 вклад, обусловленный тепловым расширением образца. Хотя литературные данные по коэффициенту теплового расширения отсутствуют, приведенные ниже оценки показывают, что в исследуемом интервале температур 100–700 К для бората железа можно считать $\delta\psi = \delta n$ с точностью около 10%. В расчетах мы использовали наши данные для главных значений показателя преломления (рис.2) для энергии фотона 1.078 эВ $n_x = n_y = 2.101$ и $n_z = 2.022$.

Разность величин $\delta\psi_{y(x)}(T) - \delta\psi_{z(x)}(T)$, измеренных при прохождении света вдоль и перпенди-

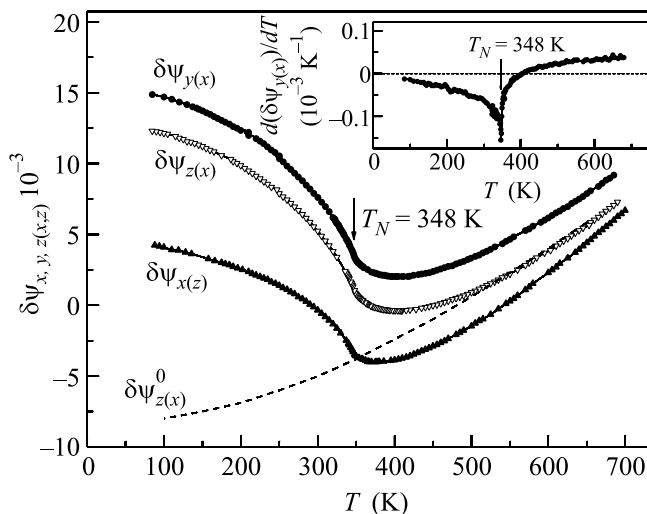


Рис.3. Температурные зависимости изменения оптического пути $\delta\psi(T)$ для различных поляризаций и направлений распространения света (см. выражение (1)). Линия – экстраполяция регулярного вклада $\delta\psi_{z(x)}^0(T)$ в $\delta\psi_{z(x)}(T)$. На вставке: температурная зависимость производной $d\delta\psi_{y(x)}(T)/dT$

кулярно оптической оси, позволяет определить разницу теплового расширения $\delta l_z(T)/l_z - \delta l_x(T)/l_x = (\delta\psi_{x(z)}(T) - \delta\psi_{y(x)}(T)) / (n_x - 1)$ вдоль осей z и x . На рис.4а представлена экспериментальная температурная зависимость $\delta\psi_{x(z)}(T) - \delta\psi_{y(x)}(T)$ и рассчитанная зависимость $\delta l_z(T)/l_z - \delta l_x(T)/l_x$. Тепловое расширение FeVO_3 перпендикулярно оси z и в диапазоне 80–500 К не превосходит в относительных единицах величин $\delta l_x(T)/l_x \leq 5 \cdot 10^{-4}$ [24]. Из наших расчетов следует, что в том же интервале температур $\delta l_z(T)/l_z - \delta l_x(T)/l_x \approx 5 \cdot 10^{-3}$ (рис.4а), поэтому для FeVO_3 с точностью порядка 10% можно положить $\delta l_z(T)/l_z - \delta l_x(T)/l_x \approx \delta l_z(T)/l_z$. Количественное сопоставление показывает, что вклад теплового расширения в $\delta\psi_{y(x)}(T)$ и $\delta\psi_{z(x)}(T)$ на порядок меньше самих изменений этих величин. Таким образом, температурные зависимости $\delta\psi_{y(x)}(T)$ и $\delta\psi_{z(x)}(T)$, представленные на рис.3, соответствуют температурным изменениям главных значений показателя преломления $\delta\psi_{y(x)}(T) \approx \delta n_x(T) \approx \delta n_y(T)$, $\delta\psi_{z(x)}(T) \approx \delta n_z$.

Для количественной оценки величины и температурной зависимости магнитного вклада δn^m в показатель преломления необходимо в температурных зависимостях рефракции света (рис.3) выделить составляющую, не связанную с магнитным упорядочением, то есть регулярную кристаллографическую часть температурной зависимости $\delta n^0(T) \approx \delta\psi^0(T)$. Как было показано в [14, 25], зависимости $\delta n_{x,z}^0(T)$ можно аппроксимировать соответствующей интег-

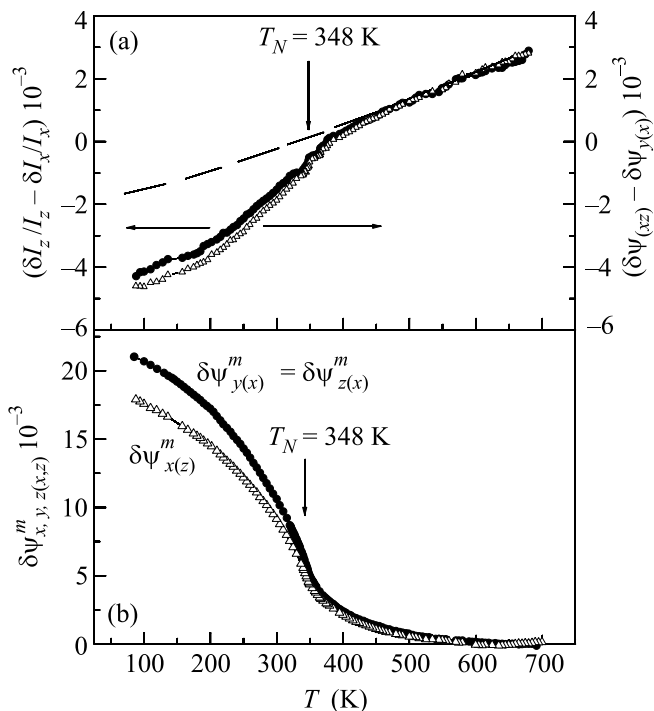


Рис.4. (а) Температурные зависимости $(\delta l_z(T)/l_z - \delta l_x(T)/l_x) \approx \delta l_z(T)/l_z$ (\bullet) и $\delta\psi_{x(z)} - \delta\psi_{y(x)}$ (Δ). Линия – экстраполяция регулярного вклада в тепловое расширение $\delta l_z(T)/l_z$. (б) Температурные зависимости магнитных вкладов в преломление света $\delta n_{x,z}^m \approx \delta\psi_{y(x),z(x)}^m(T)$. Расхождение между зависимостями $\delta\psi_{x(z)}^m(T)$ и $\delta\psi_{y(x)}^m(T)$ связано с различием во вкладах от теплового расширения и обменной магнитострикции вдоль осей x и z

ральной функцией Дебая-Эйнштейна. Мы использовали данный подход для аппроксимации температурных изменений регулярной части рефракции света в FeVO_3 . На рис.3 показана экстраполяция регулярной части $\psi_{z(x)}^0(T)$ температурных изменений рефракции света в FeVO_3 из области высоких температур, где можно пренебречь влиянием магнитного порядка. Разность между экспериментальными кривыми $\psi(T)$ и зависимостями $\psi^0(T)$ представляет собой полный магнитный вклад в преломление света для обыкновенного и необыкновенного лучей, который показан на рис.4б. Величина этого вклада составляет $\delta n_x^m \approx \delta n_z^m \approx (\delta\psi_{y,z(x)}^m) \approx 2 \cdot 10^{-2}$ при 80 К. Это значение магнитного вклада в показатель преломления является рекордным для магнитных диэлектриков и уступает только аналогичной величине в магнитных полупроводниках [5]. Величина найденного нами магнитного вклада в главные значения показателя преломления на два порядка превосходит значение магнитного линейного двупреломления све-

та, которое определяется анизотропными добавками в преломление, зависящими от ориентации магнитных моментов по отношению к кристаллографическим осям. Из этого следует, что найденный вклад изотропен по отношению к намагниченности.

Из наших оптических данных мы также смогли оценить величину обменной стрикции вдоль оси z . На рис.4а штриховой линией показана экстраполяция регулярного вклада, не связанного с магнитным порядком, в тепловое расширение вдоль z (выполненная по той же процедуре, что и для преломления света). Разность между штриховой линией и кривой, обозначенной точками, представляет вклад обменной стрикции вдоль оси z , который достигает величины $\approx 2 \cdot 10^{-3}$ при 100 К.

С микроскопической точки зрения магнитный вклад в преломление света связан с изотропным обменным взаимодействием [14, 5]. Из наших данных по определению δn_x^m и δn_z^m при 100 К в рамках одноосцилляторной модели можно оценить сдвиг энергии эффективного осциллятора $\delta E_{x,z}^m$ в предположении, что сила эффективного осциллятора не изменится существенно при магнитном упорядочении:

$$\delta n_{x,z}^m = \frac{n_{x,z}^2 - 1}{2n_{x,z}} \left(-\frac{2E_{x,z}^2}{E_{x,z}^2 - E^2} \right) \frac{\delta E_{x,z}^m}{E_{x,z}}, \quad (4)$$

$\delta E_x^m \approx -6.9 \cdot 10^{-2}$ эВ (1,2%) и $\delta E_z^m \approx -7,3 \cdot 10^{-2}$ эВ (1,3%) при $T=100$ К. Поскольку энергия эффективного осциллятора лежит в области переходов с переносом заряда, сдвиг энергии эффективного осциллятора характеризует смещение этих переходов за счет изотропного обмена.

Авторы признательны В.В. Павлову за помощь в обработке результатов, Б.Б. Кричевцову за ознакомление с данными по двупреломлению, А.Ф. van Etteger и А.Ж. Тоонен за техническую помощь. Работа выполнена при поддержке Российского федерального агентства по науке и инновациям, Российского фонда фундаментальных исследований, Программ Президиума и ОФН РАН, Dutch Nanotechnology Network NanoNed, de Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek, INTAS.

1. V. V. Eremenko, N. F. Kharchenko, Yu. G. Litvinenko, and V. M. Naumenko, *Magneto-Optics and Spectroscopy of Antiferromagnets*, Springer-Verlag, 1992.
2. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*, IOP, 1997.
3. *Magneto-Optics*, Eds. S. Sugano and N. Kojima, Springer-Verlag, 2000.
4. Г. А. Смоленский, Р. В. Писарев, И. Г. Синий, УФН **18**, 410 (1975).

5. J. Ferré and G. A. Gehring, Rep. Progr. Phys. **47**, 513 (1984).
6. M. Fiebig, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, J. Opt. Soc. Amer. B **22**(1), 96(2005).
7. *Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures*, Eds. B. Hillebrands et al., I(2002), II(2003), III(2006), Springer-Verlag.
8. A. V. Kimel, A. Kirilyuk, F. Hansteen et al., J. Phys. D: Cond. Matter **19**, 043201 (2007).
9. E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot, Phys. Rev. Lett. **76**, 4250 (1996).
10. C. D. Stanciu, F. Hansteen, A. V. Kimel et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 047601 (2007).
11. Landoldt-Börnstein, *Group III Condensed Matter*, Springer-Verlag, Berlin, 1993, vol. **27h**.
12. R. Wolfe, A. J. Kurtzig, and R. C. LeCraw, J. Appl. Phys. **41**, 1218 (1970).
13. А. М. Калашникова, Р. В. Писарев, Письма в ЖЭТФ **78**, 175 (2003).
14. П. А. Марковин, Р. В. Писарев, ЖЭТФ **77**, 2461 (1979).
15. R. V. Pisarev, B. B. Krichevstov, P. A. Markovin et al., Phys. Rev. B **28**, 2677 (1983).
16. Б. Б. Кричевцов, П. А. Марковин, С. В. Петров, Р. В. Писарев, ЖЭТФ **86**, 2262 (1984).
17. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, Т. И. Васильева, В. Н. Селезнев, ФТТ **14**, 2810 (1972); В. Н. Заблуда, А. В. Малаховский, И. С. Эдельман, ФТТ **27**, 133 (1985).
18. B. Andlauer, O. F. Schirmer, and J. Schneider, Sol. State. Comm. **13**, 1655 (1973).
19. А. М. Калашникова, Р. В. Писарев, Письма в ЖЭТФ **81**, 568 (2005).
20. С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, ЖЭТФ **125**, 150 (2004).
21. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, С. Г. Овчинников и др., ЖЭТФ **99**, 650 (2004).
22. А. В. Лихтенштейн, А. С. Москвин, В. А. Губанов, ФТТ **24**, 3596 (1982).
23. A. V. Postnikov, St. Bartkowski, M. Neumann et al., Phys. Rev. B **50**, 14849 (1994).
24. Частное сообщение В. В. Ждановой (ФТИ РАН).
25. D. P. Belanger, A. R. King, and V. Jaccarino, Phys. Rev. B **29**, 2636 (1984).