

## Линейная и нелинейная оптическая спектроскопия гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$

А. М. Калашникова<sup>1)</sup>, В. В. Павлов, Р. В. Писарев, Л. Н. Безматерных\*, М. Бауер<sup>2)</sup>†, Т. Расинг<sup>2)</sup>□

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

\* Институт физики Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

† Experimental Physics II, Dortmund University, 44227 Dortmund, Germany

□ NSRIM Institute, University of Nijmegen, 6525 ED Nijmegen, Netherlands

Поступила в редакцию 20 июля 2004 г.

Исследованы оптические спектры и генерация второй гармоники в нецентросимметричном магнетике  $GdFe_3(BO_3)_4$ . В области слабого поглощения ( $\alpha \sim 20\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) ниже  $\sim 3\text{ эВ}$  выделены три полосы, которые можно однозначно приписать запрещенным электронным переходам в ионе  $Fe^{3+}$  с основного состояния  ${}^6A_1$  на возбужденные состояния  ${}^4T_1$  ( $\sim 1.4\text{ эВ}$ ),  ${}^4T_2$  ( $\sim 2\text{ эВ}$ ) и  ${}^4A_1$ ,  ${}^4E$  ( $\sim 2.8\text{ эВ}$ ). Интенсивное поглощение начинается в области выше  $3\text{ эВ}$  ( $\alpha \sim 2\text{--}4 \cdot 10^5\text{ см}^{-1}$ ), где выделены две полосы при  $\sim 4.0\text{ эВ}$  и  $4.8\text{ эВ}$ , обусловленные разрешенными электродипольными переходами с переносом заряда. Спектральные особенности генерации второй оптической гармоники в области  $1.2\text{--}3.0\text{ эВ}$  объяснены изменением эффективности генерации второй гармоники за счет изменения фазового рассогласования. Показано, что в области слабого поглощения возможна реализация фазового синхронизма для генерации второй гармоники.

PACS: 42.65.Ky, 71.20.Eh, 78.20.Ci, 78.20.Hp

Вещества и структуры, в которых можно выделить несколько подсистем, характеризуемых различными параметрами порядка, привлекли внимание в шестидесятые годы прошлого столетия и получили название мультиферроиков [1–4]. Такими параметрами могут быть спонтанная намагниченность и вектор антиферромагнетизма в магнетиках, спонтанная электрическая поляризация в сегнетоэлектриках, спонтанная деформация в ферроэластиках и др. В мультиферроиках при выполнении определенных пространственно-временных симметричных условий возможно взаимодействие между подсистемами. Перекрестные взаимодействия в мультиферроиках открывают новые степени свободы для создания приборов, основанных на взаимном контроле магнитных, электрических и деформационных состояний. Первоначальные усилия по созданию конкурентноспособных приборов оказались неудачными из-за малой величины наблюдаемых взаимодействий, однако в самое последнее время появилось несколько сообщений, свидетельствующих о возрождении интереса к мультиферроикам. Были синтезированы материалы и мультифазные гетероструктуры с “гигантскими”

эффектами [5–10], что открывает новые потенциальные возможности для применений мультиферроиков в информационных системах в качестве сенсоров и в устройствах спинтроники.

Редкоземельные бораты железа с общей формулой  $RFe_3(BO_3)_4$ , где R – редкоземельный элемент, характеризуются необычным сочетанием ряда физических свойств и по некоторым из них могут быть отнесены к мультиферроикам. Они кристаллизуются в тригональной структуре типа гунтита (huntite), описываемой нецентросимметричной пространственной группой  $R32$  (No. 155) с тремя формульными единицами в элементарной ячейке,  $Z = 3$  [11]. Следует отметить, что кристаллы со структурой гунтита имеют ту же точечную группу 32, что и кристаллический кварц, но, конечно, радикально отличаются от кварца химическим составом и, следовательно, физическими свойствами. При изменении температуры в редкоземельных ферроборатах наблюдаются структурные и магнитные фазовые переходы, но их характер в большинстве случаев к настоящему времени еще не выяснен [11–14]. Магнитное упорядочение, в принципе, возможно как в подрешетке железа, так и в редкоземельной подрешетке, и эти же подрешетки определяют многие оптические свойства редкоземельных ферроборатов.

<sup>1)</sup> e-mail: kalashnikova@mail.ioffe.ru

<sup>2)</sup> M. Bayer, Th. Rasing.

Трехвалентные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллической структуре  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  занимают  $9d$  позиции октаэдрического типа с локальной симметрией 2, образующие одномерные (1D) геликоидальные цепочки, вытянутые вдоль тригональной оси [11]. Октаэдрические позиции иона  $\text{Fe}^{3+}$  характерны для многих других оксидных соединений железа, например centrosимметричных бората железа  $\text{FeBO}_3$ , редкоземельных ортоферритов  $\text{RFeO}_3$  и феррит-гранатов  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , но существенное отличие кристаллической структуры гунтита от структур этих материалов, и в особенности нецентросимметричность локальных позиций магнитных ионов и самой структуры, должно привести к ряду радикальных отличий между оптическими свойствами редкоземельных боратов железа и ранее изучавшихся оксидов трехвалентного железа. Отметим, что в структуре гунтита, как и в кварце, разрешена генерация второй оптической гармоники в электродипольном приближении [15]. Для точечной группы 32 отличны от нуля компоненты восприимчивости  $\chi_{ijk}(2\omega)$  второй оптической гармоники типа  $yuy = -xyx = -xyx = -yxx$ ,  $xuz = -yuz$ ,  $xzy = -yzy$  [3].

В данной работе мы сообщаем о сравнительном исследовании оптического поглощения, двупреломления и генерации второй оптической гармоники в гадолиниевом ферроборате  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Мы также сообщаем о результатах эллипсометрического исследования этого материала в области 0.6–5.4 эВ, выполненного в геометрии на отражение. Это позволило определить дисперсию основных оптических параметров в широкой области спектра. Совокупность полученных результатов позволяет сделать заключение, что в этом магнитном материале имеется возможность достижения фазового синхронизма для генерации второй гармоники, что, насколько нам известно, ранее не изучалось для других магнитных материалов [16].

Монокристаллы  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  были выращены по технологии, изложенной в работе [13]. Оптические исследования проводились на плоскопараллельных ориентированных пластинках толщиной от 0.1 до 1.0 мм. Оптическое поглощение исследовалось с использованием спектрофотометра Cary 2300 и монохроматора SPEX. Спектры второй оптической гармоники были изучены в геометрии на пропускание при нормальном падении излучения на основной частоте на образец. Использовалась методика, описанная ранее в работе [17]. Эллипсометрическое исследование было проведено с помощью спектроскопического эллипсометра при нескольких углах падения света на образец, что позволило с хорошей точностью опре-

делить обыкновенные и необыкновенные показатели преломления ( $n_o$  и  $n_e$ ), поглощения ( $k_o$  и  $k_e$ ) и двупреломление  $\Delta n = n_o - n_e$ .

Линейные оптические спектры гадолиниевого ферробората и ферробората приведены на рис.1. В основных чертах спектры обоих соединений ка-

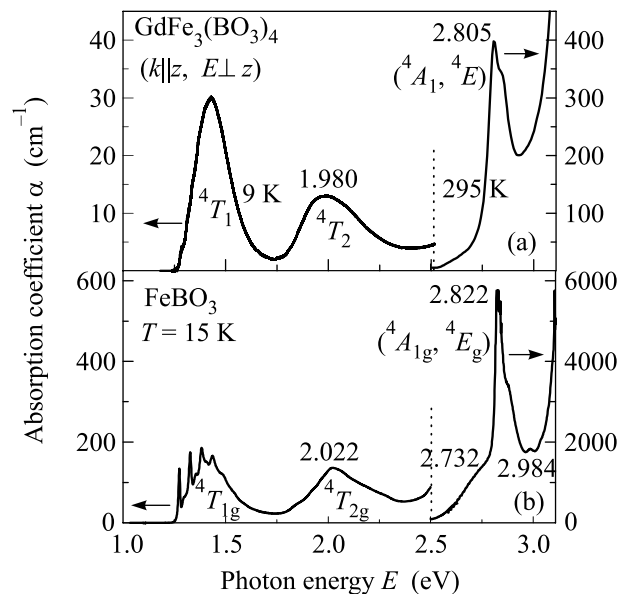


Рис.1. Спектры поглощения в (а) гадолиниевом ферроборате  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T = 9$  К и 295 К и (б) ферроборате  $\text{FeBO}_3$  при  $T = 15$  К

чественно совпадают. Участок спектра ниже 3.0 эВ характеризуется сравнительно небольшим поглощением и был исследован в геометрии на пропускание вдоль оптической оси. Для этого участка наблюдаются три полосы поглощения, соответствующие электронным переходам между состояниями  $(3d)^5$  оболочка иона  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кристаллическом поле, создаваемом ионами кислорода  $\text{O}^{2-}$  [18]. Наблюдаемые переходы с основного состояния  ${}^6A_1$  на возбужденные  ${}^4T_1$ ,  ${}^4T_2$  и вырожденное состояние  $({}^4A_1, {}^4E)$  запрещены правилами отбора для переходов с изменением спина и поэтому интенсивность соответствующих полос сравнительно невелика. Более того, интенсивность этих переходов в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  оказывается существенно меньше, чем в  $\text{FeBO}_3$  и других оксидах трехвалентного железа. На рис.2 показан спектр поглощения в области первого перехода  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  для гадолиниевого ферробората и  $\text{FeBO}_3$ . В обоих материалах ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  находится в октаэдрическом окружении из шести ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$ , которые создают кристаллическое поле и вызывают расщепление вырожденных состояний свободного иона. В данном случае это

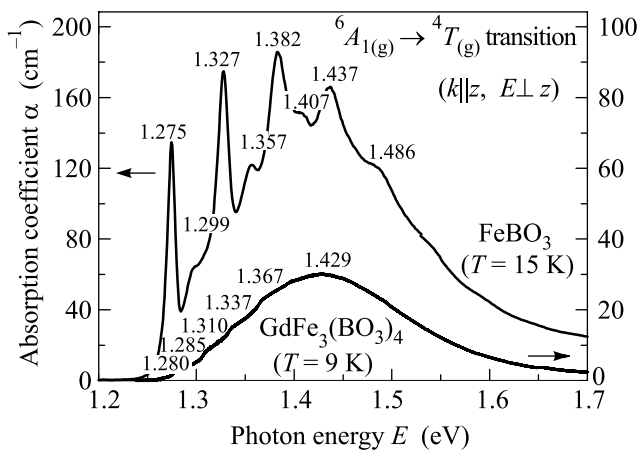


Рис.2. Спектр поглощения на переходе  ${}^6A_{1g}({}^6A_{1g}) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4T_{1g})$  для  $GdFe_3(BO_3)_4$  и  $FeBO_3$

состояния  ${}^4G$  [18]. Длины связей Fe–O в обоих соединениях близки и составляют 2.028 Å в  $FeBO_3$  [19] и 2.026(2) Å, 2.044(2) Å и 1.950(2) Å (средняя длина 2.007 Å) в  $GdFe_3(BO_3)_4$  [11]. Значения параметра кубического кристаллического поля  $10Dq$  также близки, что находит подтверждение в совпадении положения полос поглощения в обоих соединениях с точностью 1–2%. Удивительными представляются два наблюдения: (i) отсутствие тонкой структуры в области первого перехода в гадолиниевом ферроборате. Мы не видим пока адекватного объяснения этого неожиданного результата; (ii) существенное уменьшение интенсивности полос в гадолиниевом ферроборате, примерно в 6 раз для первого перехода, в 10 раз для второго и в 15 раз для третьего, хотя в этом ферроборате в отличие от  $FeBO_3$  ион  $Fe^{3+}$  находится в нецентросимметричном окружении. Различие в интенсивностях нарастает по мере приближения к краю фундаментального поглощения, определяемого разрешенными переходами. Еще более наглядным является сравнение ферроборатов с ортоферритами  $RFeO_3$ , в которых длины связей Fe–O изменяются в пределах от 2.006 Å до 2.014 Å [20]. По нашим данным первый переход в ортоферритах имеет в максимуме коэффициент поглощения около  $\alpha \simeq 400 \text{ cm}^{-1}$ .

Участок спектра выше 3.0 эВ, как это видно из рис.3б, характеризуется более интенсивным поглощением, и его следует связать с разрешенными электродипольными переходами. В оксидах переходных 3d металлов это переходы с переносом заряда [21]. В кластерной модели это перенос электрона с иона кислорода на ион железа, а в зонной модели это электронный переход из валентной зоны, образованной в основном 2p орбиталями кислорода, в зону проводимости,

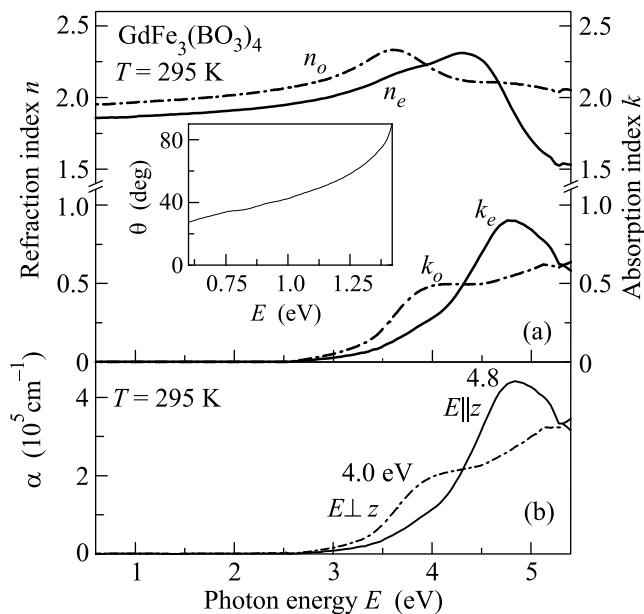


Рис.3. (а) Дисперсия обыкновенных (штрих-пунктирная линия) и необыкновенных (сплошная линия) показателей преломления и поглощения для  $GdFe_3(BO_3)_4$  при  $T = 295 \text{ K}$ . На вставке: зависимость угла фазового синхронизма  $\theta$  от энергии накачки. (б) Спектры поглощения для света, распространяющегося вдоль (штрих-пунктирная линия) и перпендикулярно (сплошная линия) оптической оси

образованную преимущественно 3d орбиталями. Как видно из рис.3а, наблюдаемые переходы поляризованы, что является причиной кристаллографического двупреломления  $\Delta n = n_o - n_e$  и линейного дихроизма  $\Delta k = k_o - k_e$ . В области относительной прозрачности  $\Delta k \simeq 0$  и  $\Delta n \simeq 0.1$ , то есть двупреломление достаточно велико и кристалл является отрицательным. Для сравнения можно указать, что в кристаллическом кварце двупреломление в видимой области спектра имеет противоположный знак и величины порядка  $\Delta n \sim 0.06 \div 0.07$  [22], то есть несколько меньше, чем в гадолиниевом ферроборате.

В области интенсивного поглощения выделяются два перехода, около 4.0 эВ и 4.8 эВ. Сравним эти результаты со спектрами других оксидов железа. В борате железа  $FeBO_3$  интенсивные переходы находятся в диапазоне 3.38–3.75 эВ [23], а в ортоферритах, по нашим данным, при еще более низкой энергии 3.16 эВ, 3.9 эВ и 4.4 эВ. Это смещение разрешенных электродипольных переходов в сторону меньших энергий качественно объясняет рост интенсивности запрещенных d–d переходов при движении от гадолиниевого ферробората к  $FeBO_3$  и ортоферритах, поскольку запрещенные переходы заимствуют интенсивность от разрешенных переходов, и чем меньше

расстояние между ними, тем больше степень заимствования. Таким образом, несмотря на то, что длины связей Fe–O в разных материалах практически одинаковы и, соответственно, локальные кристаллические поля близки, их оптические свойства могут сильно отличаться. Существенное различие спектров ферроборатов и ортоферритов проявляется уже в том, что первые прозрачны на толщинах в несколько сот микрометров в зеленой области спектра около 2.4 эВ (см. рис.1), а вторые прозрачны лишь на толщинах порядка ста микрометров в красной области спектра около 2.0 эВ [24]. И в том и в другом случае спектры поглощения обязаны своим происхождением внутренним переходам в 3d оболочке в ионе Fe<sup>3+</sup> в области ниже ~ 3.0 эВ и переходам с переносом заряда выше ~ 3.0 эВ. По нашему мнению, основной причиной сильного различия оптических спектров является различие кристаллических структур. В ортоферритах связи Fe–O–Fe образуют трехмерную сетку, а в гадолиниевом ферроборате эта связь фактически одномерна и реализуется лишь вдоль октаэдрических цепочек, вытянутых вдоль тригональной оси, в то время как связь между цепочками фактически отсутствует [11].

Известно, что подавляющее большинство магнитных материалов является центросимметричными средами, и генерация второй оптической гармоники в электродипольном приближении в них запрещена. Тем не менее, вторая оптическая гармоника наблюдается в магнитных материалах с различными центросимметричными и нецентросимметричными структурами за счет нарушения центра инверсии при магнитном упорядочении или при включении в трехфотонный процесс генерации гармоники магнитодипольных переходов [16]. Ферробораты кристаллизуются в нецентросимметричной структуре R32 и, следовательно, генерация гармоники в них разрешена в электродипольном приближении. Исследование ГВГ было проведено в геометрии на пропускание при распространении света вдоль оптической оси  $\mathbf{k} \parallel z$  в образце толщиной  $t = 100$  мкм. Интенсивность сигнала второй гармоники  $I_{2\omega}$ , нормированная на квадрат интенсивности сигнала на основной частоте  $I_{\omega}^2$  приведена на рис.4. Вставка на рис.4 показывает азимутальную зависимость интенсивности гармоники  $I_{2\omega} \sim (\chi_{xxx} \cos 3\varphi)^2$ , где  $\varphi$  есть угол между кристаллическими осями в базисной плоскости тригонального кристалла и вектором поляризации световой волны на основной частоте. Результаты получены в области относительно слабого поглощения. Сигнал гармоники резко уменьшается при увеличении поглощения до значения  $\alpha \simeq 400 \text{ см}^{-1}$  на переходе

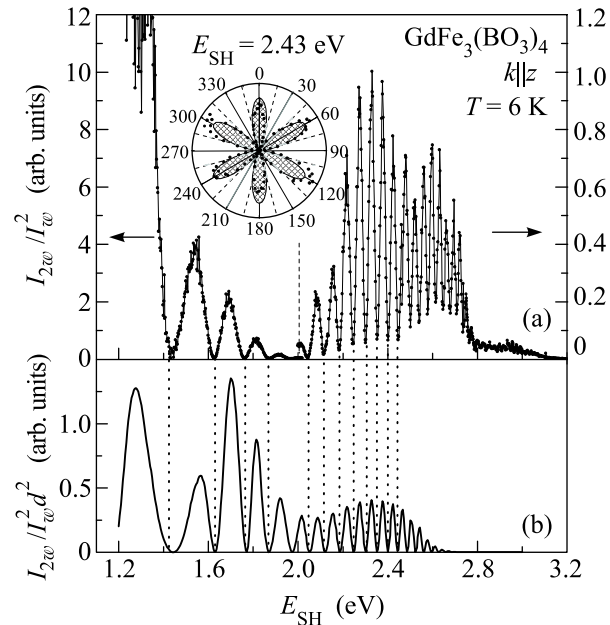


Рис.4. (а) Спектральная зависимость генерации второй гармоники в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T = 6$  К. На вставке: азимутальная зависимость сигнала второй гармоники для энергии  $E_{SH} = 2.43$  эВ. (б) Расчет спектральной зависимости интенсивности второй гармоники по формуле (1)

${}^6A_1 \rightarrow ({}^4A_1, {}^4E)$  (см. рис.1) и исчезает при дальнейшем росте поглощения в области выше ~ 3.0 эВ.

Уменьшение сигнала второй гармоники при приближении к области поглощения также объясняется изменением длины когерентности, величина которой в области прозрачности преимущественно определяется дисперсией показателя преломления и плавно уменьшается в пределах ~ 15–0.9 мкм в области 0.6–1.6 эВ (1.2–3.2 эВ для второй гармоники).

Наблюдаемую осцилляционную спектральную зависимость интенсивности второй гармоники можно объяснить на основе того же механизма, что и мейкеровские биения, наблюдаемые при изменении угла падения излучения на основной частоте на кристалл [25, 26]. В данном случае фактором, вызывающим осцилляции, является изменение эффективности генерации второй гармоники не за счет изменения эффективной длины пути света в кристалле, а за счет изменения фазовой расстройки  $\Delta\kappa = 2\kappa_{\omega} - \kappa_{2\omega}$  при изменении основной частоты, где  $\kappa = n_{\omega}\omega/c$  – волновое число на соответствующей частоте. В этом случае зависимость интенсивности генерации второй гармоники от частоты света описывается формулой [15]

$$I_{2\omega} \sim \frac{d^2 I_{\omega}^2 (2\omega)^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega}} L^2 \frac{\sin^2(\Delta\kappa L/2)}{(\Delta\kappa L/2)^2}, \quad (1)$$

где  $d_{ijk} = \frac{1}{2}\chi_{ijk}^{(2\omega)}$ ,  $L$  – толщина кристалла. Результаты расчета величины  $I_{2\omega}/I_{\omega}^2 d^2$  по формуле (1) приведены на рис.4б. При расчете также учтено поглощение сигнала второй гармоники. Из рисунка видно хорошее совпадение периодичности экспериментального и рассчитанного спектров.

Как видно из рис.3а, кристаллы  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  характеризуются большой величиной двупреломления,  $\Delta n \simeq 0.1$ , и это позволяет реализовать в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  фазовый синхронизм I-го типа (*ooe*) для эффективной генерации второй оптической гармоники. На вставке рис.3 приведена зависимость угла фазового синхронизма I-го типа от энергии накачки. В частности, для энергии накачки 1.17эВ (YAG:Nd-лазер) угол фазового синхронизма составляет величину  $\theta \simeq 52^\circ$ . По нашему мнению, это заключение о возможности фазового синхронизма в магнитном материале позволяет расширить исследования взаимодействий между магнитными и нелинейными оптическими свойствами.

Авторы выражают признательность Х.-Ю.Веберу (H.-J. Weber) и О.Шопсу (O. Schöps) за помощь в измерениях спектров поглощения. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, Deutsche Forschungsgemeinschaft и Европейской программой “Dynamics”.

1. *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*, Eds. A. J. Freeman and H. Schmid, Gordon and Breach, London, 1975.
2. Г. А. Смоленский и И. Е. Чупис, УФН **137**, 415 (1982).
3. R. R. Birss, *Symmetry and Magnetism*, North-Holland, Amsterdam, 2000.
4. H. Schmid, *Magnetoelectric Effects in Insulating Magnetic Materials*. Reprinted from *Introduction to Complex Mediums for Optics and Electromagnetics*, Eds. W. S. Weiglöcher and A. Lakhtakia, SPIE Press, Bellingham, WA, USA, 2003.
5. M. Fiebig, C. Degenhardt, and R. V. Pisarev, Phys. Rev. Lett. **88**, 027203 (2002).

6. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al., Nature **429**, 392 (2004).
7. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng et al., Science **299**, 1719 (2003).
8. Th. Lottermoser, Th. Lonkai, U. Amman et al., Nature (in press, 29 July 2004).
9. G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, and R. Hayes, Phys. Rev. **B65**, 134402 (2002).
10. C. W. Nan, L. Lin, N. Cai et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 3831 (2002).
11. J. A. Campá, C. Cascales, E. Guitiérrez-Puebla et al., Chem. Mater. **9**, 237 (1997).
12. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito et al., J. Sol. St. Chem. **172**, 438 (2003).
13. A. D. Balaev, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudin et al., J. Magn. Mater. **258-259**, 532 (2003).
14. R. Z. Levitin, E. A. Popova, R. M. Chtsherbov et al., Письма в ЖЭТФ **79**, 531 (2004).
15. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 1992.
16. M. Fiebig, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, J. Opt. Soc. Amer. **B**, to be published (January 2005).
17. M. Fiebig, D. Fröhlich, St. Leute, and R. V. Pisarev, Appl. Phys. **B66**, 265 (1998).
18. A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Second edition, Elsevier, Amsterdam, 1984.
19. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Landolt-Börnstein, Group III, Vol. 27h, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
20. M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Derneir, Acta Cryst. **B26**, 2008 (1970).
21. А. И. Лихтинштейн, А. С. Москвин, В. А. Губанов, ФТТ **24**, 3596 (1982).
22. *Handbook on Physical Constants*, Eds. I. V. Grigoriev and E. Z. Meilikhov, CRC Press, Boca Raton, 1997.
23. A. V. Malakhovskii and I. S. Edelman, Phys. Status Solidi (b) **74**, K145 (1976).
24. F. J. Kahn, P. S. Pershan, and J. P. Remeika, Phys. Rev. **186**, 891 (1969).
25. P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, Phys. Rev. Lett. **8**, 21 (1962).
26. J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, J. Appl. Phys. **41**, 1667 (1970).