

# Электронная структура гексагональных редкоземельных манганитов $\text{RMnO}_3$

А. М. Калашникова, Р. В. Писарев<sup>1)</sup>

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

Поступила в редакцию 30 июня 2003 г.

Исследованы оптические спектры монокристаллов гексагональных редкоземельных манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $R=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}$ ) в диапазоне от 0.7 до 5.4 эВ. Установлено, что спектры существенно отличаются от спектров орторомбических манганитов как по положению особенностей в спектрах, так и по их поляризационной анизотропии. Показано, что край оптического поглощения определяется необычно сильным ( $k \simeq 1$ ) и узким электродипольным переходом с центром около 1.6 эВ при поляризации света в базисной плоскости кристалла. Этот переход можно уверенно трактовать как перенос заряда с кислорода на марганец. Экспериментальные результаты во многих моментах существенно отличаются от недавно опубликованных первопринципных расчетов электронной структуры  $\text{YMnO}_3$  и, следовательно, могут служить надежной базой для дальнейшего улучшения расчетных методов.

PACS: 71.20.-b, 78.20.Ci, 78.66.Nk

Уже в течение нескольких десятилетий характер электронных состояний и природа фундаментального края поглощения в сильно коррелированных соединениях переходных металлов  $3d$ -группы являются предметом интенсивных исследований. Несмотря на это, многие принципиальные вопросы данного направления остаются открытыми, а в ряде случаев экспериментальные исследования приводят к неоднозначным результатам и часто подвержены противоречивым толкованиям. В первую очередь это связано с сильными электронными корреляциями и тесной связью между спиновыми, зарядовыми и орбитальными степенями свободы соединений  $3d$ -металлов, что затрудняет построение строгих теоретических моделей, а один и тот же экспериментальный результат можно объяснить в рамках разных моделей. Наиболее яркими проявлениями сильных корреляций являются высокотемпературная проводимость в оксидных соединениях меди [1] и колоссальное магнитосопротивление и ряд других явлений в орторомбических манганитах со структурой перовскита [2]. Ни первое, ни второе явления пока не получили строгого однозначного объяснения, и исследования в этих направлениях активно продолжаются.

В настоящей работе мы сообщаем об исследованиях оптических свойств гексагональных диэлектрических манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $R=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}$ ), которые по ряду свойств можно рассматривать как некий антипод орторомбическим манганитам. С точки зрения химического состава нелегированные гекса-

гональные и орторомбические манганиты аналогичны. Однако различия в кристаллических структурах и в симметрии локального окружения магнитных ионов марганца и редкой земли приводят к радикальным различиям между физическими свойствами этих двух групп материалов. Используя метод эллипсометрии в спектральном диапазоне 0.7–5.4 эВ, мы установили, что электронные структуры гексагональных и ромбических манганитов существенно отличаются друг от друга. Мы покажем, что опубликованные недавно двумя группами [3, 4] результаты первопринципных расчетов электронной структуры  $\text{YMnO}_3$  во многих моментах существенно отличаются от наших экспериментальных результатов.

Гексагональные манганиты  $\text{RMnO}_3$  ( $R=\text{Sc}, \text{Y}, \text{In}, \text{Er} \dots \text{Lu}$ ) образуют группу соединений с необычным сочетанием электрических, магнитных и оптических свойств. Результаты более ранних исследований этих материалов можно найти в справочной литературе [5], а в самые последние годы появилось много новых публикаций, см., например, [6] и приведенные там ссылки. Гексагональные манганиты при комнатной температуре кристаллизуются в нецентросимметричной точечной группе  $6mm$  и являются сегнетоэлектриками, в то время как орторомбические манганиты со структурой перовскита имеют симметрию  $mmm$ , то есть являются центросимметричными. Можно ожидать, что электронные структуры этих двух групп должны существенно отличаться, так как в гексагональных манганитах ионы  $\text{Mn}^{3+}$  находятся в бипирамидальном окружении из пяти ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$ , а в орторомбических ман-

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

ганитах – в искаженном октаэдрическом окружении из шести ионов  $O^{2-}$ . В частности, различие в локальной симметрии ионов  $Mn^{3+}$  приводит к тому, что в орторомбических манганитах проявляется эффект Яна–Теллера, а в гексагональных этот эффект отсутствует.

В литературе имеются лишь отрывочные сообщения об исследовании оптических свойств гексагональных манганитов. В работе [7] был исследован спектр оптического поглощения тонких поликристаллических пленок  $Y Mn O_3$  гексагональной и орторомбической модификаций и сделано заключение, что край фундаментального поглощения обоих материалов находится около  $4.2 \div 4.3$  эВ. Спектры люминесценции гексагонального монокристалла  $Y Mn O_3$  и неполяризованного оптического поглощения раствора порошков  $Y Mn O_3$  и  $KBr$  были недавно опубликованы в [8]. Результаты исследований генерации второй гармоники в гексагональных манганитах в области локальных  $3d$ -переходов были опубликованы в нескольких работах [9, 10]. Нелинейный оптический отклик третьего порядка в диапазоне энергий  $1.45 \div 1.62$  эВ был исследован в [11].

Измерения эллипсометрических параметров  $\psi$  и  $\Delta$  были проведены при температуре  $T=295$  К в спектральном диапазоне  $0.7 \div 5.4$  эВ. Оптические параметры материалов мы рассчитывали, используя соотношение [12]:

$$\epsilon^{ps} = \sin^2 \theta \left[ 1 + \tan^2 \theta \left( \frac{1 - r_{pp}/r_{ss}}{1 + r_{pp}/r_{ss}} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где  $\epsilon^{ps}$  – псевдодиелектрическая функция и  $r_{pp}/r_{ss} = \tan \psi e^{i\Delta}$ .

Образцы  $ScMnO_3$  и  $ErMnO_3$  представляли собой полированные плоскопараллельные пластинки с нормалью вдоль гексагональной оптической оси  $[0001]$ . В этом случае псевдодиелектрическая функция  $\epsilon^{ps}$  определяет элемент тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon^{xx} = \epsilon^{yy}$  вдоль направления пересечения плоскости падения и поверхности образца [13]. Измерения были проведены при трех углах падения  $\theta = 65^\circ, 70^\circ, 75^\circ$  и расчеты дали совпадающие результаты. Образец  $Y Mn O_3$  представлял собой пластинку с нормалью вдоль оси  $y$ , то есть с оптической осью в плоскости пластинки  $[0001]$ . В этом случае исследования проводились при двух ориентациях образца с оптической осью, параллельной и перпендикулярной плоскости падения. Эти исследования позволили с помощью эллипсометрических соотношений и итерационного метода, предложенного для анизотропных кристаллов в [14], рассчитать значения  $\epsilon^{xx}$  и  $\epsilon^{zz}$ . Точ-

ность измерений в основном ограничивалась небольшими размерами образцов, составлявшими величину около  $2 \div 4$  мм<sup>2</sup>.

Спектры действительной,  $\epsilon_1^{xx}$ , и мнимой,  $\epsilon_2^{xx}$ , компонент тензора диэлектрической проницаемости для манганитов скандия и эрбия представлены на рис.1. Ниже  $1.2 \div 1.3$  эВ поглощение спадает до нуля, что на-

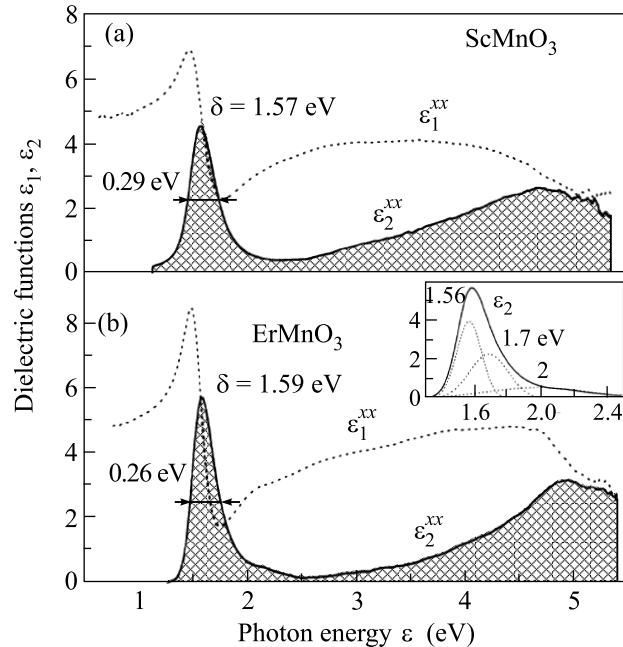


Рис. 1. Спектральные зависимости действительной и мнимой частей (пунктирная и сплошная линии, соответственно) диэлектрической функции  $\epsilon^{xx}$  (а) для  $ScMnO_3$  и (б) для  $ErMnO_3$ . На вставке – результат разложения пика поглощения в области  $1.6$  эВ (сплошная линия) с использованием функций Гаусса (пунктирные линии) для  $ErMnO_3$

ходится в согласии с прямыми измерениями на пропускание спектра поглощения. Наиболее яркой особенностью спектров является необычно интенсивный и узкий пик поглощения в области  $1.57 \div 1.59$  эВ. Этот пик проявляет асимметрию, и разложение его на составляющие с использованием функций Гаусса говорит о наличии по крайней мере двух компонент, как показано на вставке на рис.1. Аналогичная процедура разложения с использованием функций Лоренца дает существенно худшее описание спектров. В области выше  $2.2 \div 2.4$  эВ поглощение возрастает с увеличением энергии фотонов, и широкий пик поглощения наблюдается в области энергий  $4.6 \div 4.8$  эВ.

Спектральные зависимости  $\epsilon_{1,2}^{xx}$  и  $\epsilon_{1,2}^{zz}$  для кристалла  $Y Mn O_3$  приведены на рис.2. Спектры  $\epsilon_1^{xx}$  и  $\epsilon_2^{xx}$  подобны аналогичным спектрам в  $ScMnO_3$  и  $ErMnO_3$ . Совпадение спектров говорит о надежности получен-

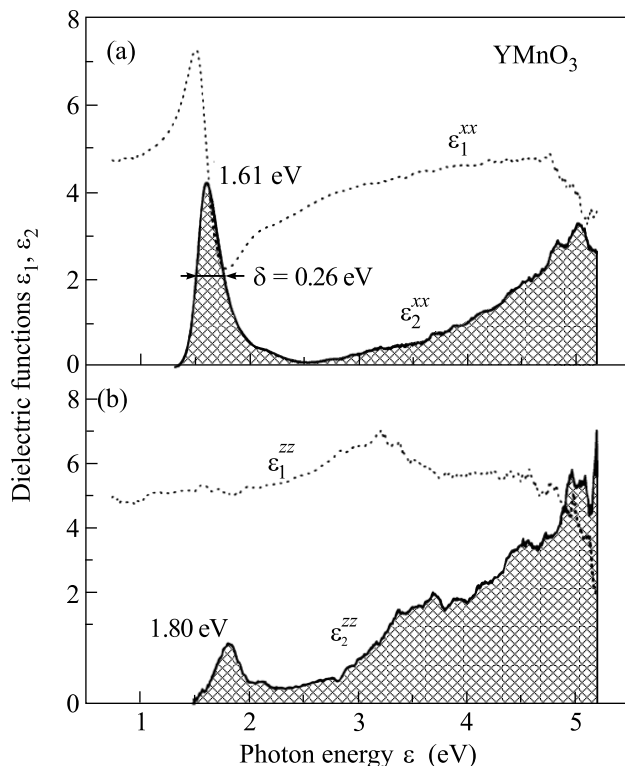


Рис.2. Спектральные зависимости действительной и мнимой частей (пунктирная и сплошная линии, соответственно) диэлектрических функций (а)  $\epsilon^{xx}$  и (б)  $\epsilon^{zz}$  для  $\text{YMnO}_3$

ных результатов, поскольку в случае  $\text{YMnO}_3$ , с одной стороны, и  $\text{ScMnO}_3$  и  $\text{ErMnO}_3$ , с другой, в эллипсометрических измерениях использовались различные кристаллографические плоскости, а при расчетах использовались разные аналитические соотношения для диэлектрических функций. Спектры  $\epsilon_{1,2}^{xx}$  и  $\epsilon_{1,2}^{zz}$  в  $\text{YMnO}_3$  сильно отличаются друг от друга, то есть кристалл характеризуется сильной оптической анизотропией во всей исследованной области. Особо следует отметить изменение спектра в области узкой полосы поглощения около 1.6 эВ, а также появление в спектре  $\epsilon_{2}^{zz}$  широкой полосы поглощения около 3.5 эВ. На рис.3 приведены спектральные зависимости линейного двупреломления  $\Delta n = n_x - n_z$  и линейного дихроизма  $\Delta k = k_x - k_z$ , характеризующие оптическую анизотропию  $\text{YMnO}_3$ .

Проведем сопоставление полученных результатов по диэлектрическим функциям гексагональных манганитов с имеющимися экспериментальными данными. Наши результаты показывают, что в видимой области спектра (1.8÷3.4 эВ) манганиты характеризуются высокими значениями коэффициента поглощения и фактически являются непрозрачными. В максимуме полосы 1.6 эВ  $\alpha = 1.6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{ScMnO}_3$

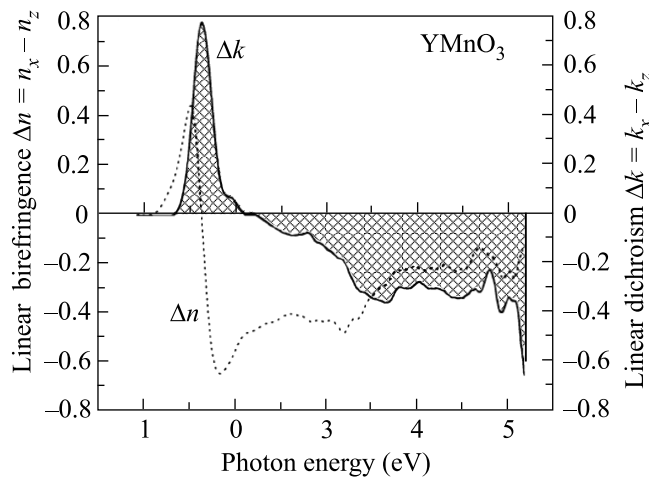


Рис.3. Спектральные зависимости линейной дисперсии (пунктирная линия) и линейного дихроизма (сплошная линия) для  $\text{YMnO}_3$

и  $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{ErMnO}_3$ . В одной из первых работ по гексагональным манганитам [15] было проведено наблюдение тонких монокристаллических пластинок  $\text{LuMnO}_3$  в поляризационном микроскопе. Толщина пластинок в этой работе не указана, но на основании наших данных мы полагаем, что пластинки имели толщину в несколько микрон. Это исследование показало, что  $\text{LuMnO}_3$  обладает сильным линейным дихроизмом в видимой области спектра. В частности, пластинки имели темно-красный цвет при поляризации света вдоль оптической оси и светло-зеленый цвет при поляризации перпендикулярно оптической оси. Это качественное наблюдение находится в согласии со спектральной зависимостью линейного дихроизма (рис. 3), которая показывает смену знака дихроизма между красной и зеленой областями спектра.

Наши результаты показывают существенное количественное и даже качественное расхождение со спектром поглощения тонкой поликристаллической пленки  $\text{YMnO}_3$  [7]. Мы считаем, что эти расхождения связаны с ненадежностью измерения поглощения на тонких поликристаллических пленках в широком спектральном интервале, когда как само качество материала, так и трудности адекватного учета факторов отражения, рассеяния и интерференции света могут привести к сильному расхождению между истинным и измеряемым спектрами. Как дополнительный аргумент укажем, что в работе [7] наиболее интенсивная полоса поглощения при 1.6 эВ осталась практически незамеченной, а также не было обнаружено существенных различий между пленками  $\text{YMnO}_3$  с гексагональной и орторомбической струк-

турами. Приведенная в работе [8] кривая поглощения раствора порошков  $\text{YMnO}_3$  и  $\text{KBr}$  также весьма далека от наших результатов.

Недавно были опубликованы результаты первопринципных расчетов электронной структуры гексагональной модификации  $\text{YMnO}_3$  [3, 4]. В работе [3] было использовано приближение  $\text{LSDA}+\text{U}$  и было установлено, что  $\text{YMnO}_3$  должен быть полупроводником с шириной запрещенной зоны около 1.5 эВ. Порог зоны проводимости определяется в основном  $2p$ -состояниями ионов кислорода в базисной плоскости, а нижняя незаполненная зона образована  $(3z^2-r^2)$ -состояниями ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Эти расчеты показывают, что в электронном спектре  $\text{YMnO}_3$  должна быть более высокая незаполненная зона с нижним краем около 4.3 эВ, то есть имеется вторая запрещенная зона между двумя подзонами марганца. Это заключение качественно согласуется с нашими результатами и узкую полосу поглощения около 1.6 эВ можно отнести к переходам с переносом заряда от планарных ионов кислорода к марганцу с образованием дырки в валентной зоне и заполнением свободной  $(3z^2-r^2)$ -орбитали электроном. Необычную узость полосы можно связать с поляронными эффектами [16], приводящими к сужению зон для поляронов малого радиуса. Другой первопринципный подход на основе модели  $\text{LDA}+\text{U}$  был использован в работе [4]. Результаты расчетов двух групп [3, 4] заметно отличаются, хотя некоторые детали спектров электронной плотности состояний качественно совпадают. В частности, в работе [4] ширина запрещенной зоны в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна была определена как 0.48 эВ, что существенно меньше, чем в работе [3]. Мы видим, что результаты работ [3, 4] лишь качественно можно сопоставить с экспериментальными данными, но тем не менее они позволяют сделать вывод, что наблюдаемая нами сильная полоса поглощения около 1.6 эВ может быть отнесена к переходу с переносом заряда от кислорода к марганцу.

В работе [4] были рассчитаны спектры диэлектрических функций  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , и в этом случае мы также можем говорить лишь о некотором качественном согласии расчетных и экспериментальных результатов. Расчеты показывают, что край оптического поглощения для  $\epsilon_2^{xx}$  расположен около 0.5 эВ, а для  $\epsilon_1^{zz}$  – при 1.6 эВ, то есть наблюдается очень сильная анизотропия оптической восприимчивости. Представленные на рис. 2 результаты действительно свидетельствуют о сильной анизотропии оптической восприимчивости  $\text{YMnO}_3$ , однако численные значения  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  и их спектральные зависимости сильно отличаются от результатов расчетов. В области полосы 1.6 эВ пре-

обладает восприимчивость  $\epsilon_2^{xx}$ , но выше 2.4 эВ (см. рис. 3) более сильным становится вклад  $\epsilon_2^{zz}$  с широкой полосой около 3.5 эВ.

Остановимся еще на одной интересной особенности электронной структуры гексагональных манганитов, которая вытекает из сопоставления результатов по спектрам  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  и исследований генерации второй оптической гармоники [9, 10]. Спектры  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  на рис. 1 и 2 несомненно определяются интенсивными электрическими дипольными переходами между валентной зоной кислорода и подзонами марганца. В спектрах второй гармоники наблюдаются хорошо выраженные особенности в области энергий 1.4÷1.8 эВ и 2.4÷2.8 эВ. Эти особенности по своим правилам отбора хорошо объясняются в рамках модели локальных переходов между  $3d$ -состояниями ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в кристаллическом поле пяти ионов кислорода, формирующего ближайшее окружение ионов марганца [10, 17]. Переходы между  $3d$ -состояниями запрещены в электродипольном приближении, и их интенсивность в оксидах  $3d$ -переходных металлов на два-три порядка слабее, чем интенсивность разрешенных электродипольных переходов [18]. В спектрах  $\epsilon_2$  нет никакой выраженной особенности в области 2.4÷2.8 эВ, где наблюдаются особенности спектров второй гармоники, что легко понять, учитывая различия на 2÷3 порядка в интенсивностях разрешенных и запрещенных переходов.

Таким образом, в результате оптического исследования трех гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$  мы получили зависимости диэлектрических функций  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  в спектральном интервале от 0.7 до 5.4 эВ. О надежности полученных результатов свидетельствует близкое сходство спектров  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  в кристаллах разных составов, полная идентичность спектров, рассчитанных из измерений при различных углах падения, и сходство спектров  $\epsilon^{xx}$  в  $\text{ScMnO}_3$  и  $\text{ErMnO}_3$  со спектрами  $\epsilon^{xx}$  в  $\text{YMnO}_3$ . Последние были получены на образцах другой ориентации и при использовании другой процедуры расчета спектров на основе эллипсометрических значений  $\Delta$  и  $\psi$ . Все это свидетельствует о том, что литературные данные по поглощению в тонких пленках  $\text{YMnO}_3$  [7] и в растворах порошка  $\text{YMnO}_3$  в  $\text{KBr}$  [8] не позволяют сделать правильных заключений об электронной структуре гексагональных манганитов. Важным результатом нашей работы является обнаружение интенсивной электродипольной полосы поглощения с центром около 1.6 эВ, которую можно интерпретировать как возникающую в результате переноса заряда из кислородной зоны в нижнюю подзону марганца. Верхняя подзона марганца расположена при более высокой энергии с цент-

ром около  $4.6 \div 4.8$  эВ. Таким образом, характер электронной структуры гексагональных манганитов существенно отличается от структуры орторомбических манганитов, где переходы с переносом заряда начинаются в области около 4 эВ [19]. Следует также отметить, что наши результаты во многих важных моментах существенно отличаются от расчетов двух теоретических групп [3, 4].

Авторы благодарят К. Кона (K. Kohn) за предоставление для исследований некоторых образцов и Т. Разинга (Th. Rasing) за возможность проведения эллипсометрических измерений. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Европейской программы "Dynamics".

1. M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, and Y. Endoh, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 897 (1998).
2. Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
3. J. E. Medvedeva, V. I. Anisimov, M. A. Korotin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 4947 (2000).
4. M. Qian, J. Dong, and D. Y. Xing, *Phys. Rev.* **B63**, 155101 (2001).
5. *Numerical data and functional relationships*, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 16a, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
6. A. V. Goltsev et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 177204 (2003); T. Katsufuji et al., *Phys. Rev.* **B66**, 134434 (2002); M. Fiebig et al., *Nature* **419**, 818 (2002); N. A. Hill et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **242**, 976 (2002); H. Sugie et al., *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 1558 (2002); B. B. van Aken et al., *Phys. Rev.* **B63**, 125127 (2001); D. Tomuta et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 4543 (2001).
7. Woo-Chul Yi, Sook-II Kwun, and Jong-Gul Yoon, *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 2706 (2000).
8. J. Takahashi, K. Kohn, and E. Hanamura, *J. Luminescence* **100**, 141 (2002).
9. M. Fiebig, D. Fröhlich, K. Kohn et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5620 (2000).
10. C. Degenhardt, M. Fiebig, D. Fröhlich et al., *Appl. Phys.* **B73**, 139 (2001).
11. A. V. Kimel, R. V. Pisarev, F. Bentivegna, and Th. Rasing, *Phys. Rev.* **B64**, 201103 (2001).
12. Р. Аззам, Н. Башара, *Эллипсометрия и поляризованный свет*, М.: Мир, 1981. (R. V. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1977).
13. D. E. Aspnes, *JOSA* **70**, 1275 (1980).
14. А. Г. Пахомов, В. А. Яковлев, А. Ф. Константинова, *ЖТФ* **51**, 1013 (1981).
15. H. L. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaut, and E. F. Forrat, *Acta Cryst.* **16**, 957 (1963).
16. *Полярны*, под ред. Ю. А. Фирсова, М.: Наука, 1975.
17. T. Iizuka-Sakano, E. Hanamura, and Y. Tanabe, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3031 (2001).
18. A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy* (Second edition), Elsevier, Amsterdam, 1984.
19. A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Murokawa et al., *Phys. Rev.* **B53**, 1161 (1996).