

Оптическое и магнитооптическое исследования мультиферроика GaFeO_3 с высокой температурой Кюри

А. М. Калашникова¹⁾, Р. В. Писарев, Л. Н. Безматерных*, В. Л. Темеров*, А. Кирилюк^{2)†}, Т. Разинг^{2)†}

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

* Институт физики Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

† ИММ, Radboud University of Nijmegen, 6525 ED Nijmegen, The Netherlands

Поступила в редакцию 21 марта 2005 г.

Монокристаллы нецентросимметричного ромбического пироэлектрика-ферримагнетика $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с температурой Кюри в диапазоне 260–345 К выращены раствор-расплавным методом. Установлено, что электрические свойства монокристаллов изменяются в широких пределах от 10^5 до 10^{13} Ом·см в зависимости от наличия примесей оксидов переходных металлов. Методом спектроскопической эллисометрии определены дисперсионные зависимости всех трех главных диэлектрических функций ромбического GaFeO_3 в диапазоне 0.7–5.4 эВ. Проведено сопоставление спектров диэлектрических функций ромбических и тригональных кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Исследованы эффект Фарадея и генерация второй гармоники и определен закон перехода в парамагнитное состояние. Проведен анализ кристаллографического и магнитного вкладов в генерацию второй гармоники.

PACS: 42.65.Ky, 75.50.Gg, 78.20.–e

Материалы и мультифазные гетероструктуры, характеризующиеся несколькими сосуществующими параметрами порядка называются мультиферроиками [1] и известны с шестидесятых годов прошлого столетия [2, 3]. В них наблюдаются такие яркие физические явления как магнитоэлектрический и пьезомагнитный эффекты, но усилия по созданию на их основе приборов оказались неудачными из-за малой величины перекрестных восприимчивостей между различными параметрами порядка. Однако в последнее время появился ряд сообщений о “гигантских” перекрестных восприимчивостях в мультиферроиках [2–5], что открывает реальные возможности их практического использования в магнито- и оптоэлектронике. В настоящее время развитие исследований мультиферроиков базируется, с одной стороны, на более развитой технологической базе и, с другой стороны, на возможностях теоретического и первопринципного прогнозирования материалов и структур с заданными физическими свойствами. Отметим также, что со времени первых работ по изучению мультиферроиков произошел скачок в развитии физических методов исследований и имеется реальная возможность изучать явления, недоступные и даже неизвестные 30–40 лет назад. В качестве примера можно указать на спектро-

скопические исследования генерации оптических гармоник в мультиферроиках [6].

В данной работе мы сообщаем об оптических и магнитооптических свойствах мультиферроика $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [7], который является интересным объектом для физических исследований и может стать основой новых перспективных материалов из-за высокой температуры перехода в парамагнитное состояние и, как следствие, существования в нем взаимодействий между электрическим и магнитным параметрами порядка при комнатной температуре. Особенностью этого материала является то, что в зависимости от значения x имеют место изменения его кристаллической структуры и физических свойств. Наибольший интерес представляют составы с концентрацией $0.7 \leq x \leq 1.4$, кристаллизующиеся в нецентросимметричной пироэлектрической структуре $Pc2_1n$ [8] со спонтанной поляризацией, направленной вдоль оси y . Такие материалы являются ферримагнетиками (магнитная пространственная группа $Pc\bar{2}_1n$) [9, 10] с ферримагнитным моментом, направленным вдоль оси z . Величина температуры Кюри T_C существенно зависит не только от концентрации магнитных ионов железа Fe^{3+} , возрастающая с увеличением x , но и от технологии получения [9–11]. Так, для монокристаллов, выращенных раствор-расплавным методом, температура Кюри существенно выше, чем для выращенных методом кристаллизации из расплава (floating zone – FZ).

¹⁾ e-mail: kalashnikova@mail.ioffe.ru

²⁾ A. Kirilyuk, Th. Rasing.

Для получения монокристаллов с наиболее высокими значениями T_C мы использовали раствор-расплавный метод. С целью уменьшения возможных вариаций основного состава выращиваемых монокристаллов нами были выбраны раствор-расплавы на основе тетрамолибдата натрия 90% масс. $(\text{Na}_2\text{O} + 4\text{MoO}_3) + 10\%$ масс. $\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_3$. В этом случае коэффициент распределения железа между кристаллом и раствором-расплавом близок к единице. В зависимости от температуры роста и дополнительных добавок в раствор оксидов двухвалентных (Co, Ni, Cu, Zn) или трехвалентных (Cr, Sc, La) металлов T_C полученных кристаллов находилась в диапазоне от 260 до 345 К. Неожиданным оказалось влияние примесей оксидов двухвалентных металлов, при введении которых в раствор-расплав электрическое сопротивление возрастало от $10^6 \div 10^7$ до 10^{13} Ом·см. При введении двуокиси титана TiO_2 сопротивление уменьшалось до 10^5 Ом·см. Примеси оксидов трехвалентных металлов влияния не оказывали.

Структура полученных монокристаллов контролировалась рентгеновским методом и найденные параметры элементарной ячейки были в согласии с литературными данными [8, 11]. Нецентросимметричность структуры кристаллов была также подтверждена исследованиями температурных зависимостей затухания упругих колебаний, возбуждаемых в полированных сферах диаметром 1-2 мм электрическим (образец в конденсаторе) и магнитным (образец в катушке) способами [12]. Рис.1 показывает температурные зависимости относительных амплитуд пьезоэлектрического, A^{piezo} , и магнитного, A^{mag} , сигналов, обратной добротности Q^{-1} пьезосигнала, логарифма сопротивления $\lg R$ и частоты упругих колебаний f одного из образцов, полученного из раствора-расплава с добавками оксида кобальта (Co/Fe=6 ат.%). Магнитный сигнал пропадает в области T_C , а амплитуда пьезоэлектрического сигнала быстро уменьшается при температурах выше 400 К. Исчезновение пьезоэлектрического сигнала сопровождается ухудшением добротности упругих колебаний.

Перейдем к рассмотрению оптических свойств. Линейную поляризацию $P_i(\omega)$ в электрическом поле световой волны $E_j(\omega)$ можно записать в виде

$$P_i(\omega) = [\alpha_{ij}^{(i)}(\omega) + i\beta_{ij}^{(c)}(\omega) + \gamma_{ijk}^{(c)}(\omega)k_k(\omega)]E_j(\omega), \quad (1)$$

где тензоры $\hat{\alpha}^{(i)}$, $\hat{\beta}^{(c)}$ и $\hat{\gamma}^{(c)}$ описывают оптическую и магнитооптическую восприимчивости и линейную магнитооптическую пространственную дис-

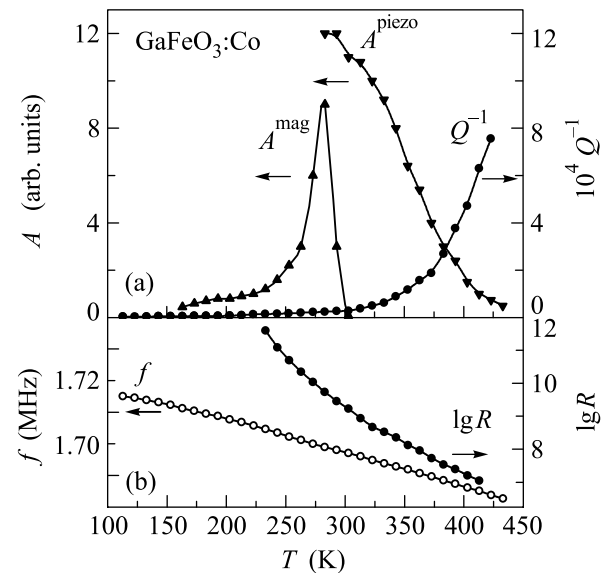


Рис.1. Температурные зависимости (а) относительных амплитуд пьезоэлектрического A^{piezo} и магнитного A^{mag} сигналов, обратной добротности Q^{-1} пьезосигнала, (б) логарифм сопротивления $\lg R$ и частоты упругих колебаний f в монокристалле GaFeO_3 , полученном из расплава с добавками оксида кобальта

персию. Верхние индексы (i) и (c) обозначают инвариантность и неинвариантность тензоров по отношению к операции обращения времени соответственно [13]. Для магнитной точечной группы $m'2'm$, имеем отличные от нуля компоненты $\alpha_{xx}^{(i)} \neq \alpha_{yy}^{(i)} \neq \alpha_{zz}^{(i)}$ и $\beta_{xy}^{(c)} \neq \beta_{yx}^{(c)}$. Результат, что имеется три независимых компоненты тензора $\hat{\alpha}^{(i)}$ вполне очевиден для двухосного кристалла. Результат $\beta_{xy}^{(c)} \neq \beta_{yx}^{(c)}$ говорит о том, что спонтанный магнитооптический эффект должен наблюдаться при распространении света вдоль оси z , по которой направлен ферромагнитный момент. Однако в отличие от эффекта Фарадея в изотропных средах, где собственные волны имеют круговую поляризацию, в ромбических кристаллах ниже T_C собственные волны при распространении вдоль оси z имеют эллиптическую поляризацию. Отметим, что магнитная симметрия допускает существование магнитоэлектрического эффекта с компонентами тензора типа $xy \neq yx$, который наблюдался в [14] и был интерпретирован как проявление тороидного момента. Возможность новых независимых оптических эффектов в GaFeO_3 отмечалась в [15]. Об обнаружении оптического магнитоэлектрического эффекта сообщалось в [16].

Выражение для нелинейной поляризации $P_i(2\omega)$ можно записать в виде

$$P_i(2\omega) = [\chi_{ijk}^{(i)}(\omega) + i\chi_{ijk}^{(c)}(\omega)]E_j(\omega)E_k(\omega), \quad (2)$$

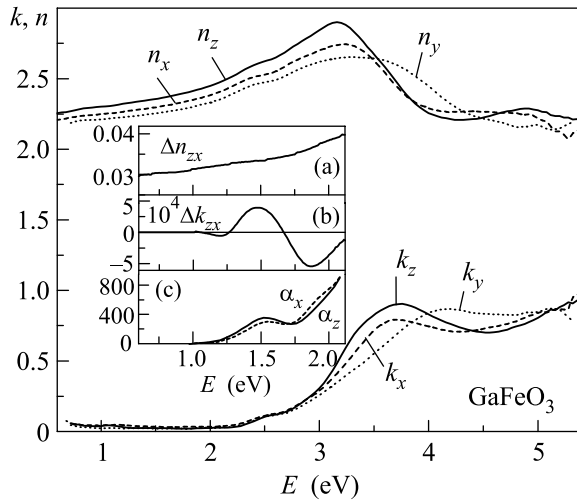


Рис.2. Зависимости показателей поглощения k и преломления n от энергии фотонов E для трех основных поляризаций света. На вставке показаны спектральные зависимости (а) двупреломления $\Delta n_{zx} = n_z - n_x$, (б) дихроизма $\Delta k_{zx} = k_z - k_x$, рассчитанные из эллипсометрии на пропускание, и (с) спектральные зависимости поглощения

где тензоры $\hat{\chi}^{(i)}$ и $\hat{\chi}^{(c)}$ описывают генерацию второй оптической гармоники кристаллической и магнитной природы соответственно. Эти тензоры имеют ненулевые компоненты типа [11, 13, 17]

$$\chi_{ijk}^{(i)} \begin{cases} a = yxx, b = yyy, c = yzz, \\ d = xxy = xyx, e = zzy = zyz; \end{cases} \quad (3)$$

$$\chi_{ijk}^{(c)} \begin{cases} A = xxx, B = xyx, C = xzx, \\ D = yyy, E = yxy, F = zzz = zxz. \end{cases} \quad (4)$$

Отметим, что существование магнитных компонент второй гармоники является прямым следствием нецентросимметричности кристаллической структуры. Тензор $\hat{\chi}^{(c)}$ имеет только нечетные компоненты по направлению x и идентичен тензору пьезомагнитного эффекта [13], который, возможно, отвечает за возникновение магнитного акустического сигнала A^{mag} (рис.1).

В общем случае линейные и нелинейные свойства оксидов переходных металлов в оптическом диапазоне определяются электронными переходами в магнитных ионах в кристаллическом поле, переходами с переносом заряда и межзонными переходами. С целью выявления основных особенностей электронной структуры мультиферроика $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ мы провели эллипсометрическое исследование в области 0.7–5.4 эВ нескольких образцов GaFeO_3 различных ориентаций, что позволило определить диэлектрические функции $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ для трех главных осей ромбичес-

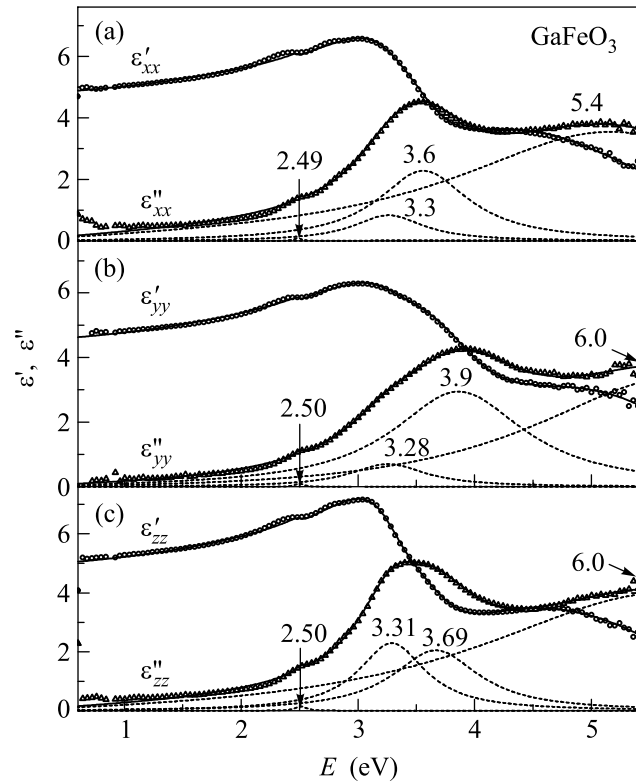


Рис.3. Спектральная зависимость диэлектрических функций ε' и ε'' GaFeO_3 для трех основных поляризаций (символы) и их разложение на основные осцилляторы (пунктирные линии). Цифрами указаны положения основных переходов в электрон-вольтах

кого кристалла (рис.2 и 3). Рис.2 показывает спектры показателей поглощения k_i и преломления n_i . В области слабого поглощения наблюдаются два отчетливых максимума (см. вставку на рис.2), которые характерны для большинства оксидов трехвалентного железа и их надежно можно отнести к локальным переходам с основного состояния 6A_1 на уровни 4T_1 (~ 1.5 эВ) и 4T_2 (~ 2.0 эВ) [18]. Особенность в области 1.25 эВ, возможно, объясняется расщеплением уровня 4T_1 за счет тригонального вклада в кристаллическое поле из-за смещения ионов Fe^{3+} вдоль полярной оси y [16]. Особенность в области 2.5 эВ мы относим к переходу ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$.

На рис.3 приведены диэлектрические функции ε' и ε'' для трех главных направлений и их разложение на несколько осцилляторов. Разложение проведено в модели Лоренца в соответствии с формулой

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + bE + \sum \frac{f_j}{E_j^2 - E^2 - iE\gamma_j}, \quad (5)$$

где для учета переходов, расположенных при более высоких энергиях, чем изучаемый диапазон, вве-

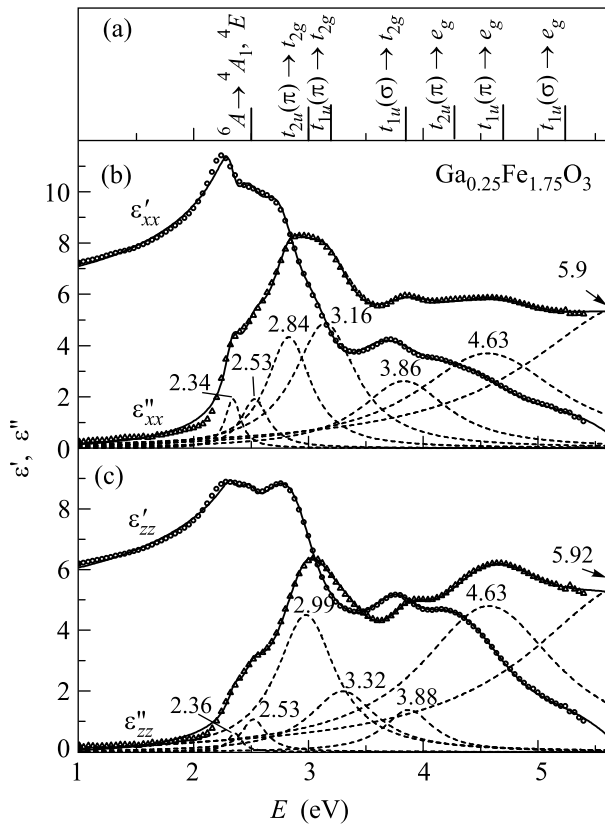


Рис.4. (а) Основные переходы в оксидах железа, рассчитанные в приближении кубического поля [19]. (б), (с) Спектры диэлектрических функций ϵ' и ϵ'' (символы) одноосного кристалла $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_3$ и их разложение на основные осцилляторы (пунктирные линии) для главных поляризаций света

ден член bE . С целью выявления основных тенденций изменения диэлектрических функций системы $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при изменении соотношения галлий/железо было проведено эллипсометрическое исследование монокристаллов состава $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_3$, кристаллизующихся в тригональной структуре типа гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Диэлектрические функции этого одноосного материала и их разложение на основные осцилляторы для двух главных поляризаций света приведены на рис.4б,с. Сопоставление этих результатов с диэлектрическими функциями для GaFeO_3 (рис.3) позволяет сделать следующие заключения.

(i) Разложение спектров $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_3$ дает более структурированную картину, чем в случае GaFeO_3 . Этот результат понятен, так как в тригональном $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_3$ ионы железа находятся в однопипных кристаллографических позициях, а в ромбическом GaFeO_3 они занимают три неэквивалентные октаэдрические позиции [8]. На рис.4а приведены результаты расчета электронной структуры иона железа в

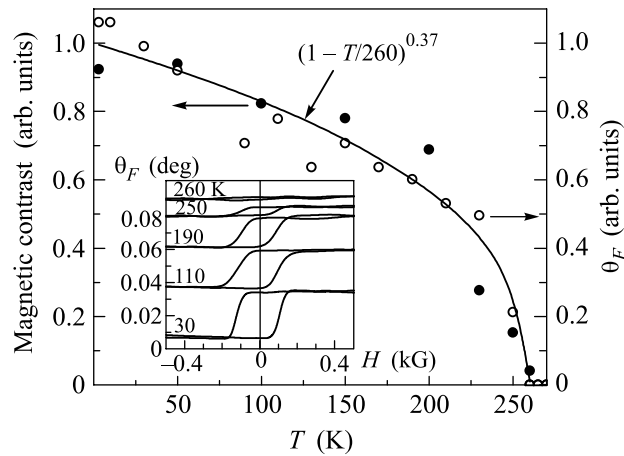


Рис.5. Температурные зависимости поворота плоскости поляризации θ (светлые точки) и магнитного контраста второй гармоники (черные точки). Сплошная линия: функция $(1 - (T/260.0)^{0.37(4)})$. На вставке: полевые зависимости поворота плоскости поляризации при нескольких температурах

октаэдрическом кластере ионов кислорода в приближении кубического поля [19].

(ii) Увеличение концентрации ионов железа приводит к заметному сдвигу основного максимума поглощения в сторону более низких энергий и к увеличению его интенсивности. В $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_3$ основной максимум расположен около 3.0 эВ и имеет интенсивность $\epsilon'' \sim 6.2$ ($E \parallel z$) и 8.2 ($E \perp z$), в то время как в GaFeO_3 основной максимум расположен при 3.6 эВ ($E \parallel x, z$), 3.9 эВ ($E \perp y$) и имеет интенсивность $\epsilon'' \sim 4.5 \div 5$.

(iii) Отметим также существенное возрастание интенсивности локализованных переходов ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$ вблизи 2.5 эВ в $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_3$, что вызвано усилением перемешивания $3d$ -состояний с разрешенными электродипольными переходами с переносом заряда за счет их большей интенсивности и близости к локализованным переходам.

Исследование спонтанного вращения плоскости поляризации света было проведено на пластинке толщиной 60 мкм с нормалью по оси y . Волновой вектор был перпендикулярен оси x и составлял с осью y угол $\alpha \sim 20^\circ$ (направление луча света в образце было $\sim 10^\circ$), а намагничивающее поле было направлено по оси z . Из-за наличия двупреломления наблюдаемый в этой геометрии поворот плоскости поляризации не является истинным эффектом Фарадея, определяемым компонентами $\beta_{xy} \neq \beta_{yx}$. Температурная зависимость остаточного поворота плоскости поляризации θ_F приведена на рис.5. Эффект исчезает при $T \simeq 260$ К, которую мы принимаем за температуру

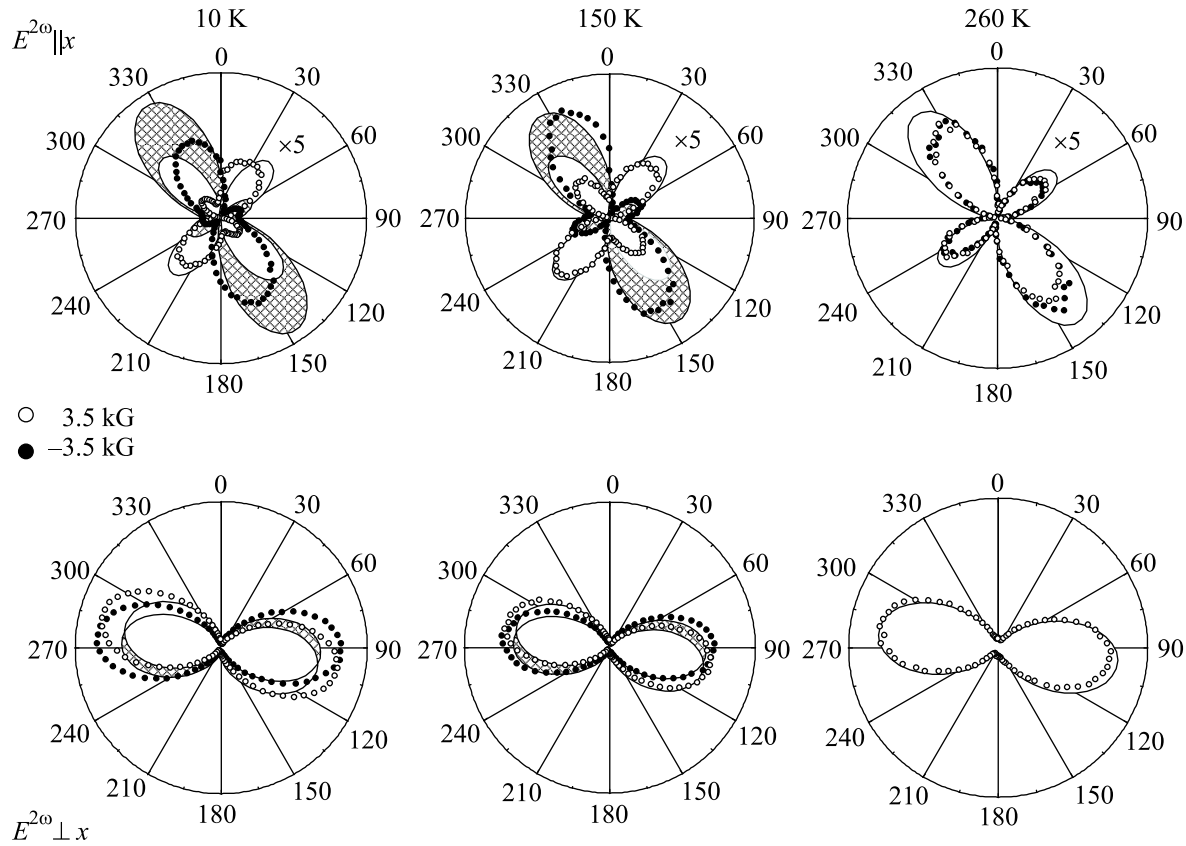


Рис.6. Азимутальные зависимости интенсивности второй гармоники для поляризаций $E^{2\omega} \parallel x$ и $E^{2\omega} \perp x$ в поле $\pm H \parallel z$ при нескольких температурах. Сплошные линии: расчет по формулам (6), (7)

Кюри данного образца. Петли гистерезиса θ_F для нескольких температур приведены на вставке к рис.5.

Исследования генерации второй оптической гармоники, связанной с кристаллографическим и магнитным вкладами согласно формуле (2), были проведены на том же образце и в той же геометрии, что и эффект Фарадея. Ранее генерация второй гармоники была исследована лишь в кристаллах GaFeO_3 с $T_C \sim 200$ К, полученных FZ-методом [17, 20]. Изменение магнитного вклада в генерацию второй гармоники хорошо видно из температурной зависимости магнитного контраста $\frac{I^{2\omega}(+H) - I^{2\omega}(-H)}{I^{2\omega}(+H) + I^{2\omega}(-H)}$ сигнала второй гармоники (рис.5). Как видно, температурные зависимости линейного поворота плоскости поляризации и нелинейного магнитного контраста описываются степенным законом $(1 - T/260.0(4))^{0.37(4)}$, то есть данный образец переходит в парамагнитное состояние при $T_C \simeq 260$ К. Азимутальные зависимости при энергии фотонов ~ 1.54 эВ приведены на рис.6 для противоположных направлений поля $\pm H \parallel z$ и двух поляризаций второй гармоники. Используя выражение (2) и компоненты тензоров нелинейной вос-

приимчивости (3), (4) и проведя необходимые операции преобразования координат [21], получаем выражения, описывающие зависимости интенсивности второй гармоники от азимута φ поляризации накачки:

$$I_{\parallel x}^{2\omega} \propto |A \cos^2 \varphi + (B \sin^2 \alpha + C \cos^2 \alpha) \sin^2 \varphi + d \sin 2\varphi \sin \alpha|^2; \quad (6)$$

$$I_{\perp x}^{2\omega} \propto |a \cos^2 \varphi + (b \sin^2 \alpha + c \cos^2 \alpha) \sin^2 \varphi + D \sin 2\varphi \sin \alpha \sin \alpha + [e \sin^2 \varphi \sin 2\alpha + E \sin 2\varphi \cos \alpha] \cos \alpha|^2. \quad (7)$$

Результаты расчета по формулам (6), (7) показаны на рис.6 заштрихованными областями. При расчете мы учли небольшую неточность в ориентировке кристалла относительно лабораторной системы координат. Расхождения между экспериментальными и расчетными зависимостями мы объясняем неучтенным влиянием сильного двупреломления.

Таким образом, проведено исследование оптических и магнитооптических свойств нецентросиммет-

ричного ромбического ортоферрита GaFeO_3 , выращенного раствор-расплавным методом с T_C в диапазоне 260-345 К. В широкой области спектра получены диэлектрические функции для трех основных кристаллографических осей. Сопоставление этих спектров со спектрами тригонального $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_3$, показало, что увеличение концентрации ионов Fe^{3+} приводит к сдвигу края фундаментального поглощения в область более низких энергий. Так как в ромбическом GaFeO_3 ионы железа занимают три неэквивалентные кристаллографические позиции, то более четкая картина переходов с переносом заряда наблюдается в тригональном $\text{Ga}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_3$, где ионы Fe^{3+} находятся только в одной позиции. Изучение магнитооптического эффекта Фарадея и генерации второй гармоники в магнитном поле позволило определить закон перехода GaFeO_3 в парамагнитное состояние.

Авторы выражают признательность А. В. Кимелю, В. В. Павлову и П. А. Усачеву за полезные дискуссии. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований и Европейской программой DYNAMICS.

1. К. Aizu, *Phys. Rev.* **B2**, 754 (1970).
2. Г. А. Смоленский и И. Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982).
3. Н. Schmid, in *Introduction to Complex Mediums for Optics and Electromagnetics*, Eds. W. S. Weigliger and A. Lakhtakia, SPIE Press, Bellingham, 2003, pp.167-195.
4. Т. Kimura, Т. Goto, Н. Shintani et al., *Nature* **429**, 392 (2004).
5. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng et al., *Science* **299**, 1719 (2003).
6. M. Fiebig, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, *J. Opt. Soc. Am.* **B22**, 96 (2005).
7. J. P. Remeika, *J. Appl. Phys.* **31**, 263S (1960).
8. S. C. Abrahams, J. M. Reddy, and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **42**, 3957 (1965).
9. R. B. Frankel, N. A. Blum, S. Foner et al., *Phys. Rev. Lett.* **15**, 958 (1965).
10. B. F. Levin, C. H. Nowlin, and R. V. Jones, *Phys. Rev.* **174**, 571 (1968).
11. Т. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko et al., *Phys. Rev.* **B70**, 064426 (2004).
12. R. G. LeCraw and R. L. Comstock, in *Physical Acoustics. Principles and Methods*, Ed. W. P. Mason, vol.3, Part B, Academic Press, NY, 1965.
13. R. R. Birss, *Symmetry and Magnetism*, North-Holland, Amsterdam, 1966.
14. Ю. Ф. Попов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев и др., *ЖЭТФ* **87**, 263 (1998).
15. А. К. Звездин, *Краткие сообщения по физике № 6*, 35 (2000).
16. J. H. Jung, M. Matsubara, Т. Arima, et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037403 (2004).
17. К. Eguchi, Y. Tanabe, Т. Ogawa, et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B22**, 128 (2005).
18. Р. В. Писарев, *ФТТ* **7**, 207 (1965).
19. А. И. Лихтенштейн, А. С. Москвин, В. А. Губанов, *ФТТ* **24**, 3596 (1982).
20. Y. Ogawa, Y. Kaneko, J. P. He et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 047401 (2004).
21. V. N. Gridnev, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev et al., *Phys. Rev.* **B63**, 184407 (2001).