

# 5

## Анизотропия диэлектрической проницаемости гексагонального мультиферроика $\text{HoMnO}_3$ в области спектра 0.6–5.0 eV

© А.А. Махнев<sup>1</sup>, Л.В. Номерованная<sup>1</sup>, А.М. Балбашов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Московский энергетический институт,  
Москва Россия

E-mail: almakhnev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 апреля 2010 г.)

Методом спектроскопической эллипсометрии исследована анизотропия оптических свойств монокристалла гексагонального манганита  $\text{HoMnO}_3$  в области спектра 0.6–5.0 eV. Показано, что край оптического поглощения для поляризации  $\mathbf{E} \perp c$  определяется интенсивным узким переходом  $O(2p) \rightarrow \text{Mn}(3d)$  с центром при 1.5 eV, в то время как для поляризации  $\mathbf{E} \parallel c$  переход сильно подавлен и сдвинут в сторону высоких энергий на 0.2 eV. При температуре  $T = 293$  К для обеих поляризаций  $\mathbf{E} \parallel c$  и  $\mathbf{E} \perp c$  выявлена широкая полоса поглощения с центром при  $\sim 2.4$  eV, ранее зафиксированная в нелинейных спектрах при оптической генерации второй гармоники.

Работа выполнена по плану РАН.

### 1. Введение

Мультиферроики (или сегнетоэлектрики) [1] в последнее время привлекают к себе внимание как материалы для изучения механизма магнитоэлектрического взаимодействия в области сосуществования антиферромагнитного и сегнетоэлектрического порядка с потенциальной возможностью использования в новых устройствах спинтроники. К ним относится семейство гексагональных (пространственная группа  $R\bar{3}cm$ ) манганитов  $\text{RMnO}_3$  с достаточно маленьким радиусом редкоземельного иона  $R$ . В гексагональной фазе каждый ион  $\text{Mn}^{3+}$  окружен тремя плоскостными и двумя апикальными ионами кислорода, формирующими треугольные бипирамиды  $\text{MnO}_5$ . Блоки бипирамид связаны друг с другом вершинами и разделены слоями  $R^{3+}$ -ионов. Члены этого семейства характеризуются высокой температурой сегнетоэлектрического перехода и становятся сильно фрустрированными антиферромагнетиками (AFM) ниже  $\sim 100$  К [1]. В частности,  $\text{HoMnO}_3$  имеет  $T_C = 875$  К,  $T_N = 75$  К. При дальнейшем понижении температуры наблюдается каскад магнитных переходов, связанных со спиновым упорядочением ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  [2]. Магнитоэлектрическая связь в  $\text{HoMnO}_3$  подтверждена наблюдением сильных аномалий статической диэлектрической постоянной при низкотемпературных магнитных фазовых переходах (см. работу [3] и ссылки в ней).

Хотя традиционно считают, что эффект появления спонтанной поляризации вызван магнитострикционным перемещением ионов из их centrosymmetric позиций, была предсказана также важность электронных вкладов в свойства мультиферроиков [4,5]. Так, экспериментально методом оптической генерации второй гармоники выделен электронный вклад в спонтанную

поляризацию, являющийся основным в мультиферроике  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  [5]. К настоящему времени магнитоэлектрический эффект обнаружен в  $\text{HoMnO}_3$  для высокочастотной диэлектрической проницаемости [7,8]. Исследование оптических свойств в магнитном поле показало чувствительность электронных переходов к низкотемпературным магнитным переходам в спектральной области 1–2 eV. При этом высокоэнергетическая магнитоэлектрическая постоянная по величине оказалась близка к величине статического диэлектрического эффекта [2,3]. Оптические свойства гексагональных редкоземельных манганитов в области межзонного поглощения в  $ab$ -плоскости исследованы в нескольких работах: измерением пропускания в тонкопленочных образцах [9] и отражательной способности с последующим преобразованием с использованием соотношений Крамерса–Кронига для получения спектра оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  в монокристаллических  $\text{HoMnO}_3$  [7] и  $\text{LuMnO}_3$  [10]. В то же время анизотропия оптических функций известна только для  $\text{YMnO}_3$  [11]. Исследование особенностей электронной структуры гексагональных  $\text{RMnO}_3$  спектроскопическими методами необходимо для понимания природы сосуществования магнитных фаз.

Настоящая работа посвящена исследованию анизотропии оптических свойств гексагонального кристалла  $\text{HoMnO}_3$  методом спектроскопической эллипсометрии. Особо отметим, что изучение анизотропии оптического отклика методом эллипсометрии на монокристаллах хорошего качества имеет преимущества по сравнению с методом измерения отражательной способности, так как компоненты комплексной диэлектрической проницаемости определяются прямо, без преобразования Крамерса–Кронига.

## 2. Образцы и метод исследования

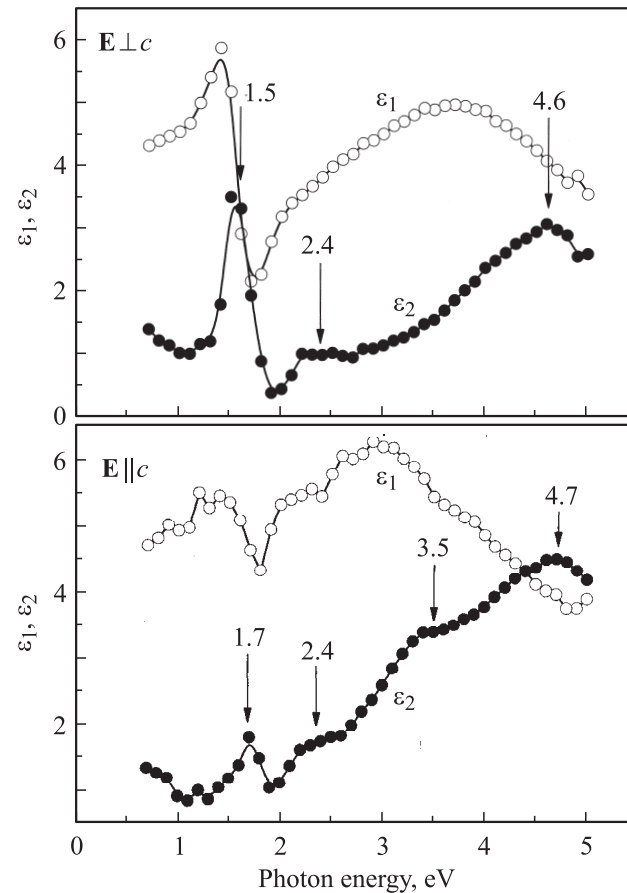
Монокристаллы гексагонального манганита  $\text{HoMnO}_3$  были выращены методом плавающей зоны с радиационным нагревом при температуре печи отжига  $1300^\circ\text{C}$  со скоростью роста  $7.5\text{ mm/h}$ . Рентгеновский анализ показал однофазный состав с параметрами решетки  $a = 6.140\text{ \AA}$ ,  $c = 11.408\text{ \AA}$ .

Оптические постоянные — показатель преломления  $n$  и коэффициент поглощения  $k$  — измерялись эллипсометрическим методом на двух объемных монокристаллах с одним отражением от плоскости образца  $(10\bar{1}0)$  при угле падения света  $67^\circ$  в области спектра  $0.6\text{--}5.0\text{ eV}$  с погрешностью  $2\text{--}4\%$ . Автоматический эллипсометр собран на основе спектрального комплекса КСВУ-12 с вращающимся анализатором. Измерения проводились при температуре  $293\text{ K}$ , при которой  $\text{HoMnO}_3$  является парамагнетиком и сегнетоэлектриком. Оптические поверхности размером  $4 \times 5\text{ mm}$  готовили шлифовкой и полировкой на алмазных пастах. По значениям  $n$  и  $k$  рассчитаны действительная  $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$  и мнимая  $\varepsilon_2 = 2nk$  части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и оптическая проводимость  $\sigma = nk\omega/2\pi$  ( $\omega$  — циклическая частота световой волны). В работе приведены данные для одного из кристаллов.

Эллипсометрические измерения от плоскости, содержащей две кристаллические оси (в нашем случае  $a$ - и  $c$ -оси), позволяют определить компоненты тензора диэлектрической проницаемости для одноосного кристалла. Проведя измерения для двух случаев, когда ось  $c$  перпендикулярна плоскости падения и лежит в плоскости падения, мы получаем эффективные значения  $n_{\text{eff}}$  и  $k_{\text{eff}}$ . С использованием формул и процедуры вычисления, приведенных ранее в [12], по измеренным эффективным значениям  $n_{\text{eff}}$  и  $k_{\text{eff}}$  были рассчитаны истинные значения оптических постоянных  $n$  и  $k$  и остальные оптические функции для электрического поля, параллельного ( $\mathbf{E} \parallel c$ ) и перпендикулярного ( $\mathbf{E} \perp c$ ) оси  $c$  кристалла. При угле падения  $\varphi = 67^\circ$  истинные численные значения оптических постоянных незначительно (приблизительно на  $5\%$ ) отличались от эффективных.

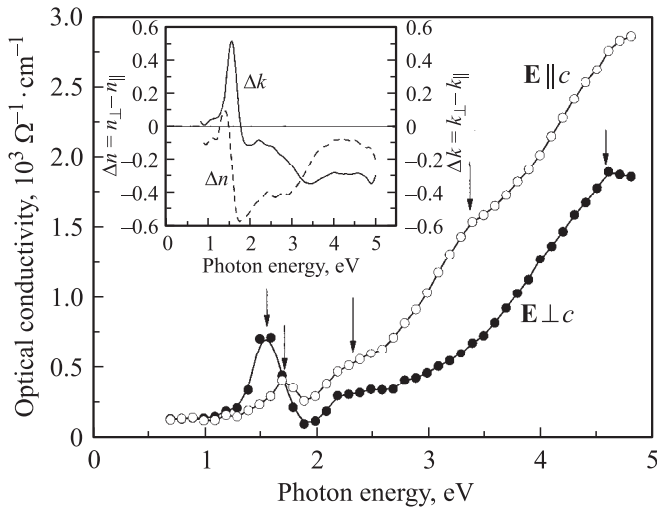
## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектральные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости для двух поляризаций света  $\mathbf{E} \parallel c$  и  $\mathbf{E} \perp c$  кристалла  $\text{HoMnO}_3$  приведены на рис. 1. На рис. 2 представлены графики оптической проводимости. Сильная анизотропия оптических свойств  $\text{HoMnO}_3$  проявилась как в характере спектрального хода функций, так и в их разных численных значениях. Спектр функции  $\varepsilon_2(E)$  для поляризации  $\mathbf{E} \perp c$  обнаруживает чрезвычайно интенсивную узкую полосу с центром при  $1.5\text{ eV}$ , протяженную площадку в интервале  $2.2\text{--}2.7\text{ eV}$  с центром вблизи  $2.4\text{ eV}$  и асимметричную



**Рис. 1.** Спектральные зависимости действительной  $\varepsilon_1$  и мнимой  $\varepsilon_2$  частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\text{HoMnO}_3$  для поляризаций  $\mathbf{E} \parallel c$  и  $\mathbf{E} \perp c$  при  $T = 293\text{ K}$ .

широкую полосу с максимумом при  $\sim 4.6\text{ eV}$ . Для поляризации  $\mathbf{E} \parallel c$  (параллельно оси сегнетоэлектрической поляризации) спектр функции  $\varepsilon_2$  существенно отличается. Интенсивность двугорбой полосы с максимумами при  $\sim 3.4$  и  $4.7\text{ eV}$  и площадки при  $2.4\text{ eV}$  значительно выше, чем для случая  $\mathbf{E} \perp c$ . Узкая полоса оказалась сдвинутой в сторону больших энергий на  $0.2\text{ eV}$  к  $1.7\text{ eV}$ , а интенсивность ее уменьшилась в 3 раза. Характер дисперсии функции  $\varepsilon_1$  отражает проявившиеся яркие особенности межзонного поглощения в спектре  $\varepsilon_2$  и выявляет сложную структуру интенсивной широкой полосы для поляризации  $\mathbf{E} \parallel c$ . Спектральные зависимости линейного двойного лучепреломления  $\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel}$  и линейного дихроизма  $\Delta k = k_{\perp} - k_{\parallel}$ , характеризующие оптическую анизотропию  $\text{HoMnO}_3$  в области фундаментального поглощения, приведены на вставке к рис. 2. Сильную анизотропию в диапазоне  $0.12\text{--}0.25\text{ eV}$  (ниже фундаментального края поглощения) на аналогичных кристаллах  $\text{HoMnO}_3$  наблюдали в спектрах пропускания [13]. Анизотропия спектра оптической проводимости (рис. 2) приведена для удобства сравнения с имеющимися литературными данными для соединений  $R\text{MnO}_3$ .



**Рис. 2.** Спектры оптической проводимости  $\text{HoMnO}_3$  для поляризацій  $\mathbf{E} \parallel c$  и  $\mathbf{E} \perp c$  при 293 К. На вставке — спектральные зависимости линейного двулучепреломления  $\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel}$  и линейного дихроизма  $\Delta k = k_{\perp} - k_{\parallel}$ .

Видно, что все характерные особенности спектров для обеих поляризацій проявились.

Проведем сравнение анизотропии оптических функций  $\text{HoMnO}_3$  с единственными имеющимися эллипсометрическими измерениями для кристалла  $\text{YMnO}_3$  [11]. Сравнение имеет смысл, так как уже показано, что хотя спектры оптической проводимости для  $ab$ -плоскости ряда пленочных образцов семейства  $\text{RMnO}_3$  качественно подобны, но энергетическое положение интенсивного электронного перехода вблизи 1.5 eV зависит от иона  $R$  [8,9]. Спектральный профиль диэлектрических функций и величина энергии смещения интенсивного пика 0.2 eV для поляризацій  $\mathbf{E} \parallel c$  по сравнению с поляризацій  $\mathbf{E} \perp c$  совпадают для  $\text{HoMnO}_3$  и  $\text{YMnO}_3$  (рис. 2 в [11]). Скорее всего, это связано как с одинаковой степенью анизотропии параметров решеток  $c/a$  для  $\text{YMnO}_3$  и  $\text{HoMnO}_3$  (1.861 и 1.858 соответственно [14]), так и с тем, что электронные переходы с участием редкоземельного иона не дают заметного вклада в исследованную область энергий. Различие спектров проявилось в энергетическом положении узкого пика (1.6 eV для  $\text{YMnO}_3$  и 1.5 eV для  $\text{HoMnO}_3$ ), меньшей степени его анизотропии и обнаружении широкой полосы поглощения в области 2–3 eV для обеих поляризацій в  $\text{HoMnO}_3$ . Что касается широкой полосы в интервале 2.0–3.0 eV, то ряд электронных переходов в этом диапазоне наблюдают в нелинейных оптических спектрах. При этом в широкой полосе было разрешено несколько подпиков ниже  $T_N$  как в экспериментах при оптической генерации второй гармоники (2.46 и 2.7 eV) в  $\text{YMnO}_3$  [15], так и в теоретически рассчитанных нелинейных спектрах (2.1, 2.3, 2.5 и 2.75 eV) гексагональных  $\text{RMnO}_3$  [16,17]. Происхождение тонкой структуры электронных возбуждений в этой спектральной области обусловлено, согласно данным

теоретической работы [17], суперпозицией вкладов как от  $\text{Mn}(e_g) \rightarrow \text{Mn}(e_g)$ , так и от  $\text{Mn}(e_g) \rightarrow \text{O}(2p)$ -переходов с наибольшим вкладом от последних и зависит от типа магнитного упорядочения в АФМ-фазе. Заметим, что эллипсометрическое изучение анизотропии диэлектрических функций  $\text{YMnO}_3$  при комнатной температуре [11] не выявило увеличения поглощения в области 2.4–2.8 eV, где наблюдается оптический спектр второй гармоники. В настоящей работе вклад от электронных возбуждений вблизи  $\sim 2.4$  eV проявился при температуре выше  $T_N$  для обеих поляризацій, хотя и не было обнаружено расщепление на несколько подполос. Слабую особенность вблизи  $\sim 2.3$  eV также наблюдали в спектре пропускания тонкой пленки  $\text{TbMnO}_3$  [9]. Обнаружение указанной выше особенности в  $\text{HoMnO}_3$  выше  $T_N$ , возможно, связано со снятием запрета на электронные переходы, запрещенные в дипольном приближении. Причиной может быть необычная координация  $\text{O}^{2-}$  около иона  $\text{Mn}^{3+}$ , отсутствие центра инверсии.

Природа электронных состояний вблизи  $E_F$  в гексагональных  $\text{RMnO}_3$  все еще обсуждается. Изучение электронной структуры методами оптической [7–11], фотоэмиссионной [18] и рентгеновской [18–20] спектроскопии показало, что гексагональные  $\text{RMnO}_3$  — изоляторы с переносом заряда, т. е. порог поглощения определяется главным образом переходами  $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Mn}(3d)$ . Напротив, в работе [10] интенсивный пик в спектре оптической проводимости при 1.7 eV в  $\text{LuMnO}_3$  приписан одноузельным  $\text{Mn } d-d$ -переходам. С учетом результатов расчетов электронной зонной структуры  $\text{YMnO}_3$  из первых принципов [9,16,21] наблюдаемые полосы поглощения в спектре  $\epsilon_2(E)$  в области  $E > 1.0$  eV могут быть интерпретированы как межзонные переходы с переносом заряда. Интенсивный низкоэнергетический пик при  $\sim 1.5$  eV обусловлен переходами из сильно гибридованных состояний  $\text{O}(2p) - \text{Mn}(d_{xy}/d_{x^2-y^2})$  в свободные состояния  $\text{Mn}(d_{3z^2-r^2})$ -симметрии. Широкая структура с центром при  $\sim 2.4$  eV приписана переходам из сильно гибридованных  $\text{O}(2p) - \text{Mn}(d_{yz}/d_{zx})$ -состояний в свободные состояния  $\text{Mn}(d_{3z^2-r^2})$ -симметрии. Сильное поглощение при  $E > 3.0$  eV связано с переходами из более глубоких занятых  $\text{O}(2p)$ -состояний. Однако сравнение наблюдаемого для  $\text{HoMnO}_3$  характера анизотропии и энергетического положения электронных переходов в спектрах функций  $\epsilon_1(E)$  и  $\epsilon_2(E)$  с данными зонного расчета, выполненного в рамках приближения LDA + U для  $\text{YMnO}_3$ , не показывает удовлетворительного согласия [16].

Итак, в настоящей работе впервые измерена анизотропия действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\text{HoMnO}_3$  в области фундаментального поглощения. В диапазоне от 2.0 до 3.0 eV в сегнетоэлектрической фазе в линейных оптических спектрах обнаружен вклад электронных переходов, ранее наблюдавшийся в антиферромагнитной фазе в экспериментах по оптической генерации второй гармоники.

Авторы признательны Л.Н. Рыбиной за выращивание кристалла и В.А. Сазоновой за рентгеновские исследования.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. УФН **137**, 415 (1982).
- [2] B. Lorenz, F. Yen, M.M. Gospodinov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **71**, 014438 (2005).
- [3] F. Yen, C.R. dela Cruz, B. Lorenz, Y.Y. Sun, Y.Q. Wang, M.M. Gospodinov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **71**, 180407(R) (2005).
- [4] C.D. Batista, J.E. Gubernatis, Wei-Guo Yin. Phys. Rev. B **75**, 014423 (2007).
- [5] K. Yamauchi, F. Freimuth, S. Blugel, S. Picozzi. Phys. Rev. B **78**, 014403 (2008).
- [6] Th. Lottermoser, D. Meier, R.V. Pisarev, M. Fiebig. Phys. Rev. B **80**, 100101 (2009).
- [7] R.C. Rai, J. Cao, J.L. Musfeldt, S.B. Kim, S.-W. Cheong, X. Wei. Phys. Rev. B **75**, 184414 (2007).
- [8] W.S. Choi, S.J. Moon, S.S.A. Seo, D. Lee, J.H. Lee, P. Murugavel, T.W. Noh, Y.S. Lee. Phys. Rev. B **78**, 054440 (2008).
- [9] W.S. Choi, D.G. Kim, S.S.A. Seo, S.J. Moon, D. Lee, J.H. Lee, H.S. Lee, D.-Y. Cho, Y.S. Lee, P. Murugavel, J. Yu, T.W. Noh. Phys. Rev. B **77**, 045137 (2008).
- [10] A.B. Souchkov, J.R. Simpson, M. Quijada, H. Ishibashi, N. Hur, J.S. Ahn, S.W. Cheong, A.J. Millis, H.D. Drew. Phys. Rev. Lett. **91**, 027203 (2003).
- [11] А.М. Калашникова, Р.В. Писарев. Письма в ЖЭТФ **78**, 175 (2003).
- [12] Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, А.Н. Малюк, Г.А. Болотин, Г.Л. Штрапенин, А.Н. Игнатенков. ФММ **80**, 81 (1995).
- [13] Н.Н. Лошкарева, А.С. Москвин, А.М. Балбашов. ФТТ **51**, 882 (2009).
- [14] J.-S. Zhou, J.B. Godenough, J.M. Gallardo-Amores, E. Moran, M.A. Alario-Franco, R. Caudillo. Phys. Rev. B **74**, 014422 (2006).
- [15] D. Frohlich, St.Leute, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev. Phys. Rev. Lett. **81**, 3239 (1998).
- [16] M. Qian, J. Dong, D.Y. Xing. Phys. Rev. B **63**, 155101 (2001).
- [17] T. Iizuka-Sakano, E. Hanamura, Y. Tanabe. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 3031 (2001).
- [18] J.-S. Kang, S.W. Han, J.-G. Park, S.C. Wi, S.S. Lee, G. Kim, H.J. Song, H.J. Shin, W. Jo, B.I. Min. Phys. Rev. B **71**, 092405 (2005).
- [19] K. Asokan, C.L. Dong, C.W. Bao, H.M. Tsai, J.W. Chiou, C.L. Chang, W.F. Pong, P. Duran, C. Moure, O. Pena. Solid State Commun. **134**, 821 (2005).
- [20] D.-Y. Cho, J.-Y. Kim, B.-G. Park, K.-J. Rho, J.-H. Park, H.-J. Noh, B.J. Kim, S.-J. Oh, H.-M. Park, J.-S. Ahn, H. Ishibashi, S.-W. Cheong, J.H. Lee, P. Murugavel, T.W. Noh, A. Tanaka, T. Jo. Phys. Rev. Lett. **98**, 217601 (2007).
- [21] I.E. Medvedeva, V.I. Anisimov, M.A. Korotin, O.N. Mryasov, A.J. Freeman. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 4947 (2000).