

Оптические $4f-4f$ -переходы в мультиферроике HoMnO_3

© Н.Н. Лошкарева, А.С. Москвин*, А.М. Балбашов**

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

* Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
Екатеринбург, Россия

** Московский энергетический институт,
Москва, Россия

E-mail: loshkareva@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 2008 г.)

В спектрах поглощения монокристалла гексагонального манганита HoMnO_3 в парамагнитном сегнето-электрическом состоянии обнаружены линии вблизи 1.1 и $2.0 \mu\text{m}$, связанные соответственно с переходами ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$ и ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ в пределах электронной конфигурации $4f^{10}$ иона Ho^{3+} . При $T = 80 \text{ K}$ переходу ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ в HoMnO_3 соответствует одна полоса при $1.9 \mu\text{m}$ для обеих поляризаций: $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$. С ростом температуры от 80 до 293 K наблюдается „возгорание“ низкоэнергетической полосы с пиком при $2.04 \mu\text{m}$ для $\mathbf{E} \perp c$ и $2.07 \mu\text{m}$ для $\mathbf{E} \parallel c$, связанной с переходами с возбужденного штарковского уровня основного мультиплета 5I_8 на штарковские уровни мультиплета 5I_7 и ростом заселенности начального штарковского уровня, энергия которого составляет $\sim 100 \text{ K}$.

Работа выполнена по плану РАН, при поддержке РФФИ (грант № 08-02-00633) и программы ОФН РАН и президиума УрО РАН „Новые материалы и структуры“.

PACS: 75.47.Lx, 78.20.-e

Мультиферроики (или сегнетомагнетики [1]) в последнее время привлекают к себе внимание возможностью использования магнитоэлектрического взаимодействия в области сосуществования магнитного и ферроэлектрического (сегнетоэлектрического) порядков для разработки новых устройств спинтроники. Оптические и магнито-оптические методы являются весьма информативными для изучения электронной структуры мультиферроиков и выявления магнитоэлектрического взаимодействия. Например, с помощью эффекта Фарадея и оптической генерации второй гармоники обнаружен индуцированный статическим электрическим полем ферромагнитный вклад в гексагональном HoMnO_3 [2]. HoMnO_3 проявляет ферроэлектрический порядок ниже $T_C = 875 \text{ K}$, антиферромагнитный порядок ниже $T_N = 75 \text{ K}$ и магнитное упорядочение Ho^{3+} ниже 4.6 K [2].

Спектроскопические свойства трехвалентного гольмия, Ho^{3+} ($4f^{10}$), изучаются на протяжении многих лет в различных материалах. Так, линии поглощения, соответствующие переходам ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$ и ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$, наблюдались в феррит-гранате $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ [3], в гранате $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с ионами Ho^{3+} [4] вблизи 1.1 и $2.0 \mu\text{m}$, соответственно. В этом же диапазоне наблюдалась когерентная эмиссия с уровней 5I_6 и 5I_7 в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ho}^{3+}$ [4,5]. В феррите-гранате $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на этих переходах обнаружен эффект Фарадея на редкоземельной подрешетке, который имеет различные знаки при $T = 77$ и 300 K [6].

Настоящая работа посвящена обнаружению и исследованию оптических $4f-4f$ -переходов ионов Ho^{3+} в ближнем и среднем ИК-диапазонах в монокристалле гексагонального манганита HoMnO_3 . Монокристалл гек-

сагонального манганита HoMnO_3 был выращен методом плавающей зоны с радиационным нагревом при температуре печи отжига 1300°C со скоростью роста 7.5 mm/h . Рентгеновский анализ показал однофазный состав с параметрами решетки $a = 6.140 \text{ \AA}$, $c = 11.408 \text{ \AA}$.

Спектры отражения и поглощения HoMnO_3 в спектральной области $1-30 \mu\text{m}$ были измерены с помощью высокочувствительного призмного ИК-спектрометра в области температур $80-300 \text{ K}$, в которой HoMnO_3 является парамагнетиком и сегнетоэлектриком. Для измерения поглощения использовались пластинки HoMnO_3 (110) толщиной 0.6 mm . Оптические поверхности готовились шлифовкой и полировкой алмазными пастами.

На вставке к рис. 1 приведен спектр отражения HoMnO_3 в неполяризованном свете. Видно, что взаимодействие света с колебаниями решетки начинается при длинах волн больше $12.5 \mu\text{m}$ (800 cm^{-1}). Согласно литературным данным [7], спектр отражения HoMnO_3 при поляризации $\mathbf{E} \perp c$ начинается при $16.3 \mu\text{m}$ (620 cm^{-1}). Такое различие обусловлено сильной анизотропией спектров отражения. Сильная анизотропия фоннных спектров была обнаружена в кристалле гексагонального манганита LuMnO_3 при измерении спектров отражения в поляризациях $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$ [8].

На рис. 1 приведены спектры поглощения HoMnO_3 в среднем ИК-диапазоне. Малая величина коэффициента поглощения свидетельствует о высоком качестве монокристалла. Из рис. 1 видно, что длинноволновый край „окна прозрачности“ HoMnO_3 ограничен $\sim 5 \mu\text{m}$. При больших длинах волн ($5.0 < \lambda < 12.5 \mu\text{m}$) поглощение света обусловлено комбинированными фоннными мо-

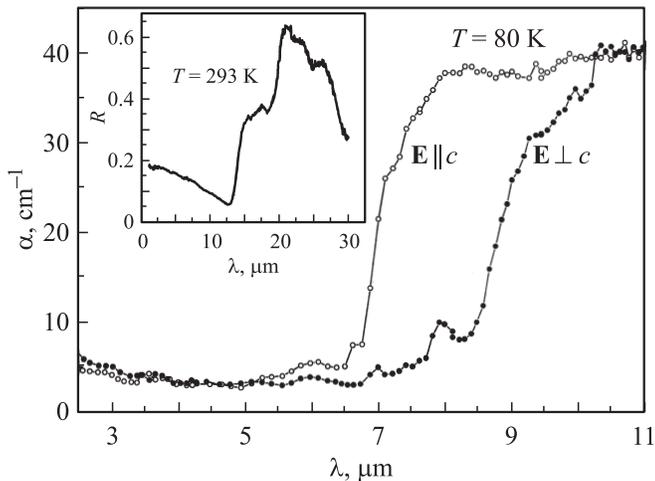


Рис. 1. Спектры поглощения HoMnO_3 в среднем ИК-диапазоне для двух поляризаций $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$ при температуре $T = 80 \text{ K}$. На вставке — спектр отражения монокристалла HoMnO_3 в неполяризованном свете при $T = 293 \text{ K}$.

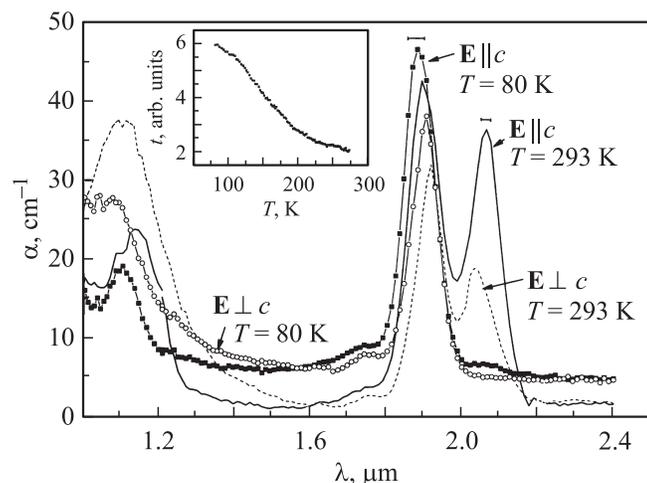


Рис. 2. Спектры поглощения HoMnO_3 в ближнем ИК-диапазоне для двух поляризаций $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$ при температуре $T = 80 \text{ K}$ (точки) и 293 K (линии). На вставке — температурная зависимость пропускания света на длине волны $\lambda = 2.05 \text{ micrometers}$.

дами. Поглощение в этой области сильно анизотропно. Дихроизм, равный отношению разности коэффициентов поглощения при двух поляризациях $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$ к их сумме, $(\alpha_a - \alpha_c)/(\alpha_a + \alpha_c)$, равен $\sim 50\%$ в диапазоне $7-9 \text{ micrometers}$. Охлаждение от 293 до 80 K существенно не влияет на поглощение в этой области спектра.

В спектрах поглощения, измеренных в ближнем ИК-диапазоне (рис. 2), наблюдаются особенности вблизи 2.0 и 1.1 micrometers . Энергетическое положение, величина коэффициента поглощения, соотношение интенсивностей полос позволяет приписать их $4f-4f$ -переходам из основного мультиплета 5I_8 конфигурации $4f^{10}$

иона Ho^{3+} на штарковские уровни возбуждения мультиплетов 5I_7 и 5I_6 соответственно. В простейшем приближении энергии „центров тяжести“ этих мультиплетов определяются параметром спин-орбитальной связи λ (8λ и 15λ соответственно). В HoMnO_3 они практически такие же, как в случае граната $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [3] или ионов Ho^{3+} в матрице граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) [4].

Однако, если в гранатах интенсивность более или менее равномерно распределена между переходами на различные штарковские уровни возбужденных мультиплетов, что позволяет легко разрешить все $2J + 1$ разрешенных переходов, то, например, переходу $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ в HoMnO_3 при азотных температурах соответствует всего лишь одна полоса при 1.9 micrometers , причем для обеих поляризаций: $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$. Этот эффект свидетельствует о существенно различном характере кристаллического поля в этих системах, различающихся локальной симметрией позиций Ho^{3+} (C_s в гранатах, $C_3(C_{3v})$ в HoMnO_3) [9]. Подобная HoMnO_3 ситуация наблюдалась для перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ и в других системах [10].

Спектры поглощения в области переходов $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ и $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$ сильно зависят от температуры. Так, с ростом температуры от 80 до 293 K наблюдается „возгорание“ низкоэнергетической полосы с пиком при 2.04 micrometers для $\mathbf{E} \perp c$ и 2.07 micrometers для $\mathbf{E} \parallel c$. Температурная зависимость пропускания света в низкоэнергетической полосе при $\mathbf{E} \parallel c$ представлена на вставке к рис. 2. Очевидно, что эта полоса связана с переходами с возбужденного штарковского уровня основного мультиплета 5I_8 на штарковские уровни мультиплета 5I_7 . Сильный рост интенсивности полосы с температурой является результатом роста заселенности начального штарковского уровня. Простейшие оценки Больцмановской заселенности показывают, что температурный эффект может быть объяснен в предположении, что энергия начального штарковского уровня составляет $\sim 100 \text{ K}$. Штарковские уровни с близкой энергией наблюдались в разных системах с Ho^{3+} (в ортоферрите HoMnO_3 [11], гексагональном $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)\text{F}:\text{Ho}^{3+}$ [10]).

Обращает на себя внимание сильный сдвиг спектрального веса в область больших энергий для высокоэнергетических переходов вблизи $\sim 1.1 \text{ micrometers}$ в обеих поляризациях при охлаждении от 293 до 80 K , который составляет 0.03 eV по сравнению со сдвигом высокоэнергетической полосы дублета 0.004 eV .

Обнаруженные полосы поглощения Ho^{3+} в гексагональном HoMnO_3 могут найти применение при создании лазеров. В области магнитного упорядочения ($T < T_N < 75 \text{ K}$) следует ожидать индуцированного электрическим полем эффекта Фарадея, который может служить эффективным индикатором состояния РЗ-решетки, а также иметь практическое применение.

Авторы признательны Л.Н. Рыбиной за рост кристалла, С.В. Наумову и Н.В. Костромитиной за рентгеновские исследования.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. УФН **137**, 415 (1982).
- [2] M. Fiebig, D. Frohlich, K. Kohn, St. Leute, Th. Lottermoser, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev. Phys. Rev. Lett. **84**, 5620 (2000).
- [3] D.L. Wood, J.P. Remeika. J. Appl. Phys. **38**, 1038 (1967).
- [4] M. Malinowski, Z. Frukacz, M. Szufinska, A. Whuk, M. Kaczkan. J. Alloys Comp. **300–301**, 389 (2000).
- [5] Г.С. Криччик, М.В. Четкин. ЖЭТФ **40**, 729 (1961).
- [6] L.F. Johnson, J.P. Remeika, J.F. Dillon. Phys. Lett. **21**, 37 (1966).
- [7] A.P. Litvinchuk, M.N. Iliev, V.N. Popov, M.M. Gospodinov. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 809 (2004).
- [8] 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**, 027 207 (2003).
- [9] M.N. Iliev, H.-G. Lee, V.N. Popov, M.V. Abrashev, A. Hamed, R.L. Meng, C.W. Chu. Phys. Rev. B **56**, 2488 (1997).
- [10] J.B. Gruber, B. Zandi, M.D. Seltzer. J. Appl. Phys. **81**, 7506 (1997).
- [11] J.C. Walling, R.L. White. Phys. Rev. B **10**, 4737 (1974).