

05;07;11;12

**Магнитооптический эффект Фарадея в пленках  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$** © Ю.П. Сухоруков, А.М. Москвин, Н.Н. Лошкарева, И.Б. Смоляк, В.Е. Архипов,  
Я.М. Муковский, А.В. ШматокИнститут физики металлов УрО РАН,  
620219 Екатеринбург, Россия  
e-mail: sukhorukov@imp.uran.ru

(Поступило в Редакцию 25 сентября 2000 г.)

В спектрах эффекта Фарадея пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  в области  $\sim 2.7$  eV наблюдается полоса, связанная с  $d-d$ -переходами  ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$  в ионах  $\text{Mn}^{4+}$ , или октаэдрических комплексах  $(\text{MnO}_6)^{8-}$ . Положение, величина максимума полосы фарадеевского вращения и магнитооптическая добротность пленок зависят от ее зарядовой и магнитной однородности. Пленки могут быть использованы для создания магнитооптических модуляторов.

Манганиты лантана с колоссальным магнитосопротивлением, в которых при переходе металл-изолятор резко изменяется электросопротивление и поглощение света, могут быть использованы при создании целого ряда оптоэлектронных приборов [1]. В связи с изучением возможности применения манганитов лантана в технике является актуальным исследование их магнитооптических свойств. Вместе с тем магнитооптика дает важную информацию об электронных переходах, электронной и спиновой структуре. В данной работе представлены результаты исследования эффекта Фарадея (ЭФ) в пленках  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO).

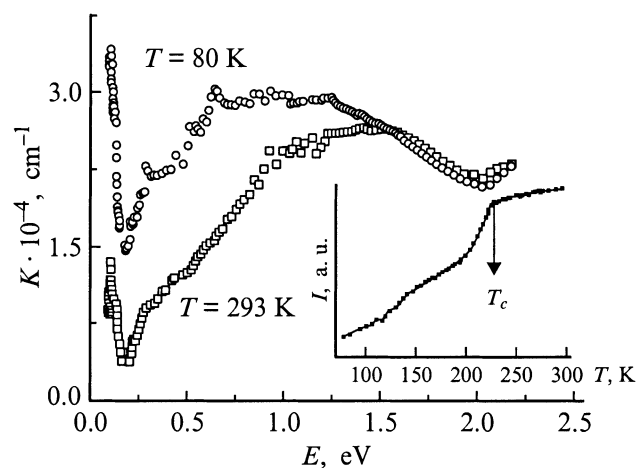
Монокристаллические пленки LSMO толщиной 900 Å были выращены на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (100) (STO) методом ионно-плазменного напыления в атмосфере  $\text{Ar}:\text{O}_2 = 4:1$  при рабочем давлении в процессе напыления 1–8 Torr и отличались температурой подложки во время напыления: 600 (1) и 480°C (2). Ось  $c$  пленки направлена перпендикулярно поверхности. Анализ химического состава и температурного поведения электросопротивления пленок описаны в работе [2]. Температура максимума электросопротивления в области перехода металл-изолятор пленки 1 составила  $T_p = 227$  K, пленки 2 —  $T_p = 165$  K. В диапазоне температур  $T_p < T < 300$  K электросопротивление пленок имеет полупроводниковый характер, а ниже  $T_p$  — металлический. Величина максимума сопротивления пленки 1 в  $\sim 2$  раза ниже, чем для пленки 2.

Для измерения ЭФ была применена двухлучевая оптическая схема, собранная на базе спектрометра МДР-12. В этой схеме монохроматический свет, пройдя через поляризатор и образец, расщепляется призмой Волластона на два луча. Призма одновременно является анализатором для обоих лучей. Угол между плоскостью поляризации поляризатора и призмы Волластона составляет 45°, вследствие чего оба луча имеют одинаковую интенсивность. Появление ЭФ приводит к изменению интенсивностей лучей. Разность интенсивностей лучей регистрируется электронной системой ( $Y$ ). Магнитное поле направлено вдоль плоскости пленки, установленной под углом 68° к падающему свету. Величина удельного

фарадеевского вращения (ФВ) определялась из выражения  $F = Q_F / (d \sin(\varphi))$ , где  $d$  — длина оптического пути в пленке,  $\varphi$  — угол между направлением распространения света в пленке и нормалью к поверхности пленки.  $Q_F$  определялась по формуле  $Q_F = (\Delta Y K_1) / (8 Y_0 K_2)$ , где  $\Delta Y$  — разность сигналов для двух направлений магнитного поля;  $Y_0$  — сигнал от одного из лучей в отсутствии вращения плоскости поляризации;  $K_1, K_2$  — коэффициенты усиления при измерении  $\Delta Y$  и  $Y_0$ . Спектры ФВ в пленках были измерены в области 2–3 eV, в магнитных полях до 1 kOe и температурном интервале от 90 до 300 K. Спектры поглощения света в пленках измерены в диапазоне 0.1–2.5 eV.

Характерный вид спектра поглощения пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , в которых нами наблюдался ЭФ, представлен на рис. 1. В спектре наблюдается полоса при 1.5 eV. При охлаждении пленки в ферромагнитной области максимум полосы испытывает сдвиг в сторону низких энергий. Выше 2 eV наблюдается рост поглощения. В температурной зависимости интенсивности прошедшего через пленку света в области взаимодействия света со свободными носителями заряда при энергии 0.18 eV ( $\lambda = 7 \mu\text{m}$ ) появляется излом при  $T = 227$  K (вставка на рис. 1), который совпадает с температурой максимума сопротивления  $T_p$ . Такое изменение интенсивности в области взаимодействия света с носителями заряда является характерной чертой для манганитов лантана [1,3].

В спектрах оптической проводимости манганитов  $\text{LaMnO}_3$  выделяются низкоэнергетическая полоса 2.4 eV и высокоэнергетическая полоса 5.2 eV [4], которые естественно связать с  $d-d$ -переходом  ${}^5E_g - {}^5T_{2g}$  в ионах  $\text{Mn}^{3+}$  и нижним по энергии из переходов с переносом заряда  $\text{O}2p - \text{Mn}3d$  в октаэдрических комплексах  $(\text{MnO}_6)^{9-}$  соответственно [5]. Введение ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  (дырочное допирование) приводит к существенной перестройке оптических свойств в широком спектральном диапазоне. Интенсивность низкоэнергетической полосы 2.4 eV резко падает, а высокоэнергетическая полоса постепенно смещается в область меньших энергий. Спектральный вес в целом перемещается в инфракрасную область с отчет-



**Рис. 1.** Спектр поглощения пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  на подложке из  $\text{SrTiO}_3$  при двух температурах. На вставке — температурная зависимость интенсивности прошедшего через пленку света при  $0.18 \text{ eV}$  ( $\lambda = 7 \mu\text{m}$ ).

тливо выраженным пиком при  $1.5 \text{ eV}$  [4]. Природа этого пика обсуждалась различными авторами. Согласно [4] он связан с переходом с переносом заряда  $\text{O}2p-\text{Mn}3d$ , тогда как другие авторы связывают его с различными одноцентровыми либо двухцентровыми  $d-d$ -переходами. Так, по мнению авторов работы [6], это полоса поглощения, вероятно, связана с непрямыми переходами между занятыми  $e_{g\uparrow}^{(1)}$ - и пустыми  $e_{g\uparrow}^{(2)}$ -состояниями, где состояния  $e_g^{(1)}$  и  $e_g^{(2)}$  принадлежат  $e_g$ -зоне ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , расщепленной ян-теллеровским взаимодействием. Такой электродипольный  $d-d$ -переход возможен из-за гибридизации  $e_g$ -состояний Mn с  $2p$ -состояниями кислорода. Сдвиг полосы и рост величины коэффициента ИК поглощения в области ферромагнитного упорядочения связан с появлением вклада зонных носителей и перераспределением спектрального веса из высокоэнергетической в низкоэнергетическую область [3]. На наш взгляд, этот переход может быть связан также и с  $d-d$ -переходом  ${}^5E_g-{}^5T_{2g}$  в ионах  $\text{Mn}^{3+}$ , кристаллическое поле для которых экранировано дырочной плотностью, частично локализованной на окружающих ионах кислорода.

Основная часть оптической информации в манганитах получена путем обработки спектров отражения, что не позволяет обнаружить и, тем более, исследовать многие важные особенности, связанные с относительно слабыми, но весьма информативными  $d-d$ -переходами и запрещенными переходами с переносом заряда. В частности, это касается переходов в ионах  $\text{Mn}^{4+}$ , или в октаэдрических комплексах  $(\text{MnO}_6)^{8-}$ , появление которых в системах типа  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  является следствием дырочного допирования. Магнитооптика таких переходов в пирохлорах  $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  с октаэдрическими комплексами  $(\text{Mn}^{4+}\text{O}_6)^{8-}$  в спектральном диапазоне  $1.5-4.5 \text{ eV}$  исследовалась в работе [7] с помощью эффекта Керра. Были обнаружены полосы вблизи  $2.6$  и  $3.1 \text{ eV}$ , приписанные

$d-d$ -переходам  ${}^4A_{2g}-{}^4T_{2g}$  и  ${}^4A_{2g}-{}^4T_{1g}$  в ионах  $\text{Mn}^{4+}$ , или в октаэдрических комплексах  $(\text{MnO}_6)^{8-}$  соответственно. Полоса вблизи  $3.8 \text{ eV}$ , а также очень интенсивная полоса с максимумом  $E \geq 4.3 \text{ eV}$  могут быть приписаны запрещенному и разрешенному переходам с переносом заряда соответственно. Эта классификация в целом согласуется и с данными работы [8], основанными на измерениях спектров люминесценции манганитов. Таким образом, исследование магнитооптических спектров допированных манганитов могло бы дать важнейшую информацию о  $\text{Mn}^{4+}$  ионах, с которыми связываются уникальные свойства этих оксидов.

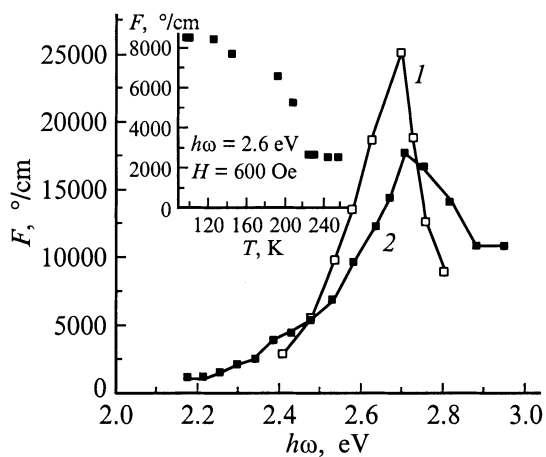
Результаты единственного измерения эффекта Фарадея в манганитах на системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в области  $1.5-3.0 \text{ eV}$  были приведены в работе [9]. Не проводя детального анализа спектральных и температурных зависимостей, авторы отметили наличие большого фарадеевского вращения с максимумами вблизи предположительно  $1.2$  и  $3.1 \text{ eV}$ . Исследования магнитооптического эффекта Керра (ЭК) для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в области  $0.9-5.3 \text{ eV}$  проведены в работе [10]. Спектральные зависимости комплексного полярного ЭК, а точнее рассчитанные на их основе недиагональные компоненты тензора диэлектрической проницаемости, были обработаны в простейшей "двухосцилляторной" модели. Эта модель удовлетворительно описывает низкочастотную полосу с пиком при  $1.2 \text{ eV}$ , однако в области  $2-5 \text{ eV}$  расхождение между наблюдаемым спектральным поведением и вкладом одного модельного "осциллятора" с энергией  $3.1 \text{ eV}$  выходит далеко за рамки ошибки. Авторы приписали магнитооптическую активность в исследуемом диапазоне вкладу переходов с переносом заряда  $\text{O}2p-\text{Mn}3d$ . ЭК на эпитаксиальных пленках  $(\text{La}_{0.35}\text{Pr}_{0.35})\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  был измерен в спектральной области  $1.5-3.8 \text{ eV}$  [11]. Авторы обнаружили интенсивный магнитооптический переход с центром при  $2.7-3.0 \text{ eV}$ . В целом для исследуемых нами пленок LSMO следует ожидать сильной магнитооптической активности  $\text{Mn}^{4+}$  ионов в области  $2-3 \text{ eV}$ .

В спектре удельного ФВ пленки 1 при  $90 \text{ K}$  наблюдается полоса при  $\hbar\omega = 2.69 \text{ eV}$  с величиной в максимуме  $\sim 25000 \text{ }^\circ/\text{cm}$  (рис. 2). В спектре пленки 2 полоса ФВ немного смещена в сторону больших энергий и величина ЭФ в максимуме при  $2.72 \text{ eV}$  составляет  $\sim 18000 \text{ }^\circ/\text{cm}$ . В работе [9] в спектре ФВ пленки состава  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при энергии  $2.7 \text{ eV}$  и температуре  $100 \text{ K}$  наблюдалось плечо величиной  $\sim 25000 \text{ }^\circ/\text{cm}$ .

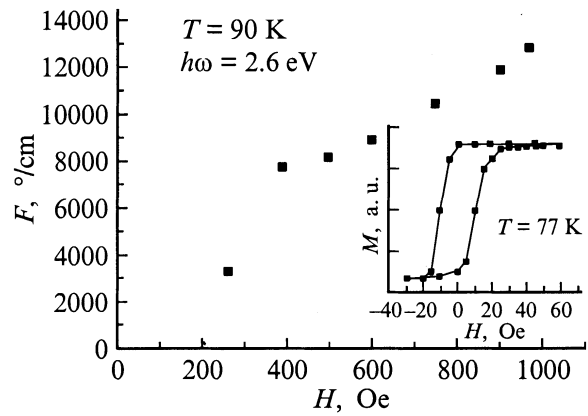
Сравнение полученных данных с результатами работ [7,8] по спектроскопии октаэдрических ионов  $\text{Mn}^{4+}$  позволяет однозначно связать полосу при  $2.7 \text{ eV}$  с  $d-d$ -переходами  ${}^4A_{2g}-{}^4T_{2g}$  в ионах  $\text{Mn}^{4+}$ . Природа магнитооптической активности этих переходов связана со спин-орбитальным взаимодействием в  ${}^4T_{2g}$ -состояниях с эффективным орбитальным моментом  $L = 1$  и обменным взаимодействием. Объем магнитооптически активной ферромагнитной фазы в пленке определяется присутствием ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Для одного и того же состава

количество ионов, по-видимому, разное и, вероятно, связано с отклонением состава пленок от стехиометрии по кислороду. Доноры — вакансии по кислороду компенсируют акцепторы — ионы  $\text{Mn}^{4+}$ , созданные при легировании Sr. Меньшая величина ФВ для пленки 2 по сравнению с пленкой 1 может быть связана с меньшим объемом ферромагнитной фазы. Несимметричная форма полос может быть связана, скорее всего, с неоднородным уширением, а также с близостью перехода  ${}^4A_{2g} - {}^4T_{1g}$  в ионах  $\text{Mn}^{4+}$ , имеющего максимум при 3.1 eV [7,8].

Температурная зависимость удельного фарадеевского вращения  $F(T)$  пленки 1 была измерена при 2.6 eV и магнитном поле  $H = 600$  Oe (вставка на рис. 2). Ход кривой  $F(T)$  отражает поведение температурной зависимости намагниченности и имеет затянутый хвост. По виду зависимости  $F(T)$  можно предположить, что в объеме пленки существуют ферромагнитные области с различными  $T_c$ . Наибольший вклад в ФВ дают области с эффективной температурой Кюри  $T_c \approx 228$  K, полученной по максимуму первой производной зависимости  $F(T)$ . Вблизи этой температуры при  $T \approx 227$  K также начинается излом в температурной зависимости интенсивности света, прошедшего через пленку (вставка на рис. 1). Определенная таким же способом температура Кюри пленки 2 составляет  $T_c \approx 165$  K. В исследуемых пленках  $T_c$  существенно ниже, чем  $T_c$  монокристаллов и поликристаллов такого же состава. Уменьшение  $T_c$ , вероятно, также связано с отклонением состава пленок от стехиометрии по кислороду. Затянутые хвосты температурной зависимости ЭФ свидетельствуют о магнитной неоднородности пленок. Появлению различных неоднородностей в пленках способствуют также напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров решетки подложки STO и пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , которое составляет 0.57%.



**Рис. 2.** Спектр удельного фарадеевского вращения при  $T = 90$  K и  $H = 0.06$  T пленок  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . 1 — пленка с  $T_c = 228$  K, 2 — пленка с  $T_c = 165$  K. На вставке — температурная зависимость ФВ пленки 1 при энергии 2.6 eV.



**Рис. 3.** Полевая зависимость удельного фарадеевского вращения при  $T = 90$  K и энергии 2.6 eV пленки 1  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . На вставке — гистерезис намагниченности пленки 1 при 77 K.

Намагниченность насыщения ( $H_s$ ), измеренная на вибрационном магнитометре в исследуемых пленках при 77 K, достигается в очень малых полях, параллельных плоскости пленки  $H_s \sim 10$  Oe, что свидетельствует о легкоплоскостной анизотропии пленки LSMO. Петля гистерезиса является прямоугольной (вставка на рис. 3). Такой же результат был получен на вибрационном магнитометре для пленки LSMO ( $T_c = 350$  K) на STO [12] и на эффекте Керра [13]. Авторы наблюдали насыщение пленки в поле  $\sim 5$  Oe при  $\sim 300$  K.

Полевая зависимость удельного ЭФ для пленки 1 измерена в полях, значительно превышающих  $H_s$ . Как видно из рис. 3, в полях до 1000 Oe при 90 K и энергии фотонов 2.6 eV эффект Фарадея не достигает насыщения. Поскольку магнитное поле при измерении ЭФ было приложено параллельно плоскости пленки, так же как при измерении намагниченности, то значительный наклон кривой  $F(H)$  в полях, превышающих  $H_s$ , свидетельствует о наличии существенного парапроцесса вплоть до полей 1000 Oe. Это явление дополнительно подтверждает существование магнитных неоднородностей в исследуемых пленках. Таким образом, увеличение неоднородности пленок ведет к росту электросопротивления и уменьшению магнитооптического эффекта Фарадея.

Используя данные коэффициента поглощения ( $K$ ) пленки 1 (рис. 1) и удельного ФВ (рис. 2), была оценена магнитооптическая добротность LSMO  $D = 2F/K = 0.2$  при 2.69 eV и 90 K. По-видимому, повышение магнитной однородности пленок LSMO является существенным для увеличения их магнитооптической добротности и возможного использования в качестве магнитооптической среды в модуляторах, работающих на основе эффекта Фарадея, для модуляции света при комнатной температуре.

Таким образом, в пленках  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  обнаружена интенсивная магнитооптическая полоса с центром при  $\sim 2.7$  eV, связанная с переходом  ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$  в ионах  $\text{Mn}^{4+}$ . Характер спектральной, температурной и полевой зави-

симости ЭФ указывает на наличие электронной и спиновой неоднородности в исследуемых пленках, управление которой будет определять возможности их применения.

Работа выполнена при поддержке Международного фонда ИНТАС (грант INTAS-97-30253) и фонда РФФИ (№ 99-02-16280).

## Список литературы

- [1] Сухоруков Ю.П., Лошкарева Н.Н., Ганьшина Е.А. и др. // ПЖТФ. 1999. Т. 25. С. 6–13.
- [2] Mukovskii Ya.M., Shmatok A.V. // JMMM. 1999. Vol. 196–197. P. 136–137.
- [3] Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П., Архипов В.Е. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. С. 475–482.
- [4] Takenaka K., Iida K., Sawaki Y. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1999. Vol. 68. P. 1828–1831.
- [5] Coey J.M., Vitek M., von Molnar S. // Advance in Physics. 1999. Vol. 48. P. 167–293.
- [6] Jung J.H., Kim K.H., Noh Y.W. // Phys. Rev. 1998. Vol. B 57. P. R11043–R11046.
- [7] Balykina E.A., Ganshina E.A., Krinchik G.S. et al. // JMMM. 1992. Vol. 117. P. 259–269.
- [8] Paulusz A.G., Burrus H.I. // Chem. Phys. Lett. 1972. Vol. 17. P. 527–530.
- [9] Lawler J.F., Lunney J.G., Coey J.M.D. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65. P. 3017–3018.
- [10] Yamaguchi S., Okimoto Y., Ishibashi K. et al. // Phys. Rev. 1998. Vol. B 58. P. 6862–6870.
- [11] Ganshina E.A., Gorbenko O.Yu. et al. // J. Phys. Condens Matter. 2000. Vol. 12. P. 2857–2864.
- [12] Kwon C., Robson M.C., Kim K.C. et al. // JMMM. 1997. Vol. 172. P. 229–233.
- [13] Bodo J.F., Magnoux D., Porres R. et al. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 6773–6775.