

УДК 535.135

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ LaFeO_3

А.М. Буряков, стажер-исследователь

Московский технологический университет, Москва, 119454 Россия

@Автор для переписки, e-mail: bello16@mail.ru

В работе представлены экспериментальные и теоретические нелинейно-оптические исследования тонкой пленки центросимметричного антиферромагнетика LaFeO_3 , в котором электродипольная генерация второй оптической гармоники запрещена. Спектроскопические исследования показали наличие резонансной частоты в спектре генерации второй оптической гармоники (ГВГ) при энергии фотона накачки $2\hbar\omega \approx 2.85$ эВ. В результате сравнения спектра ГВГ со спектром поглощения на частоте 2ω выявлены особенности, связываемые с наличием в образце электронного перехода, приводящего к резонансной спектральной зависимости. Предложены модели для описания поляризационных зависимостей для двух длин волн лазерного излучения (нерезонансной 800 нм и резонансной 860 нм), а также для расчета компонент тензора нелинейной восприимчивости. Показано наличие магнитоиндуцированной ГВГ, проявляющейся при максимальном подавлении кристаллографического (электродипольного или электроквадрупольного) вклада путем выбора оптимальных поляризационных соотношений для волн накачки и второй гармоники.

Ключевые слова: тонкие пленки, антиферромагнетик, генерация второй оптической гармоники, ортоферрит лантана, магнито-оптические эффекты, намагниченность, поляризация, переключение.

SECOND HARMONIC GENERATION IN THE CENTROSYMMETRIC ANTIFERROMAGNET LaFeO_3

A.M. Buryakov

Moscow Technological University, Moscow, 119454 Russia

@Corresponding author e-mail: bello16@mail.ru

The paper presents the results of experimental and theoretical studies of nonlinear optical properties of LaFeO_3 thin film, which is antiferromagnetic and centrosymmetric, the latter provides prohibition of second harmonic generation in electric-dipole approximation. Spectroscopic studies have shown the presence of the resonant frequency in the spectrum of optical second harmonic generation (SHG) at the pump photon energy $2\hbar\omega \approx 2.85$ eV. Comparison of SHG and absorption spectra at the second harmonic wavelength, the new characteristics have been identified, related to the presence of the electronic transition which

results in the resonance spectral dependence. The models were suggested for the description of the polarization dependency for the two pump laser wavelengths (non-resonant 800 nm and resonant 860 nm), as well as for the calculation of the nonlinear susceptibility tensor components. The magnetically induced SHG was observed for the conditions of maximal suppression of crystallographic (electric dipole- or electric quadruple) contribution obtained by choice of appropriate polarization rules for the pump and second harmonic waves.

Keywords: thin films, antiferromagnetic, second harmonic generation, orthoferrite lanthanum, nonlinear optics, magneto-optical effects, magnetization, polarization switching.

Генерация второй оптической гармоники (ГВГ) в магнитоупорядоченных веществах является сегодня предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1–4]. Хорошо известно, что методика ГВГ обладает высокой чувствительностью к кристаллографической и магнитной симметрии, а также к электронной структуре, в том числе, магнитных ионов. В связи с этим ГВГ в магнитном поле или, иными словами, магнитоиндуцированная ГВГ (МГВГ) является эффективным методом изучения этих свойств. Большинство работ по МГВГ посвящено исследованию нецентросимметричных магнитных материалов, в которых основным вкладом в ГВГ является кристаллографический электродипольный (ЭД) вклад [5, 6]. Однако, как показано ранее в работе [7], в спектральных областях электронных переходов магнитных ионов магнитодипольный (МД) вклад в интенсивность ГВГ может быть существенным вследствие резонансного усиления. Это наиболее заметно в центросимметричных материалах на фоне невысокого кристаллографического вклада электроквадрупольной природы.

Методика ГВГ весьма эффективна для исследования гетероструктур, в которых за счет эпитаксиальных напряжений происходит изменение симметрии и функциональных свойств [8]. Такие структуры, созданные методом «инженерии напряжений», являются перспективной основой для новых магнитоэлектронных устройств [9]. Среди возможных практических приложений гетероструктур можно отметить устройства, сочетающие в одной схеме полупроводниковые элементы считывания с энергонезависимой магнитной памятью NVRAM (англ. Non Volatile Random Access Memory) [10] или магнитосенсорными ячейками.

В настоящей статье представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований нелинейно-оптических свойств тонкой пленки центросимметричного антиферромагнетика LaFeO_3 , в которой электродипольная генерация второй оптической гармоники запрещена.

Экспериментальная часть

В работе исследовали пленку LaFeO_3 с кристаллографической ориентацией (001) толщиной 160 нм, осажденную методом лазерной абляции на подложку DyScO_3 . Тонкая пленка LaFeO_3 обладает структурой перовскита типа ABO_3 . Такая структура относится к центросимметричной ромбической группе симметрии mmm [11]. В LaFeO_3 спины ионов La^{3+} упорядочены антиферромагнитно [11].

На рис. 1 показана спектр ГВГ (а) и спектр линейного поглощения (б) пленки LaFeO_3 при температуре 293 К. Несмотря на то, что кристаллографическая симметрия структуры не подразумевает сильного сигнала ГВГ, в спектре наблюдается резонансное усиление ВГ

при значении энергии фотона $2\hbar\omega \approx 2.85$ эВ. Для соответствующей этому значению энергии фотона накачки ($\hbar\omega = 1.42$ эВ) в спектре поглощения также наблюдается особая область, отмеченная пунктирной линией на рис. 1б. Согласно [12], такое поведение обусловлено наличием в исследуемой структуре электронного перехода с энергией $\hbar\omega$.

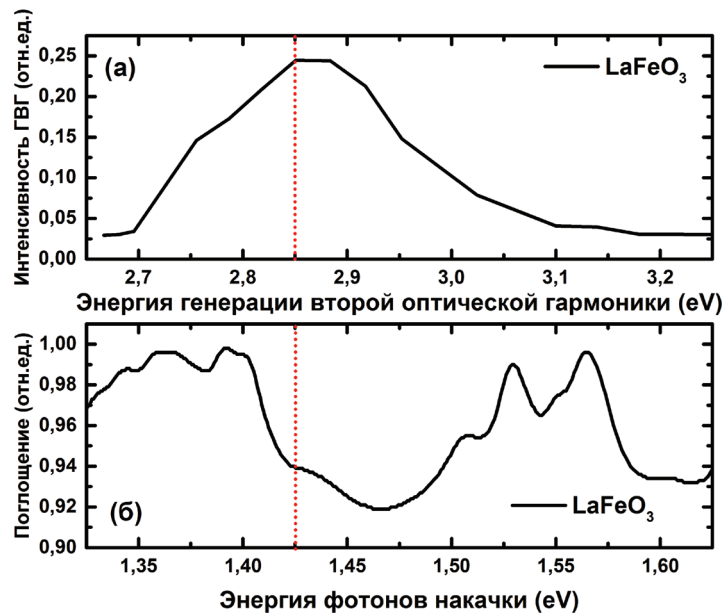


Рис. 1. Спектр ГВГ (а) и линейного (б) оптического поглощения в пленке LaFeO_3 .

Зависимости МГВГ в плоскости пленки LaFeO_3 наблюдались лишь в резонансном случае ($2\hbar\omega \approx 2.85$ эВ). Зависимость интенсивности ГВГ от приложенного магнитного поля в диапазоне $(-0.8; +0.8)$ Тл приведена на рис. 2. Стоит отметить, что зависимость от магнитного поля проявилась лишь в поляризационной геометрии SS (рис. 2а). Этот эффект, как описано выше, связан с магнито-дипольным вкладом, проявляющимся в резонансном случае. В остальных геометриях поляризации также наблюдали высокий сигнал интенсивности ГВГ, хотя зависимость от магнитного поля не проявилась (рис. 2б–г), вероятнее всего, из-за дополнительного кристаллографического вклада, возникающего за счет эпитаксиальных напряжений тонкой пленки LaFeO_3 .

Для спектральных исследований использовали излучение перестраиваемого в диапазоне 750–950 нм ($\hbar\omega \sim 1.3$ – 1.65 эВ) фемтосекундного лазера на кристалле сапфира, допированного ионами титана (Mai-Tai, Spectra Physics) с длительностью импульса 100 фс и частотой повторения импульсов 82 МГц. Плотность пиковой мощности составляла 2.1×10^7 Вт/см² при угле падения 45 градусов. Лазерное излучение, отраженное от образца, и излучение второй гармоники (ВГ), сгенерированное образцом, собиралось линзой, после чего излучение основной частоты отрезалось набором фильтров BG 39. Далее излучение ВГ детектировали фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). Поворот плоскости поляризации падающего лазерного излучения на основной частоте ω осуществлялся при помощи полуволновой пластинки, изменение поляризации ВГ проводили при помощи призмы Глана. Излучение ВГ после образца регистрировали в Р- или S-геометрии (электрическое поле волны ориентировано в плоскости или перпендикулярно плоскости па-

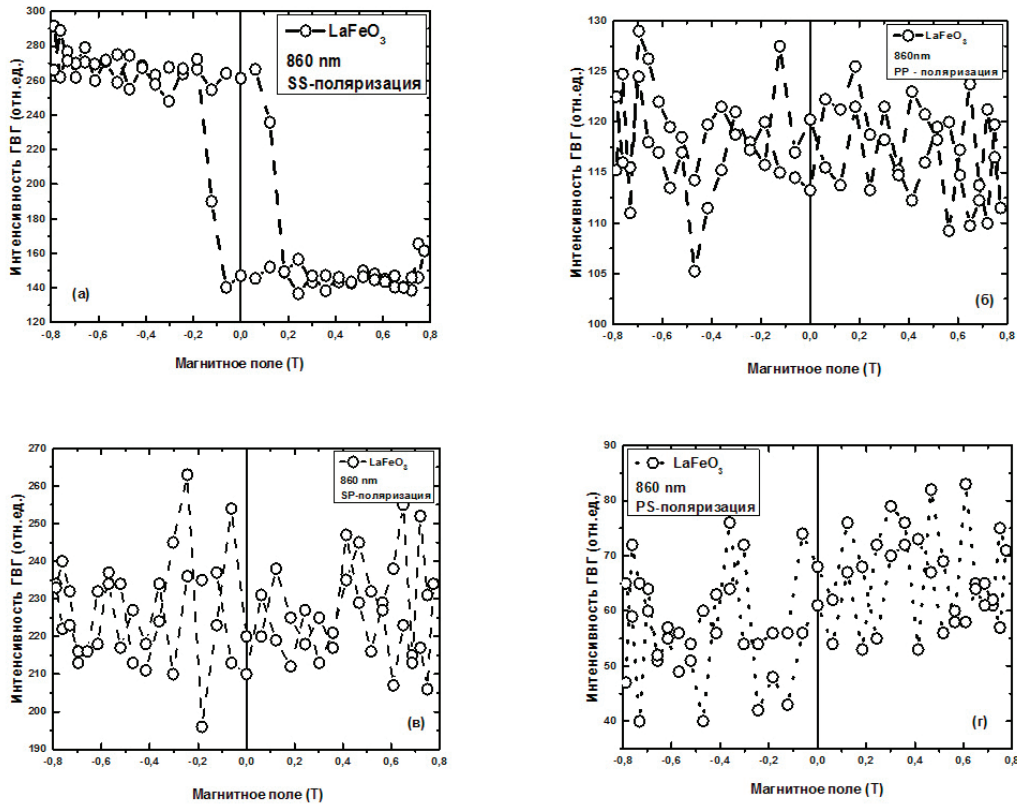


Рис. 2. Магнитоиндуцированная ГВГ в пленке LaFeO_3 .

Приведены данные для четырех типов поляризационных комбинаций: SS (а), PP (б), SP (в), PS (г).

дения, соответственно). Диапазон изменения магнитного поля в планарной геометрии составлял ± 0.8 Тл.

Результаты и их обсуждение

Электромагнитные волны, проходя сквозь среду, возбуждают электрическую поляризацию $\mathbf{P}$, намагиченность $\mathbf{M}$ и электрический квадрупольный момент $\mathbf{Q}$. В общем случае вклады в ГВГ могут быть записать в матричной форме [12]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{M} \\ \mathbf{Q} \end{pmatrix}^{2\omega} \propto \begin{pmatrix} \hat{\chi}^{eee} & \hat{\chi}^{eem} & \hat{\chi}^{emm} \\ \hat{\chi}^{mee} & \hat{\chi}^{met} & \hat{\chi}^{mmm} \\ \hat{\chi}^{qee} & \hat{\chi}^{qem} & \hat{\chi}^{qmm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \\ \mathbf{N} \end{pmatrix}^{\omega} \quad (1)$$

где E и H – напряженности электрического и магнитного полей падающей волны на основной частоте.

Для нахождения интенсивности ГВГ необходимо решить волновое уравнение вида:

$$\left(\Delta - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{E} = \mathbf{S} \quad (2)$$

где $\mathbf{S} = \mathbf{S}_p + \mathbf{S}_m + \mathbf{S}_q$ - источник нелинейной электромагнитной волны.

Электродипольный член ($\sim P$) является основным вкладом в интенсивность ГВГ, но разрешен лишь в нецентросимметричной среде. В то же время магнитодипольный (МД) и квадрупольный (КД) вклады разрешены во всех средах [6, 13–21]. Этими вкладами из-за их малой эффективности в основном пренебрегают. Тем не менее, в спектральных областях электронных переходов МД и КД вклады могут существенно увеличиться за счет резонансного усиления [7, 22].

Для изучения симметричных свойств структуры нами получены поляризационные зависимости ГВГ при двух значениях длины волны накачки: 800 и 860 нм. В первом случае энергия фотона накачки меньше энергии, соответствующей резонансному пику, поэтому говорить о резонансном поглощении нельзя. Кроме того, как было сказано выше, нелинейные восприимчивости χ^{eee} , χ^{emm} , χ^{mem} , χ^{qmm} запрещены в центросимметричных средах. Поэтому вклад в сигнал ВГ в таком случае может быть сформирован только нелинейной восприимчивостью, включающей квадрупольные переходы. Таким образом, нелинейная поляризация для центросимметричного кристалла с магнитным упорядочением может быть записана в следующем виде:

$$P_i(2\omega) = \chi_{ijkl}^{eem} E(\omega)_j k_k E(\omega)_l \quad (3)$$

Далее для расчета нелинейной поляризации определены независимые ненулевые компоненты тензоров χ_{ijk}^{eem} и χ_{ijkl}^{eem} (табл. 1). Поскольку выражение для нелинейной поляризации имеет тензорный характер, метод ГВГ можно использовать для определения симметрии кристаллической решетки.

Таблица 1. Ненулевые компоненты тензоров χ_{ijk}^{eem} и χ_{ijkl}^{eem} для кристаллографической симметрии mmm

χ_{ijk}^{eem}	χ_{ijkl}^{eem}
$\chi_{xyz} = \chi_{M1}$	$\chi_{xxxx} = \chi_1$
$\chi_{xzy} = \chi_{M2}$	$\chi_{yyyy} = \chi_2$
$\chi_{xyx} = \chi_{M3}$	$\chi_{zzzz} = \chi_3$
$\chi_{yxz} = \chi_{M4}$	$\chi_{xxyy} = \chi_{xyxy} = \chi_{xyyx} = \chi_4$
$\chi_{yzx} = \chi_{M5}$	$\chi_{yyxx} = \chi_{yxyx} = \chi_{yxxy} = \chi_5$
$\chi_{zyx} = \chi_{M6}$	$\chi_{xxzz} = \chi_{xzzx} = \chi_{xzxx} = \chi_6$
	$\chi_{zzxx} = \chi_{zxzx} = \chi_{zxzx} = \chi_7$
	$\chi_{yyzz} = \chi_{yzyy} = \chi_{yzyz} = \chi_8$
	$\chi_{zzyy} = \chi_{zyyz} = \chi_{zyzy} = \chi_9$

Полученные в результате эксперимента поляризационные зависимости интенсивности генерации второй оптической гармоники представлены на рис. 3. Используя формулу (3) и значения для ненулевых компонент тензора χ_{ijkl}^{eem} из табл. 1, рассчитаем нелинейную поляризацию для квадрупольного вклада по следующим формулам:

$$P_{KD}^{P-out} = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_3)\cos[\varphi]^2 + \chi_7\cos[\varphi]^2 + \chi_2\sin[\varphi]^2$$

$$P_{KD}^{S-out} = \sqrt{2}\chi_4\cos[\varphi]\sin[\varphi]$$
(4)

Индексы *P*- и *S-out* означают геометрию зафиксированной поляризации анализатора после образца; φ – угол поворота плоскости поляризации, изменяющийся в диапазоне 0–360 градусов. Стоит отметить, что формула (4) приведена без учета факторов Френеля с целью упрощения общего вида.

С помощью формулы (4) и с учетом факторов Френеля проведена аппроксимация поляризационных зависимостей (длина волны накачки 800 нм) (рис. 3) и расчет компонент тензоров нелинейных восприимчивостей.

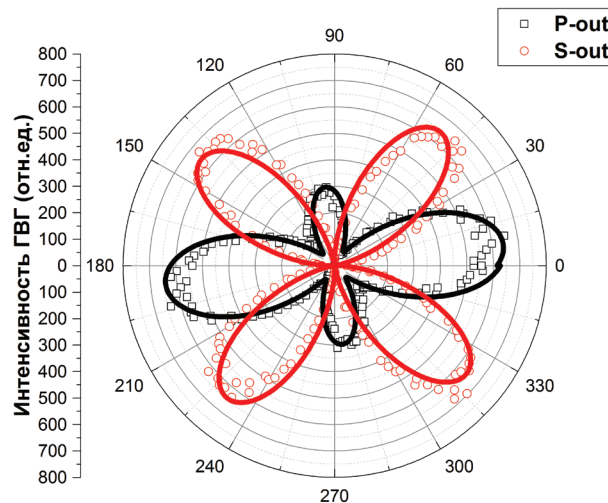


Рис. 3. Поляризационные зависимости для пленки LaFeO_3 в случае поляризации излучения ВГ в плоскости падения (P-out) и перпендикулярно плоскости падения (S-out). Длина волны накачки 800 нм.

Результаты расчета значений компонент тензора нелинейной восприимчивости показаны в табл. 2. Поляризационные зависимости, представленные на рис. 3, также имеют интересную особенность. Зависимости для поляризационных геометрий P-out и S-out имеют одинаковое количество максимумов. Однако для выходной поляризации P-out интенсивность ГВГ не зануляется каждые 90° в отличие от S-out. Этот факт может свидетельствовать о проявлении кристаллографического вклада. φ_0 – компенсационное значение угла, возникающее между поворотом полуволновой пластинки и поляризованного излучения из лазера.

Далее исследованы особенности ГВГ вблизи резонанса интенсивности (длина волны накачки 860 нм). Здесь выбор нелинейного вклада в интенсивность ГВГ может быть

Таблица 2. Результаты аппроксимации поляризационных зависимостей ГВГ
(длина волны накачки 800 нм)

χ_{ijkl}^{eem}	Значение нелинейных компонент χ_{ijkl}^{eem}
χ_1	150
χ_2	91
χ_3	-215
χ_4	459
χ_7	900
φ_0	-7

сделан, если более подробно рассмотреть электронные переходы, входящие в выражение для нелинейной восприимчивости. Выбор между тремя возможными для этого случая нелинейными вкладами $\hat{\chi}^{mee}$, $\hat{\chi}^{eem}$ и $\hat{\chi}^{mmm}$ делается в пользу рассмотрения микроскопического выражения для тензора $\hat{\chi}^{eem}$ [12]. Микроскопическое выражение для магнитодипольного тензора нелинейной восприимчивости χ^{eem} запишем в следующем виде:

$$\chi_{ijk}^{eem} \propto \sum_{g,n,n'} \left[\frac{(P_i)_{gn}(P_j)_{nn'}(M_k)_{n'g}}{(2\omega - \omega_{ng})(\omega - \omega_{n'g})} + \dots \right] p_g^{(0)}. \quad (5)$$

Здесь частоты ω_{ng} и $\omega_{n'g}$ соответствуют переходам между основным и возбужденным состоянием;

M_k – векторная компонента МД-оператора;

P_{ij} – векторная компонента ЭД-оператора;

$p_g^{(0)}$ описывает тепловое распределение между подуровнями Γ_1^+ , Γ_1^+ и Γ_2^+ основного мультиплета ${}^3\Gamma_2^+$.

В работе [12] в аналогичной ситуации сделан вывод о том, что нелинейная восприимчивость $\hat{\chi}^{eem}$ обладает резонансной зависимостью не только для энергии фотонов ГВГ, но и для промежуточных состояний зоны ${}^3\Gamma_5^+$. Поскольку спектральные зависимости, представленные на рис. 1, имеют резонансную особенность для двух значений энергии фотонов $\hbar\omega$ и $2\hbar\omega$, с учетом этих значений в знаменателе формулы (5) следует, что двухфотонный процесс возбуждения существенно усиливается. Таким образом, только нелинейная восприимчивость $\hat{\chi}^{eem}$ может быть ответственна за наблюдаемый сигнал ГВГ. Нелинейная поляризация для такого процесса записывается в виде:

$$P_i(2\omega) = \chi_{ijk}^{eem} E(\omega)_j H(\omega)_k + \chi_{ijkl}^{eem} E(\omega)_j E(\omega)_l M_l \quad (6)$$

где M_l – внешнее магнитное поле, прикладываемое в направлении плоскости структуры.

Для поляризационной зависимости ГВГ в геометрии S-out выполнен расчет нелинейной поляризации, обусловленной магнитодипольным и квадрупольным вкладом для противоположных направлений внешнего магнитного поля (рис. 4). Аппроксимация экспериментальных результатов проведена при помощи следующих соотношений:

$$P_{MD+KD}^{S-out(+M)} = \frac{1}{4}\sqrt{3}(4\chi_4 - \chi_{M4} + \chi_{M5})\cos[\varphi]\sin[\varphi]$$

$$P_{MD+KD}^{S-out(-M)} = -\frac{1}{4}\sqrt{3}(4\chi_4 + \chi_{M4} - \chi_{M5})\cos[\varphi]\sin[\varphi]$$
(7)

Заметим, что с целью упрощения общего вида формула (7) приведена без учета факторов Френеля.

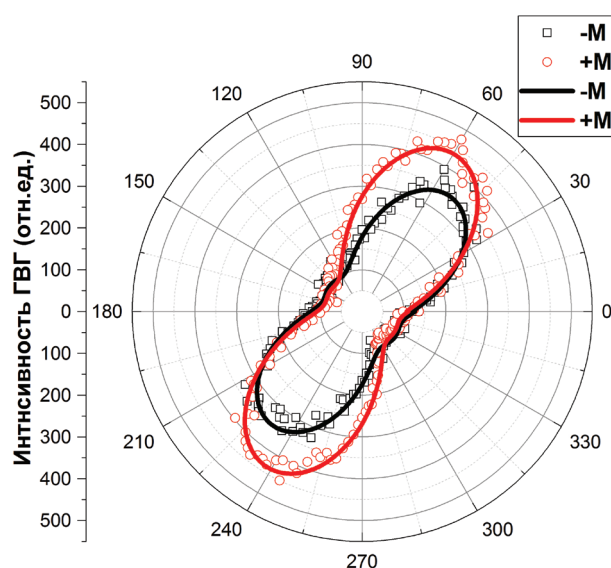


Рис. 4. Поляризационные зависимости для пленки LaFeO_3 в случае поляризационной геометрии S-out в резонансе (длина волны накачки 860 нм)F.

Как следует из рис. 4, расчетные и экспериментальные зависимости совпадают в рамках предложенной модели. Значения компонент тензора нелинейной восприимчивости, рассчитанные для длины волны накачки 860 нм, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты аппроксимации поляризационных зависимостей ГВГ формулой (7) для выходной поляризации S-out

	Значение ненулевых компонент тензора нелинейной восприимчивости
$const$	13
χ_4	-16
χ_{M4}	398
χ_{M5}	600
φ_0	17

На основании хорошего совпадения экспериментальных данных с расчетными можно было бы утверждать, что в исследуемой структуре отсутствуют (или пренебрежимо малы) эпитаксиальные напряжения на границе пленка–подложка, которые могли бы повлиять на искажение ромбической структуры с точечной группой D_{2h} . Однако возникновение константы $const$ в значениях нелинейных компонент (табл. 3) свидетельствует о наличии незначительного дополнительного кристаллографического вклада, параметры и природа которого требуют дальнейшего уточнения.

Заключение

Показан магнитодипольный вклад во вторую оптическую гармонику в центросимметричном антиферромагнетике LaFeO_3 . Продемонстрировано существенное усиление магнитодипольного вклада в ГВГ, вызванное двухфотонным резонансом при энергии фотона $2\hbar\omega = 2.85$ эВ. Экспериментальные поляризационные зависимости магнитоиндуцированного и магнитодипольного вкладов, обладающих резонансной компонентой на частоте второй гармоники, хорошо аппроксимируются в рамках предложенной модели. Показано наличие магнитоиндуцированной ГВГ лишь в области резонанса, что подтверждает наличие магнитодипольного вклада. Исследование магнитоиндуцированного вклада возможно при максимальном подавлении кристаллографического (электродипольного или электроквадрупольного) вклада путем выбора поляризационной геометрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-32-00688).

Литература:

1. Nalla V., Medishetty R., Wang Y., Bai Z., Sun H., Wei J., Vittal J.J. Second harmonic generation from the “centrosymmetric” crystals // IUCrJ. 2015. V. 2. № Pt 3. P. 317–321.
2. Kaminski B., Lafrentz M., Pisarev R. V., Yakovlev D.R., Pavlov V. V., Lukoshkin V.A., Henriques A.B., Springholz G., Bauer G., Abramof E., Rappl P.H.O., Bayer M. Optical second harmonic generation in the centrosymmetric magnetic semiconductors EuTe and EuSe // Phys. Rev. B. American Physical Society. 2010. V. 81. № 15. P. 155201.
3. Meijer E.W., Havinga E.E., Rikken G.L.J.A. Second-harmonic generation in centrosymmetric crystals of chiral molecules // Phys. Rev. Lett. American Physical Society. 1990. V. 65. № 1. P. 37–39.
4. Ashwell G.J., Jefferies G., Hamilton D.G., Lynch D.E., Roberts M.P.S., Bahra G.S., Brown C.R. Strong second-harmonic generation from centrosymmetric dyes // Nature. 1995. V. 375. № 6530. P. 385–388.
5. Bloembergen N. Nonlinear optics. Reading, MA: W.A. Benjamin, Inc. 1977 (1965). 229 p.
6. Shen Y.R. The principles of nonlinear optics. Wiley-Interscience, 2003. 563 p.
7. Fiebig M., Fröhlich D., Krichevtsov B.B., Pisarev R.V. Second harmonic generation and magnetic-dipole-electric-dipole interference in antiferromagnetic Cr_2O_3 // Phys. Rev. Lett. American Physical Society. 1994. V. 73. № 15. P. 2127–2130.
8. Biegalski M.D., Qiao L., Gu Y., Mehta A., He Q., Takamura Y., Borisevich A., Chen L.-Q. Impact of symmetry on the ferroelectric properties of CaTiO_3 thin films // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 16. P. 162904.

9. Prinz G.A. Magnetoelectronics applications // J. Magn. Magnet. Mater. 1999. V. 200. № 1. P. 57–68.
10. Ando K., Fujita S., Ito J., Yuasa S., Suzuki Y., Nakatani Y., Miyazaki T., Yoda H. Spin-transfer torque magnetoresistive random-access memory technologies for normally off computing // J. Appl. Physics. 2014. V. 115. № 17.
11. LaFeO₃ crystal structure, physical properties // Ternary Compounds, Organic Semiconductors. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. P. 1–4.
12. Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser T., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Weber H.-J. Second harmonic generation in the centrosymmetric antiferromagnet NiO // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, № 13. P. 137202.
13. Kielich S. Optical second-harmonic generation by electrically polarized isotropic media // IEEE J. Quantum Electron. 1969. V. 5. № 12.
14. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989. 560 с.
15. Kielich S.Z.R. Optical nonlinear phenomena in magnetized crystals and isotropic bodies // Acta Phys. Pol. A. 1973. V. 43. P. 579–603.
16. Kielich S.Z.R. On new nonlinear magneto-optical phenomena in crystals and liquids // Opt. Acta (Lond). 1973. V. 20. P. 867–877.
17. Tabor W.J., Anderson A.W., Van Uitert L.G. Visible and infrared Faraday rotation and birefringence of single-crystal rare-earth orthoferrites // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. № 7. P. 3018–3021.
18. Sipe J.E., Mizrahi V., Stegeman G.I. Fundamental difficulty in the use of second-harmonic generation as a strictly surface probe // Phys. Rev. B. American Physical Society. 1987. V. 35. № 17. P. 9091–9094.
19. Sipe J., Moss D., van Driel H. Phenomenological theory of optical second- and third-harmonic generation from cubic centrosymmetric crystals // Phys. Rev. B. American Physical Society. 1987. V. 35. № 3. P. 1129–1141.
20. Guyot-Sionnest P., Shen Y.R. Bulk contribution in surface second-harmonic generation // Phys. Rev. B. American Physical Society. 1988. V. 38. № 12. P. 7985–7989.
21. Maki J.J., Kauranen M., Persoons A. Surface second-harmonic generation from chiral materials // Phys. Rev. B. American Physical Society. 1995. V. 51. № 3. P. 1425–1434.
22. Muthukumar V.N., Valentí R., Gros C. Theory of nonreciprocal optical effects in antiferromagnets: The case of Cr₂O₃ // Phys. Rev. B. American Physical Society. 1996. V. 54. № 1. P. 433–440.