

锰酸钇薄膜中 Mn^{3+} 离子 d—d 跃迁的超快光谱学研究*

徐悦¹⁾ 金钻明¹⁾ 李高芳¹⁾ 张郑兵¹⁾ 林贤¹⁾ 马国宏^{1)†} 程振祥²⁾

1) (上海大学理学院物理系, 上海 200444)

2) (澳大利亚卧龙岗大学电子材料研究所, 新南威尔士州 2500)

(2011年12月23日收到; 2012年2月21日收到修改稿)

本文利用时间分辨光谱技术, 系统研究了飞秒激光诱导 YMnO_3 薄膜中 Mn^{3+} 离子 3d 轨道跃迁的载流子动力学过程. 当抽运光子能量为 1.7 eV, 对应于 Mn^{3+} 离子的 3d 轨道跃迁, 抽运-探测零延迟时间处的透射率变化随着温度的降低逐渐减小. 这起源于低温下短程反铁磁有序诱导 Mn^{3+} 离子 d—d 能级发生“蓝移”. 载流子弛豫过程由快、慢两个过程组成, 分别对应于电子-声子相互作用和自旋-声子相互作用. 实验发现, 当温度低于 80 K, 电子-声子热化时间显著增加, 表明低温下电子-声子的耦合强度受长程反铁磁有序的影响.

关键词: 飞秒抽运-探测技术, YMnO_3 薄膜, 电子声子相互作用

PACS: 78.47.D-, 75.85.+t, 74.25.Kc

1 引言

多铁性材料 (multiferroics) 指的是同时具有铁电与铁磁两种以上有序参数的材料, 并且磁电间存在耦合作用, 即在外磁场作用下产生介电极化. 同样地, 在外电场作用下可以产生磁化. 近年来, 由于多铁材料可能带来新的应用前景以及隐藏在背后有趣的物理机理, 引起了学术界的广泛关注^[1-3]. 1960年Astrofe在 Cr_2O_3 单晶中发现了多铁性, 然而在当时及后续的研究中发现, 所观察到的磁电耦合效应并不强, 具有此效应的材料也相当有限^[4]. 这严重阻碍了多铁材料的发展, 减缓了相关领域的研究进度. 近年来, 第一性原理理论计算上的突破为多铁材料的研究提供了新的方向, 具有强磁电耦合的稀土族锰氧化物 (RMnO_3) 体系中的磁有序与电有序共存, 引起了学术界的广泛关注^[5]. RMnO_3 存在两种稳定的晶体结构: 正交晶系和六方晶

系. 当 R 为离子半径较小的 Y, Er 及 Ho 等时, 形成六方晶系. 若离子半径为较大的 Tb, Gd 及 Dy 等时, 则形成正交晶系. RMnO_3 中的磁电有序共存极大地丰富了物理学中电荷、轨道、晶格和自旋自由度的相互联系^[6,7]. 锰酸钇 (YMnO_3) 属六方晶系, 由于 Y^{3+} 不具有 4f 轨道电子, 其磁性完全由 Mn^{3+} 贡献, 因此 YMnO_3 为研究电子、声子与自旋的相互作用提供了一个相对简单的环境.

为了在时域上同时探测 RMnO_3 体系中多个自由度的演变过程, 以及各自由度之间的相互耦合, 抽运-探测光谱技术被广泛地应用于材料的微动力学研究^[8-12], 为研究多铁氧化物磁电耦合的微观机理提供了不可或缺的动力学信息^[11-15]. 运用这一时间分辨光谱技术, Jang 等人发现, 当温度高于 YMnO_3 单晶的奈尔温度时, 可以观察到相干声学声子波的激发, 并指出 YMnO_3 中存在强自旋-晶格耦合^[13]. Jin 等人发现自旋-晶格相互作用参

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174195)、上海市科学技术委员会基础研究计划 (批准号: 09530501100) 和上海市重点学科建设基金 (批准号: S30105) 资助的课题.

† E-mail: ghma@staff.shu.edu.cn

数与 YMnO_3 薄膜 Mn^{3+} 离子的 3d 轨道跃迁密切相关^[14]. Wu 等人的研究表明,不同衬底所引起的应力对 YMnO_3 薄膜的奈尔温度有显著影响^[15]. 上述研究工作表明,温度对 Mn^{3+} 离子的 3d 轨道跃迁及电子-声子-自旋耦合的影响是理解 YMnO_3 电子结构及各自由度耦合的关键. 本文中,我们运用了时间分辨的抽运-探测技术,系统研究了不同温度和不同激发光子能量下,六角立方 YMnO_3 薄膜中 Mn^{3+} 离子 3d 轨道跃迁的载流子动力学过程. 实验发现,当抽运光能量从 1.7 eV 增加到 2.0 eV,瞬态透过率改变量 ($\Delta T/T$) 由漂白变为光诱导吸收. 此外,当激发光能量为 1.7 eV (对应于 Mn^{3+} 离子 $d_{(x^2-y^2),(xy)} \rightarrow d_{(z^2)}$ 跃迁),零延迟时间处的透射变化率 ($\Delta T_0/T$) 随着温度的降低逐渐减小,这起源于短程反铁磁有序诱导 Mn^{3+} 离子 d—d 能级发生“蓝移”. 载流子弛豫分为快、慢两个过程,分别对应于电子-声子相互作用和声子-自旋相互作用. 通过双指数拟合,得到电子-声子相互作用时间常数随温度的依赖关系. 发现当温度低于样品的奈尔温度时,电子-声子热化时间明显变长,这表明长程反铁磁有序会影响电子-声子的耦合强度.

2 实验描述

YMnO_3 薄膜由脉冲激光沉积系统 (PLD) 制备,脉冲激光光源为 355 nm,重复频率为 10 Hz. YMnO_3 靶材通过标准的固态反应法合成,反应

物 Y_2O_3 和 MnCO_3 的纯度均为 99.99%. 沉积温度为 800 °C,背景氧压为 20 mtorr (1 torr = 1.33322×10^2 Pa),衬底为 (110) 晶向的 ZrO_2 (YSZ) 晶体. 图 1(a) 为 X 射线衍射仪 (JEOL 3500) 测得样品的 XRD 图,谱线表明 YMnO_3 薄膜在 YSZ 衬底上沿 (112) 方向生长. 1 个 Mn^{3+} 离子周围环绕 5 个 O^{2-} 离子构成三角双锥体 MnO_5 结构,由交错重叠的 MnO_5 和平面外的稀土元素 Y 组成层状结构的 YMnO_3 . 对于稀土族锰氧化物而言, Mn^{3+} 的 3d 轨道扮演很重要的角色. 锰离子与附近氧原子的库仑作用,造成 Mn^{3+} 的 3d 轨道的简并态 5D 被晶体场分裂成 $d_{(z^2)}$, $d_{(x^2-y^2),(xy)}$ 和 $d_{(xz),(yz)}$ 三个轨道. 为了让整体能量降低,晶格会发生扭曲,所产生的 Jahn-Teller 形变导致 $d_{(x^2-y^2),(xy)}$, $d_{(xz),(yz)}$ 轨道分别再次分裂开,能级结构如图 1(b) 所示^[14,16]. 通过紫外-可见分光光度计 (型号 2800 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER) 测得的 YMnO_3 薄膜的吸收光谱,如图 1(c) 所示. 1.7 eV 处的强吸收峰对应于 Mn^{3+} 离子的 $d_{(x^2-y^2),(xy)} \rightarrow d_{(z^2)}$ 跃迁,而 2.15 eV 处相对较弱的吸收峰对应于 Mn^{3+} 离子的 $d_{(xz),(yz)} \rightarrow d_{(z^2)}$ 跃迁.

实验采用标准的光抽运 - 探测实验装置. 光源由光学参量放大器 (TOPAS-C) 提供. 钛宝石飞秒激光器 (Mai Tai HP 1020) 的飞秒种子光脉冲 (100 fs, 80 MHz) 注入到放大器 (Spectra-physics, Spitfire Pro.) 中,输出能量为 3 mJ,脉冲宽度为 120 fs,重复频率为 1 kHz 的飞秒激光脉冲导入 TOPAS-C,可

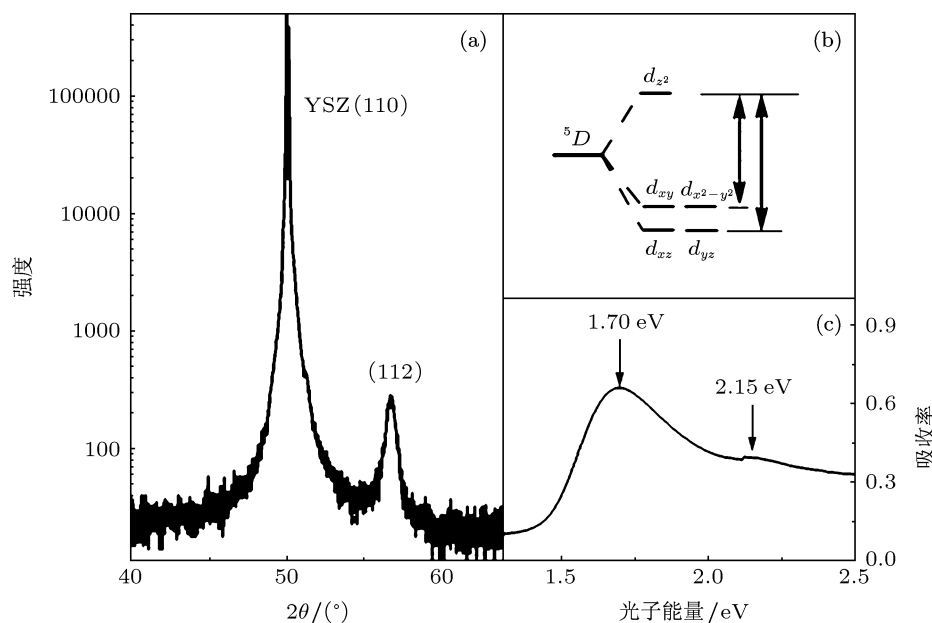


图 1 (a) YMnO_3 薄膜的 XRD 图; (b) Mn^{3+} 3d 能级分裂示意图; (c) 吸收光谱图

获得的波长调谐范围为 300—2600 nm. 使用分束镜将激光分成两束. 其中强度高的一束称为抽运光, 强度低的一束称为探测光, 抽运光与探测光的强度比大于 50 : 1. 在抽运光路上安置一精密的光学延迟线, 使探测光脉冲相对于抽运光脉冲延迟时间 Δt 后, 通过一焦距为 50 cm 的透镜, 聚焦到样品表面, 抽运光的光斑尺寸约为 500 μm , 其功率密度约为 0.8 mJ/cm^2 . 用硅光电探测器获取从样品透射的探测光的强度变化. 配合使用斩波器 (斩波频率为 490 Hz) 与锁相放大器 (Lock-in), 以提高实验的信噪比. 实验所用的低温系统为液氮循环降温系统, 温度范围在 20—300 K 内连续可调.

3 实验结果与讨论

图 2 为室温下, 不同抽运光子能量 (2.0 eV, 1.96 eV, 1.93 eV, 1.90 eV, 1.85 eV) 激发下的瞬态透过率变化曲线 ($\Delta T/T$). $\Delta T/T$ 的上升沿反映了样品的光激发过程. 当抽运光子能量为 2.0 eV, 大于 Mn^{3+} 离子 $d_{(x^2-y^2),(xy)} \rightarrow d_{(z^2)}$ 跃迁能量 (1.7 eV), 小于 $d_{(xz),(yz)} \rightarrow d_{(z^2)}$ 跃迁能量 (2.15 eV), 此时的 $\Delta T/T$ 表现为光诱导吸收信号. 随着抽运光子能量的降低, 逐渐接近 $d_{(x^2-y^2),(xy)} \rightarrow d_{(z^2)}$ 跃迁能量时, $\Delta T/T$ 从光诱导吸收变为光诱导漂白信号. 当延迟时间大于 5 ps 时, 各抽运光子能量激发下的 $\Delta T/T$ 几乎不再随时间变化.

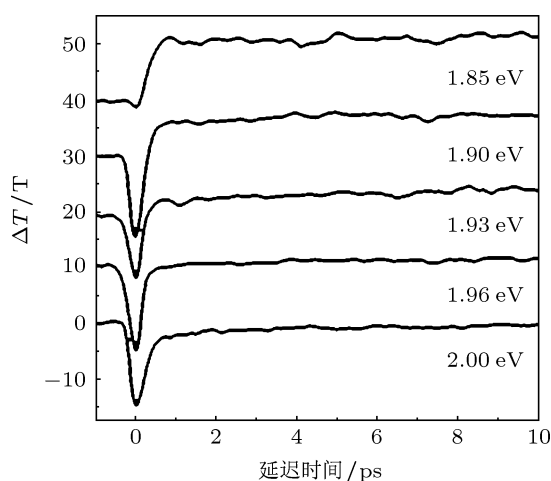


图 2 室温下, 不同能量抽运光激发下的瞬态透射率变化

图 3(a) 为光子能量 1.7 eV, 功率密度 0.8 mJ/cm^2 的抽运光激发时, 不同温度下 $\Delta T/T$

随延迟时间的响应. 将零延迟时间处的探测光透过变化率记为 $\Delta T_0/T$. 图 3(b) 记录了 $\Delta T_0/T$ 随温度的变化关系. 当温度小于临界温度 120 K, $\Delta T_0/T$ 骤减, 表明此时抽运光子能量已偏离 Mn^{3+} 离子的 $d-d$ 跃迁. 所谓 Mn^{3+} 离子的 $d-d$ 跃迁 (如图 1(b) 所示), 指的是通过抽运光激发, 电子吸收大小为 E_{dd} 的能量, 从基态轨道跃迁到没有电子占据的激发态轨道 $d_{(z^2)}$ 上. 当抽运光子能量小于 E_{dd} 时, Mn^{3+} 离子的 $d-d$ 跃迁将被阻止, 从而导致 $\Delta T_0/T$ 减小. 通过红外傅里叶光谱^[17-20], 人们发现六方晶系 RMnO_3 的 E_{dd} 随温度的降低将发生“蓝移”, 即随着温度的降低, Mn^{3+} 离子的 $d-d$ 跃迁能增加约 0.15 eV. 这与我们所观察到 $\Delta T_0/T$ 随温度的降低而减小是一致的.

通常认为, 能级的变化可能与温度依赖的晶格变化有关. 随着温度的降低, 晶格收缩从而导致光谱跃迁的移动. 然而, 最近的中子散射研究发现, 在六角立方 YMnO_3 中, 当温度由 300 K 降低到 10 K 时, 晶格的体积只减小 0.3 %^[21], 但是通过红外傅里叶光谱观察到六角立方 RMnO_3 峰值能量变化了约 0.15—0.2 eV (约为 10%)^[20]. 因此随着温度的降低, 晶格体积微小的变化难以解释 $d-d$ 跃迁中所观察到的相对较大的能级变化. 磁致伸缩效应也可以改变晶格常数, 同样能够造成能级的移动. 然而, 这种效应比晶格收缩的效果小得多, 可以忽略不计. 有研究表明通过压缩 MnO_5 双锥体可以使 a/c 比率变大, Mn 原子的晶体场的劈裂会增加, 从而导致了 1.7 eV 吸收峰的“蓝移”^[18]. 但是, 中子散射研究表明在 YMnO_3 中, a/c 比率随着温度的降低而减小^[21], 这与能级“蓝移”的结果相违背, 因此可以排除晶格的温度依赖变化对能级“蓝移”的影响. 在六角立方 LuMnO_3 的研究中, Souchkov 等人认为 E_{dd} 的蓝移可能是由于 Mn 原子之间的超交换相互作用引起的, 这将导致反铁磁状态下的基态能级降低, 然而相对独立的激发态能级 $d_{(z^2)}$ 几乎不受影响^[19]. Choi 等人将“蓝移”归结为六方晶系 RMnO_3 中磁有序与电子结构的强耦合^[20]. Jang 等人提出填满电子的轨道 $d_{(z^2)}$ 使得 YMnO_3 材料体系处于短程反铁磁有序状态^[13,22], 而光学过程对短程反铁磁有序十分敏感^[20]. 这也是目前实验所观察到的转变温度 (约为 120 K) 高于奈尔温度 (80 K) 的原因. 实验结果同时表明超快光谱可以灵敏地探测由磁有序引起电子结构的改变^[23,24].

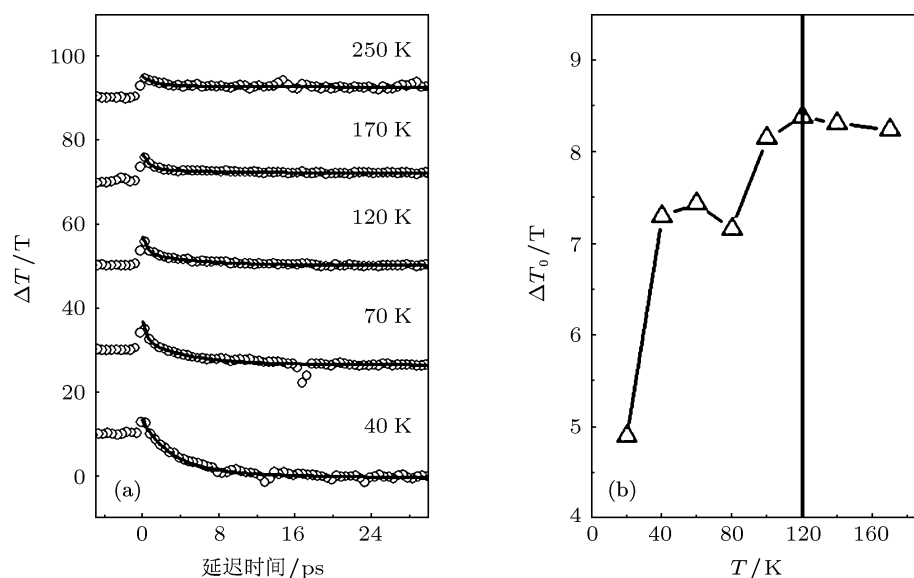


图3 (a) 光子能量 1.7 eV, 功率密度 0.8 mJ/cm^2 的抽运光激发时, 不同温度下的 $\Delta T/T$ 随延迟时间的响应及其双指数拟合结果; (b) $\Delta T_0/T$ 随温度的变化关系

对于瞬态透射率 $\Delta T/T$ 而言, 另一个重要的特征是弛豫过程. 可以分为三个部分: 1) 当激光脉冲作用到物质后, 在 100 fs 内, 电子首先升温至 T'_e , 经过 τ_{e-1} (几百 fs 到几个 ps), 通过电子-晶格相互作用将能量传递给晶格, 使得晶格和电子的温度达到一致, 这个过程被认为是快过程. 2) 自旋和声子相互作用, 经过 τ_{s-1} (几个到几百 ps) 达到热平衡, 这一过程被认为是慢过程. 3) 自旋-晶格热化后, 电子、晶格和自旋系统经过长达 ns 时间量级的磁化重取向或向衬底热扩散后, 最终回到初始状态, 即电子、声子和自旋温度达到平衡. 由于光学延迟线长度的限制, 目前不能准确测得这一时间常数. 因此, $\Delta T/T$ 的弛豫过程可以表示为^[14]

$$\Delta T/T = T_\infty + A \exp(-t/\tau_{e-1}) + B \exp(-t/\tau_{s-1}), \quad (1)$$

式中包含两个指数衰减过程, 含 τ_{e-1} 项代表快过程, 对应于亚皮秒时间尺度上的电子-声子热化过程; 含 τ_{s-1} 项代表慢过程, 对应于自旋-声子的热化过程, 通常从几个到数百皮秒范围内, 它包含了丰富的自旋-晶格相互作用信息. T_∞ 描述几百 ps 至几个 ns 的准平衡态. 通过 (1) 式拟合实验数据, 结果如图 3(a) 中实线所示. 本文主要讨论电子-声子的热平衡行为. 如图 4 所示, 当温度低于 80 K, τ_{e-1} 从 0.5 ps 增加到 3.1 ps, 这表明当温度低于奈尔温度时, 电子-声子的耦合强度减弱. Rasing 等人的研究表明, TmFeO_3 可以在约 10 ps 内完成自旋

重取向^[25]. 由此可以推断, 当温度低于奈尔温度, YMnO_3 薄膜的长程反铁磁性显著增强, 自旋自由度开始将热能传给声子系统, 从而导致电子-声子相互作用强度减弱, 使得 τ_{e-1} 达到几个皮秒的时间尺度.

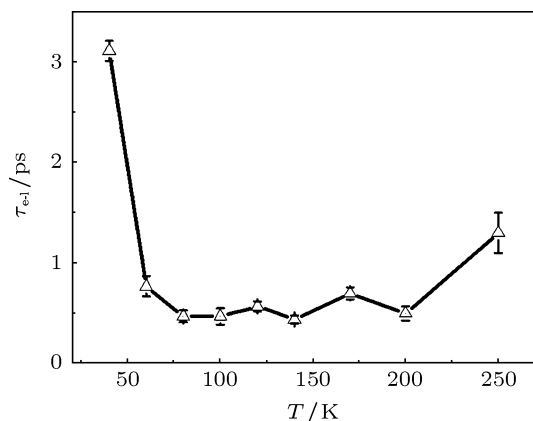


图4 YMnO_3 的快分量的弛豫时间 (τ_{e-1}) 随温度 T 的变化趋势

4 结论

通过利用波长及温度依赖的时间分辨光谱技术, 系统研究了 YMnO_3 薄膜的光诱导载流子动力学过程. 当抽运光子能量为 1.70 eV 时, 对应于 Mn^{3+} 离子 $d_{(x^2-y^2), (xy)} \rightarrow d_{(z^2)}$ 的共振跃迁, 此时的透射率信号为光诱导漂白. 在共振激发情况下, 随着温度的降低, 零延迟时间处的透射率信号

逐渐减小, 这起源于短程反铁磁有序诱导 Mn^{3+} 离子 $d-d$ 能级发生“蓝移”. 实验结果表明局域光学过程可以灵敏地探测磁有序诱导的电子结构变化. 透射率信号的快、慢弛豫过程分别对应于电子-声子相互作用和声子-自旋相互作用. 当温度低

于奈尔温度后, 快过程的弛豫时间显著增加, 表明电子-声子相互作用强度减弱. 这些结果都为理解多铁材料的电子、晶格和自旋间的动态相互作用提供了必要参考.

- [1] Lottermoser A T, Lonkai T, Amann U, Hohlwein D, Ihringer J, Fiebig M 2004 *Nature* **430** 541
- [2] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [3] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [4] Astrov N 1960 *Sov. Phys. JETP* **11** 708
- [5] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [6] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 03110
- [7] Yen F, Cruz C R, Lorenz B, Sun Y Y, Wang Y Q, Gospodinov M M, Chu C W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 180407
- [8] Chen Y H, Wang Y, Zuo F Y, Lai T S, Wu Y Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3548 (in Chinese) [陈宇辉, 王阳, 左方圆, 赖天树, 吴谊群 2009 物理学报 **58** 3548]
- [9] Wang W F, Chen K, Wu J D, Wen J H, Lai T S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117802 (in Chinese) [王文芳, 陈科, 邬静达, 文锦辉, 赖天树 2011 物理学报 **60** 117802]
- [10] Jin Z M, Guo F Y, Ma H, Wang L H, Ma G H, Chen J Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087803 (in Chinese) [金钻明, 郭飞云, 马红, 王立华, 马国宏, 陈建中 2011 物理学报 **60** 087803]
- [11] Shih H C, Chen L Y, Luo C W, Wu K H, Lin J Y, Juang J Y, Uen T M, Lee J M, Chen J M, Kobayashi T 2011 *New Journal of Physics* **13** 0530
- [12] Lim D, Averitt R D, Demars J, Taylor A J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4800
- [13] Jang K J, Lee H, Lee S, Ahn J, Ahn J S, Hur N, Cheong S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 031914
- [14] Jin Z M, Ma H, Li G F, Xu Y, Ma G H, Cheng Z X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 021106
- [15] Wu K H, Chen H J, Chen Y T, Hsieh C C, Luo C W, Uen T M, Juang J Y, Lin J Y, Kobayashi T, Gospodinov M 2011 *Eur. Phys. Lett.* **94** 27006
- [16] Cai C F 2007 *M. S. Dissertation* (Taiwan: National Chiao Tung University) (in Chinese) [蔡财福 2007 硕士学位论文 (台湾: 国立交通大学)]
- [17] Rai R C, Cao J, Musfeldt J L, Kim S B, Cheong S W, Wei X 2007 *Phys. Rev. B* **75** 184414
- [18] Choi W S, Kim D G, Seok S, Seo S S A, Moon S J, Lee D, Lee J H, Lee H S, Cho D Y, Lee Y S, Murugavel P, Yu J, Noh T W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 045137
- [19] Souchkov A B, Simpson J R, Quijada M, Ishibashi H, Hur N, Ahn J S, Cheong S W, Millis A J, Drew H D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 027203
- [20] Choi W S, Moon S J, Seo S S A, Lee D, Lee J H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 054440
- [21] Lee S, Pirogov A, Kang M, Jang K H, Yonemura M, Kamiyama T, Cheong S W, Gozzo F, Shin N, Kimura H, Noda Y, Park J G 2008 *Nature* **451** 805
- [22] Katsufuji T, Mori S, Masaki M, Moritomo Y, Yamamoto N, Takagi H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 104419
- [23] Shih H C, Lin T H, Luo C W, Lin J Y, Uen T M, Juang J Y, Wu K H, Lee J M, Chen J M, Kobayashi T 2009 *Phys. Rev. B* **80** 024427
- [24] Lobad A I, Averitt R D, Kwon C, Taylor A J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 24
- [25] Kimel A V, Kirilyuk A, Tsevetkov A, Pisarev R V, Rasing T 2004 *Nature* **429** 850

Ultrafast spectroscopy of the Mn^{3+} d—d transition in YMnO_3 film*

Xu Yue¹⁾ Jin Zuan-Ming¹⁾ Li Gao-Fang¹⁾ Zhang Zheng-Bing¹⁾ Lin Xian¹⁾
Ma Guo-Hong¹⁾† Cheng Zhen-Xiang²⁾

1) (Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (Institute for Superconductor and Electronic Materials, University of Wollongong, North Wollongong, NSW 2500, Australia)

(Received 23 December 2011; revised manuscript received 21 February 2012)

Abstract

Photoinduced carrier dynamic behavior of the Mn^{3+} 3d resonance excitation of YMnO_3 thin film is studied by the femtosecond time resolved spectroscopy. The photon energy of the pump pulse is tuned to 1.70 eV, which is corresponding to the Mn^{3+} 3d energy level at room temperature. With resonant excitation, the transient transmission signals at the zero-delay time gradually increase with temperature increasing. The temperature dependent transmission change results from the blue shift of the Mn^{3+} 3d energy level, which is believed to originate from the short-range antiferromagnetic order in YMnO_3 film. In addition, the fast and slow relaxations of the transient signal arise from electronic-phonon and phonon-spin interactions, respectively. When the temperature is lower than T_N , the relaxation time of the fast process increases significantly, which indicates that the strength of electronic-phonon coupling is restrained by the long-range antiferromagnetic order.

Keywords: femtosecond pump-probe technology, YMnO_3 thin film, electron-phonon interaction

PACS: 78.47.D-, 75.85.+t, 74.25.Kc

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174195), the Basic Research Program Science and Technology Committee of Shanghai, China (Grant No. 09530501100), and the Foundation of Priority Academic Discipline of Shanghai, China (Grant No. S30105).

† E-mail: ghma@staff.shu.edu.cn