

# Kopplung ferroelektrischer und antiferromagnetischer Ordnung in hexagonalem $RMnO_3$

Th. Lottermoser<sup>1</sup>, M. Fiebig<sup>1</sup>, D. Fröhlich<sup>1</sup>, M. Maat<sup>1</sup>, V. V. Pavlov<sup>2</sup>, R. V. Pisarev<sup>2</sup>

AM 9.80

1) Institut für Physik, Universität Dortmund, 44221 Dortmund, Deutschland

2) Ioffe Physikalisch-Technisches Institut der Russischen Akademie der Wissenschaften, 194021 St. Petersburg, Rußland

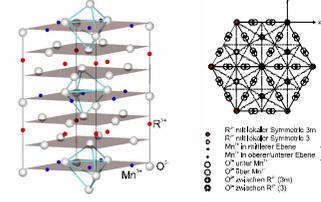


## Ferroelektromagnetisches $RMnO_3$

Hexagonale  $RMnO_3$ -Verbindungen (R=Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) zeigen koexistierende ferroelektrische (fel) und antiferromagnetische (afm) Ordnung

**ZIEL** ➤ Separate Untersuchung der langreichweitigen Ordnungen  
➤ Kopplung des fel. und des afm. Ordnungsparameter

### Ferroelektrische Ordnung ( $T_C = 570...990$ K)



**Symmetrie:**

Paraelektrisch:  
 $P6_3/mmc$

Ferroelektrisch:  
 $P6_3cm$   
2 FEL Domänen

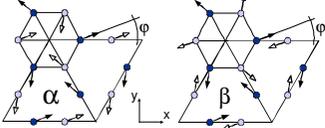
Antiferromagnetisch:  
 $\varphi = 0^\circ$   
 $\alpha_x, P6_3cm, \beta_y, P6_3cm$

$\varphi = 90^\circ$   
 $\alpha_x, P6_3cm, \beta_y, P6_3cm$

$0^\circ < \varphi < 90^\circ$   
 $\alpha_p, P6_3, \beta_p, P6_3$   
2-4 AFM Domänen

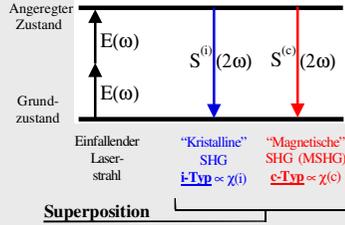
4-8 elektromagnetische Domänen

### Antiferromagnetische Ordnung ( $T_N = 70...130$ K)



Magnetische Ordnung der Seltenerdspins ( $T_C < 6$  K) >>> AM 9.69

## Erzeugung der zweiten Harmonischen



Quellterm für SHG:  $P_i(2\omega)^{SH} = \epsilon_0 \chi_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega)$   
SH-Signalintensität:  $I_{SH} \propto |P(c) + P(i)|^2$   
 $\propto |\chi^2(c) + A e^{i\psi} \chi^2(i)|^2 I^2(\omega)$   
immer > 0 Interferenzterm

A: Amplitudenverhältnis des i- und c-Beitrags  
 $\psi$ : Phase zwischen den komplexen Suszeptibilitäten  
A und  $\psi$  können experimentell kontrolliert werden

„Kristalline“ SHG ~ ferroelektrische Ordnung  
„Magnetische“ SHG ~ antiferromagnetische Ordnung  
Kein SHG-Signal im para-elektromagnetischen Kristall!

## Beiträge zum SHG-Signal

Kristalline und magnetische SHG-Tensorkomponenten

$\varphi_{spin}$ in first panel	Space group	Tensor components for electric-dipole SHG
crystalline SHG (i-type)		
—	$P6_3cm$	$\chi_{xxx}^{(i)} = \chi_{xxx}^{(c)} = \chi_{xyx}^{(i)} = \chi_{xyx}^{(c)} = \chi_{xyy}^{(i)} = \chi_{xyy}^{(c)}$
magnetic SHG (c-type)		
$\alpha_x$	$P6_3cm$	$\chi_{yyy}^{(c)} = -\chi_{xxx}^{(c)} = -\chi_{xyx}^{(c)} = -\chi_{xyy}^{(c)}$
$\alpha_y$	$P6_3cm$	$\chi_{xxx}^{(c)} = -\chi_{yyy}^{(c)} = -\chi_{xyx}^{(c)} = -\chi_{xyy}^{(c)}$
$\alpha_p$	$0^\circ < \varphi_{spin} < 90^\circ$	$\alpha_x \oplus \alpha_y$
$\beta_x$	$P6_3cm$	$\chi_{xxx}^{(c)} = \chi_{yyy}^{(c)} = \chi_{xyx}^{(c)} = -\chi_{xyy}^{(c)}$
$\beta_y$	$P6_3cm$	$\chi_{xxx}^{(c)} = \chi_{yyy}^{(c)} = \chi_{xyx}^{(c)} = \chi_{xyy}^{(c)} = \chi_{xyx}^{(i)} = \chi_{xyy}^{(i)}$
$\beta_p$	$0^\circ < \varphi_{spin} < 90^\circ$	$\beta_x \oplus \beta_y$

Magnetische und kristalline Beiträge führen zu unterschiedlichen SHG-Auswahlregeln.

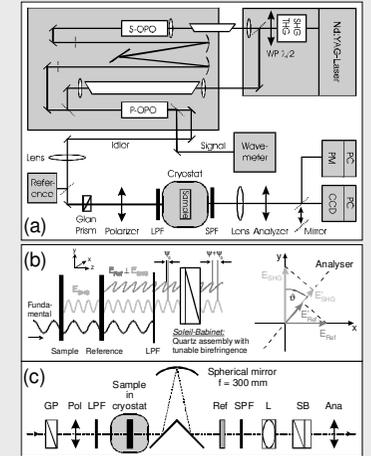
Ferroelektrische und antiferromagnetische Information trennbar über Selektion der Polarisierungen der Grundwelle und 2. Harmonischer

## Symmetriereduktion durch Spin-z-Komponente

Type of ordering	$\langle S_z \rangle = 0$	$\langle S_z \rangle \neq 0$ ferromagnetic coupling	$\langle S_z \rangle \neq 0$ antiferromagnetic coupling
$\langle S_{xy} \rangle = 0$	—	$6mm$	$6mm$
$\alpha_x$	$6mm$	$3m_y$	$6mm$
$\alpha_y$	$6mm$	$3m_x$	$6$
$\alpha_p$	$6$	$3$	$6$
$\beta_x$	$6mm$	$6mm$	$3m_y$
$\beta_y$	$6mm$	$6$	$3m_x$
$\beta_p$	$6$	$6$	$3$

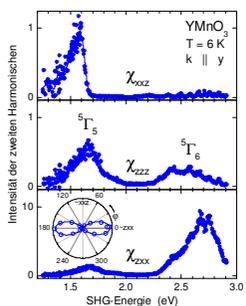
Möglichkeit zu schwachem Ferro- ( $\beta_x, \beta_y$ ) und zu schwachem Antiferromagnetismus ( $\alpha_x, \alpha_y$ ) in Richtung der hexagonalen Achse

## Experimenteller Aufbau



- Frequenzverdreifender Nd:YAG-Laser (3 ns-Pulse,  $\leq 100$  Hz) bei 355 nm, pumpt einen zweistufigen optisch-parametrischen Oszillator; OPO-Emission bei 400-3000 nm; räumlich und spektral aufgelöste Detektion
- Prinzip der Phasenmessung mit SHG-Wellenfeldern
- Prinzip der Phasenmessung mit Zwischenabbildung

## FEL und AFM Spektren der SHG

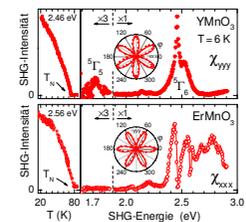


### Ferroelektrische Spektren

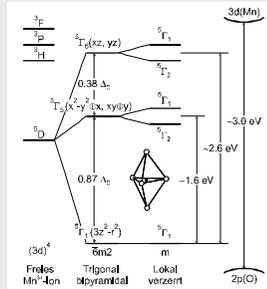
- Signal vom i-Typ; erlaubt und beobachtet unterhalb  $T_C$
- $\chi_{xxx}$  als stärkste SHG-Komponente
- Zweizählige Anisotropie des SHG-Signals
- Breite  $d-d$ -Übergänge des  $Mn^{3+}$ -(3d)-Ions; daher weitgehend unabhängig von R
- Übergänge mit Doppelstruktur bei 1.6 eV und 2.6 eV

### Antiferromagnetische Spektren

- Signal vom c-Typ; erlaubt und beobachtet unterhalb  $T_N$
- Je nach magnetischer Symmetrie  $\chi_{yyy}$  oder  $\chi_{xxx}$  als einzige Komponente;  $P6_3cm \sim \chi_{yyy}$  (Y),  $P6_3cm \sim \chi_{xxx}$  (Er)
- Sechs-zählige Anisotropie des SHG-Signals
- Spektren abhängig von magnetischer Symmetrie; Übergang bei 1.7 eV nur in  $YMnO_3$

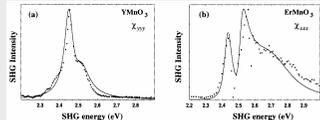


## Modell der $d-d$ -Übergänge in $Mn^{3+}$



Mikroskopisch (Y. Tanabe et al.): Single-Ion-Modell & Exzitontheorie

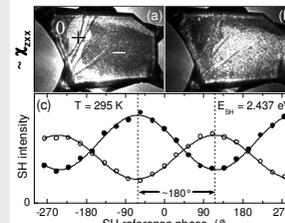
- $Mn^{3+}$  in trigonal bipyramidalen Ligandenfeld
- Ferroelektrische Verzerrung, Spin-Bahn-Wechselwirkung
- Anregungsaustausch zwischen benachbarten  $Mn^{3+}$ -Ionen



Anpassung mit dem gleichem Parametersatz und Mn-Spin  $\langle S_z \rangle$  als Variable

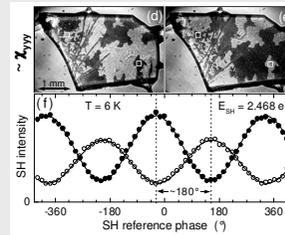
Übergang  ${}^5T_1({}^6A_1) \rightarrow {}^5T_2({}^6E_3)$  für  $\chi_{yyy}(c)$  bei 1.7 eV durch schwachen Antiferromagnetismus der Mn-Spins in z-Richtung (für  $\chi_{xxx}(c)$  verboten)!

## FEL und AFM Domänenstrukturen



Gezielte Einstellung FEL Domänen durch Polen bei  $10^5$  V/cm  $\gg \gg$  DF 1.8

Zwei  $180^\circ$ -Domänen (+/-) mit relativer Phase  $\pi$  zwischen  $\chi_{xxx}(i,+)$  und  $\chi_{xxx}(i,-)$   
Ungepolter Bereich (0) dunkel durch Koexistenz von Domänen in  $\mu m$ -Bereich



Zwei  $180^\circ$ -Domänen (+/-) mit relativer Phase  $\pi$  zwischen  $\chi_{yyy}(c,+)$  und  $\chi_{yyy}(c,-)$

Irreversible Domänenform, scheinbar unabhängig von FEL Struktur

Keine Anzeichen für Kopplung FEL und AFM Ordnungsparameter!  
Aber: Was ist dann die Quelle der magnetischen SHG?

## Mögliche Kopplungsmechanismen

### SHG-Beiträge höherer Ordnung:

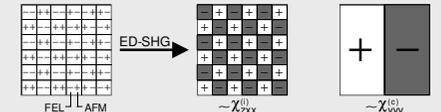
$e^{ikr} = 1 + \dots$  Elektrischer Dipol (ED)  $\chi^{(2)} \sim \langle ED \rangle \langle ED \rangle \langle ED \rangle$   
 $e^{ikr} - 1 = ikr + \dots$  Magnetischer Dipol (MD)  $\chi^{(2)} \sim \langle MD \rangle \langle ED \rangle \langle ED \rangle$   
Elektrischer Quadrupol (EQ)  $\chi^{(2)} \sim \langle EQ \rangle \langle ED \rangle \langle ED \rangle$

SH type	Relevant tensor components for SHG with $\vec{k}    \vec{e}_z$	Source term $\vec{S}$ for SHG	Components $ijk$ for the process $E_k E_j \rightarrow S_i$
ED	$-\chi_{yyy}^{(c)} = \chi_{xxx}^{(c)} = \chi_{xyx}^{(c)} = \chi_{xyy}^{(c)}$	$\mu_0 \frac{\partial^2 P_{zz}}{\partial t^2}$	$yyy = -yxx = -xyx = -xxy$
MD	$-\chi_{xxx}^{(c)} = \chi_{xyx}^{(c)} = \chi_{xyy}^{(c)} = \chi_{yyy}^{(c)}$	$\mu_0 \left( \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{M}_{zz}}{\partial t} \right)_z$	$yyy = -yxx = -xyx = -xxy$
EQ	$-\chi_{xyy}^{(c)} = \chi_{yxx}^{(c)} = \chi_{xyx}^{(c)} = \chi_{xyy}^{(c)}$	$-\mu_0 \left( \frac{\partial^2 Q_{zz}}{\partial t^2} \right)_z$	$yyy = -yxx = -xyx = -xxy$

MD, EQ: Erlauben SHG-Signal ohne FEL-AFM-Kopplung  
ED: Nur bilineare Kopplung bricht Inversion und erlaubt SHG

Unabhängigkeit FEL und AFM Domänen deutet auf MD/EQ-SHG

Aber: Bevorzugte Paarung bestimmter FEL/AFM-Domänen führen auf scheinbar unabhängige Domänen trotz Kopplung der Ordnungsparameter



Wegen gleicher Auswahlregeln für zweite Harmonische mögliche Unterscheidung nur durch k-Raum-Spektroskopie