

Optical and magneto-optical study of the cerium monochalcogenides and monopnictides in the infrared

Doctoral Thesis

Author(s):

Pittini, Raniero

Publication date:

1995

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001513196>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 11221

Optical and Magneto-Optical Study of the Cerium Monochalcogenides and Monopnictides in the Infrared

A dissertation
submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

Raniero Pittini

dipl. Phys. ETHZ
born on February 13, 1966
citizen of Locarno, TI

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Wachter, examiner
Prof. Dr. J. Schoenes, co - examiner

1995

Abstract

In this work, the optical and magneto-optical study of the cerium monochalcogenides and monopnictides is presented. These already largely studied materials did not stop to surprise yet and gave us the opportunity to discover completely new optical as well as magneto-optical effects. Also, really giant magneto-optical Kerr effects were observed on most of these materials.

The cerium monochalcogenides are metals and show a high and sharp Kerr rotation peak of -22.08° at 3.04 eV for CeS, -5.51° at 2.60 eV for CeSe and -3.32° at 1.99 eV for CeTe. The trend of the relative magnitude of these Kerr rotation peaks surprises in the series of the cerium monochalcogenides, because the strongest Kerr rotation was measured on the compound with the weakest magnetization at the conditions of the magneto-optical experiment, i.e. CeS. In the light of a p-f mixing model in which only a part of the f electrons occupy the 'effective' 4f level, the maximum Kerr rotation due to the 4f (eff) \rightarrow 5d transition ends to be proportional to the amount of f electrons available in the effective 4f level. Therefore, in these materials the p-f mixing tunes the magnitude of the observed Kerr signal. At the conditions of the magneto-optical experiment, i.e. $B = 5$ T and $T = 2$ K for CeTe and $B = 10$ T at $T = 1.5$ K for CeS and CeSe, the magnetic moment of the crystal field I_7 state was saturated in CeTe, while it was by far not saturated in CeS and CeSe (Dönni et al. 1993). As a consequence, the lineshape of the 4f \rightarrow 5d transition in the off-diagonal conductivity is 'paramagnetic' in CeTe while it is 'diamagnetic' in CeSe and CeS. We conclude that among the cerium monochalcogenides CeTe has the strongest orbital polarization. This surprises because CeS is the strongest ionic-bound material in the series and has therefore the strongest crystal field. On the other hand, in CeS the 4f moment is most strongly 'diluted' by f-band mixing effects, due to the shortest interionic spacing in the series.

LaSe was studied as reference material to CeSe. Indeed, lanthanum has the same electronic configuration as Ce with exception of the 4f¹ state, unoccupied in La. With our great surprise, the optical conductivity of LaSe exhibits the same weak structure that corresponds to the main feature in the Kerr spectrum of CeSe for which it was assigned to a 4f \rightarrow 5d transition. Similarly was observed in the comparison between the features

in the region of the plasma minimum of Nd_3S_4 and La_3S_4 (Schoenes et al. 1988). The magneto-optical Kerr spectrum measured on LaSe clarified this puzzle. A significant and sharp structure develops in the Kerr spectrum of LaSe. The Kerr rotation reaches the respectable magnitude of 2.1° at 2.77 eV and it is positive, i.e. opposite to the sign observed in the main Kerr rotation feature of CeSe, indicating that the $4f^1$ level enters as final state in the main observed magneto-optical transition of LaSe.

The cerium monopnictides are semimetals. The main magneto-optical Kerr feature appears in the infrared between 0.25 eV and 0.8 eV. For this reason, the magneto-optical set-up was extended into the infrared and allows now measurements of the polar magneto-optical rotation and ellipticity down to 0.23 eV with an accuracy of 0.003° over the most part of the available photon energy range. In the range between 0.23 eV and 0.8 eV, the largest possible Kerr rotation of 90° could be measured on CeSb. Indeed, a rotation of $+90^\circ$ is equivalent to a rotation of -90° . The observed Kerr rotations can be considered to belong to a new dimension, in particular when compared with the Kerr rotations of a few tenths of degree observed in iron and in the nowadays commercialized films for magneto-optical recording. Also, in order to analyze the large observed Kerr effects in terms of off-diagonal conductivity, an exact formalism was developed.

The infrared optical reflectivity of the cerium monopnictides below 0.6 eV exhibits a strong temperature dependence. New interband transitions occur in the region of weak intraband and interband transitions. In CeAs, the effect of electron-phonon scattering and the temperature dependence of the free-carrier density cause a shift of the plasma edge. In CeSb and CeBi, the antiferromagnetic ordering leads to new structures in the region of the plasma edge. The effect is best observed in CeBi, the material with the strongest magnetic coupling, due to the largest amount of available valence holes. In the optical reflectivity of CeBi, the transition from the paramagnetic phase to the antiferromagnetic $+ -$ phase leads to a folding of the Brillouin zone into two. As a consequence, new interband absorptions become possible. A second magnetic phase transition to the phase $+ + - -$ is observed at lower temperatures. The periodicity of $4a$ causes the folding of the Brillouin zone into four and new interband transitions connected with the antiferromagnetic spin arrangement are observed.

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden optische und die magneto-optische Untersuchungen an den Cer-Monochalkogeniden und Cer-Monopniktiden vorgestellt. Diese bereits weitgehend untersuchten Materialien boten weitere Überraschungen und zeigten neue optische und magneto-optische Effekte. Unter anderem wurde ein gigantischer magneto-optischer Kerr-Effekt an den meisten dieser Materialien beobachtet.

Die Cer-Monochalkogenide sind Metalle und zeigen in der Kerr-Rotation einen scharfen Peak von -22.08° bei 3.04 eV bei CeS, -5.51° bei 2.60 eV bei CeSe und -3.32° bei 1.99 eV bei CeTe. Der Verlauf der Kerr-Rotation in der Reihe der Cer-Monochalkogenide verhält sich anomal. Die grösste Kerr-Rotation wurde am Material mit der niedrigsten Magnetisierung (CeS) gemessen. In einem p-f Hybridisierungsmodell, in welchem nur ein Teil der f-Elektronen das 'effektive' 4f Niveau besetzt, ist die Kerr-Rotation, die von einem 4f (eff) \rightarrow 5d Übergang herrührt, proportional zum f-Anteil des effektiven 4f-Levels. Die p-f Hybridisierung bestimmt deshalb die Grösse der Kerr-Rotation bei den Cer-Monochalkogeniden. Die Linienform des 4f \rightarrow 5d Übergangs in der nichtdiagonalen Leitfähigkeit spiegelt die Tatsache wider, dass bei CeTe das magnetische Moment des Kristallfeldniveaus Γ_7 gesättigt ist, im Gegensatz zu CeS und CeSe (Dönni et al. 1993). Wir schliessen daraus, dass die stärkste orbitale Polarisation unter den Cer-Monochalkogeniden bei CeTe auftritt. Das Erstaunliche daran ist, dass CeTe innerhalb der Reihe am wenigsten ionisch bindet und sein Kristallfeld deshalb am schwächsten ist. Dennoch ist das 4f-Moment in CeS am stärksten durch f-Band Hybridisierung verdünnt, da dort die Abstände zwischen den Ionen am kürzesten sind.

LaSe wurde als Referenzmaterial zu CeSe untersucht, da La dieselbe Elektronenkonfiguration wie Ce hat, bis auf den 4f¹ Zustand, der in La unbesetzt ist. Erstaunlicherweise fanden wir in der diagonalen optischen Leitfähigkeit von LaSe dieselbe Struktur, die wir bei CeSe einem 4f \rightarrow 5d Übergang zugeordnet hatten. Eine ähnliche Struktur wurde in den Regionen der Plasma-Minima von Nd₃S₄ und La₃S₄ gefunden (Schoenes et al. 1988). Das magneto-optische Kerr-Spektrum von LaSe löste das Problem. Die Kerr-Rotation von LaSe erreicht den beachtlichen Wert von 2.1° bei

2.77 eV und ist positiv, d.h. mit anderem Vorzeichen als die stärkste Kerr-Struktur in CeSe. Die weist darauf hin, dass das $4f^4$ Level in LaSe als Endzustand in den stärksten magneto-optischen Kerr-Peak eingeht.

Die Cer-Monopniktide sind halbmimetallisch. Die magneto-optische Hauptstruktur liegt zwischen 0.25 eV und 0.8 eV. Die magneto-optische Messapparatur wurde deshalb ins Infrarote erweitert und erlaubt nun Messungen der polaren magneto-optischen Kerr-Rotation und Elliptizität bis 0.23 eV, mit einer Auflösung von 0.003° für fast alle erreichbaren Wellenlängen. Zwischen 0.23 eV und 0.8 eV wurde an CeSb die maximal mögliche Kerr-Rotation von 90° gemessen. Eine Kerr-Rotation von $+90^\circ$ ist äquivalent zu einer Kerr-Rotation von -90° . Der in CeSb beobachtete riesige Kerr-Effekt gehört zu einer neuen Dimension, vor allem wenn man die Kerr-Rotation von 90° mit den wenigen zehntel Grad vergleicht, die man bei Eisen oder den heutzutage kommerziell erhältlichen magneto-optischen Speichermedien findet. Um aus dem grossen Kerr-Effekt die nichtdiagonale Leitfähigkeit zu bestimmen, musste ein exakter Formalismus entwickelt werden.

Die optische Reflektivität der Cer-Monopniktide im Infraroten unterhalb 0.6 eV zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Neue Interbandübergänge treten in der Region von schwachen Intraband- und Interbandübergängen auf. Bei CeAs bewirken Elektron-Phonon-Streuung und die Temperaturabhängigkeit der Dichte der freien Ladungsträgern eine Verschiebung der Plasmakante. Bei CeSb und CeBi führt die antiferromagnetische Ordnung zu neuen Strukturen in der Region der Plasmakante. Der Effekt ist am besten bei CeBi zu erkennen. Der Übergang von der paramagnetischen Phase in die antiferromagnetische $+ -$ Phase bewirkt eine Faltung der Brillouin-Zone in zwei Zonen. In der optischen Reflektivität von CeBi entstehen dadurch neue Interbandübergänge. Ein zweiter magnetischer Phasenübergang zur Phase $+ + - -$ wird im optischen Signal bei tiefen Temperaturen beobachtet. Die Periodizität $4a$ der Spinstruktur bewirkt die Faltung der Brillouin Zone in vier Zonen. Dadurch entstehen weitere Interbandübergänge.