Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 9, с. 555 – 559 © 2009 г. 10 мая

Локализация электронов проводимости в ферромагнитных кластерах AuFe

А. С. Прохоров, Е. С. Жукова, Б. П. Горшунов, М.Б.С.Гессельберг[+1)], *Дж. Аартс*[+1)], *Г. Дж. Нейвеньюс*[+1)], *С. Кайзер*[*1)], *М. Дрессель*[*1)]

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 117942 Москва, Россия

[+]*Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden University, Leiden, The Netherlands*

[*]*1.Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany*

Поступила в редакцию 4 февраля 2009 г.

После переработки 23 марта 2009 г.

Выполнены измерения спектров оптической проводимости концентрированных растворов $Au_{1-x}Fe_x$, $x = 17$ ат.% и 22 ат.%, в интервале частот $10-33 \cdot 10^3\,см^{-1}$ при комнатной температуре. Результаты анализируются вместе с данными ранних оптических измерений составов с $x = 4-12$ ат.%. Установлено, что для концентраций Fe ниже 4 ат.% величины магнитного вклада $\sigma_{magn} = \sigma_{AuFe} - \sigma_{Au}$ в низкочастотную ($10\,см^{-1}$) и в статическую проводимость практически совпадают, в то время как для более высоких концентраций низкочастотный магнитный вклад значительно превышает статический. В образцах с концентрациями $x = 6-22$ ат.% обнаружена полоса поглощения на частотах 1000–3000 $см^{-1}$. Происхождение обнаруженных эффектов связывается с локализацией электронов проводимости внутри кластеров, содержащих ферромагнитно-упорядоченные ионы железа.

PACS: 75.50.Lk, 78.30.Er, 78.66.−w

1. Введение. Несмотря на значительный объем накопленного экспериментального материала по свойствам спиновых стекол и разнообразие микроскопических моделей, природа основного состояния этих объектов сегодня остается до конца невыясненной [1]. При этом некоторые открытые вопросы имеют более широкую значимость, как, например, природа фазового перехода в состояние спинового стекла. Если при "обычном" фазовом переходе низкотемпературная фаза характеризуется более высокой симметрией, то спин-стекольное состояние является принципиально разупорядоченным, в связи с чем дискутируются вопросы о том, может ли вообще такой переход рассматриваться как термодинамический фазовый переход, и что при этом является параметром порядка. Подобные нерешенные проблемы, касающиеся природы основного состояния спиновых стекол, позиционируют эти объекты среди наиболее привлекающих внимание в современной физике твердого тела и стимулируют дальнейшее накопление всестороннего экспериментального материала. Центральную роль в формировании свойств спинового стекла играют электроны проводимости, через посредство которых осуществляется взаимодействие между магнитными моментами примеси – взаимодействие Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ). И хотя одним из наиболее мощных методов изучения свойств электронной подсистемы является оптическая спектроскопия, экспериментальный материал по оптическим свойствам спиновых стекол до последнего времени в литературе полностью отсутствовал. Нами были выполнены первые подобные исследования на примере "классического", наиболее всесторонне изученного материала $Au_{1-x}Fe_x$ с умеренными концентрациями ($x < 6$ ат.%), позволившие обнаружить в спин-стекольной фазе на частотах 10–40 $см^{-1}$ особенность в спектре оптической проводимости, обусловленную щелью подвижности в подсистеме электронов, вовлеченных в РККИ-взаимодействие между магнитными центрами Fe [2]. В данном сообщении мы представляем результаты первых оптических измерений более концентрированных растворов, $x = 17$ ат.% и $x = 22$ ат.%, которые характеризуются возникновением ферромагнитных кластеров. Целью при этом было изучить влияние эффектов кластеризации на электронные свойства $Au_{1-x}Fe_x$, а также кроссовер из состояния спинового стекла в состояние "сплава" с ферромагнитными кластерами.

2. Эксперимент. Как и в работе [2], образцы представляли собой пленки (толщиной около 30 нм), нанесенные на подложки из высокоомного кремния.

[1)] M.B.S. Hesselberth, J. Aarts, G.J. Nieuwenhuys, S. Kaiser, M. Dressel.

Составы с концентрациями $x = 17$ ат.% и $x = 22$ ат.% готовились осаждением высокочистых золота и железа в атмосфере аргона в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} торр). Характеризация пленок методом анализа спектра обратного рассеяния заряженных частиц (RBS) и электронно-зондового микроанализа (EPMA) показала, что они являются однородными по толщине и по составу. Измерения магнитной восприимчивости и мюонной релаксации в пленках с меньшей концентрацией Fe, выращенных в аналогичных условиях, отчетливо демонстрируют переход в состояние спинового стекла с характерной температурой T_f, совпадающей с температурой перехода массивных образцов. Для оптических измерений использовались несколько спектрометров – квазиоптический терагерцовый спектрометр [3], фурье-спектрометр и оптический эллипсометр, что позволило определить спектры динамической проводимости пленок в широком интервале частот от $\nu = 10\,\text{см}^{-1}$ до $\nu = 33000\,\text{см}^{-1}$. Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис.1 показаны спектры коэффициента отражения пленок $Au_{1-x}Fe_x$ с $x = 17$ ат.% и $x = 22$ ат.%, вместе со спектрами для пленок $x = 0$ (Au) и $x = 6$ ат.%, взятыми из нашей работы [2]. Спектры имеют вид, типичный для металлов [4]: на низких частотах отражение велико, на высоких частотах четко виден характерный для металлов плазменный край. Особенности на частотах $\nu > (2{-}3)\cdot 10^4\,\text{см}^{-1}$ связаны с межзонными переходами. Серыми линиями на рисунке показаны обработки спектров по методу наименьших квадратов с применением формул для коэффициента отражения двухслойной среды [5] – пленки на подложке (оптические параметры подложки определялись предварительно). Штриховые линии соответствуют обработке с помощью модели металлической проводимости Друде, описывающей свойства пленки как [4]

$$\sigma_D^*(\nu) = \frac{\sigma_{dc}}{1 - i\dfrac{\nu}{\gamma_D}}, \qquad (1)$$

где σ_{dc} – статическая проводимость, γ_D – частота релаксации носителей тока. Межзонные переходы выше 2000–3000 см^{-1} описывались с применением модели Лорентциана:

$$\sigma_L^*(\nu) = \frac{0.5\Delta\varepsilon\nu_0^2\nu}{\nu\gamma_L + i(\nu_0^2 - \nu^2)}, \qquad (2)$$

где $\Delta\varepsilon$ – диэлектрический вклад, ν_0 – собственная частота и γ_L – затухание. Как видно из рис.1, спектр

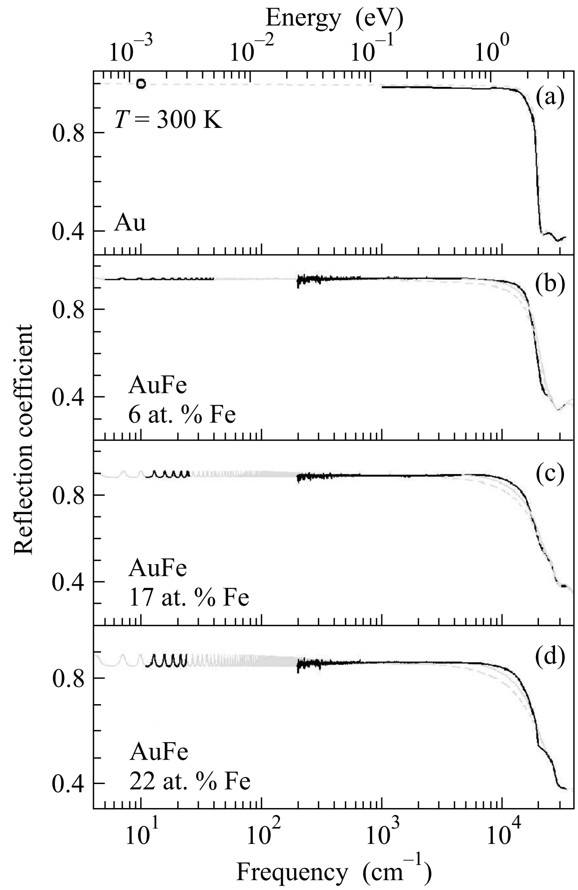

Рис.1. Спектры коэффициента отражения пленок (толщины около 30 нм) $Au_{1-x}Fe_x$, $x = 0$ (a), $x = 6$ ат.% ((b), [2]), 17 ат.% (x) и 22 ат.% (d), нанесенных на кремниевые подложки толщиной около 0.5 мм. Спектры измерены на фурье-спектрометре (частоты ниже $10^4\,\text{см}^{-1}$) и рассчитаны на основе спектров комплексной проводимости, измеренных на оптическом эллипсометре (частоты выше $10^4\,\text{см}^{-1}$) и на квазиоптическом терагерцовом спектрометре (частоты в районе $10{-}40\,\text{см}^{-1}$). Осцилляции на низких частотах связаны с интерференцией излучения внутри подложек. Серыми линиями показана обработка спектров с применением выражения (1), описывающего проводимость пленок в рамках модели Друде [4] (штриховые линии), а также с использованием выражения (1) и лорентциана (2), описывающего дисперсию спектров отражения в районе 1000–2000 см^{-1} и межзонные переходы выше $10^4\,\text{см}^{-1}$

отражения пленки Au хорошо описывается с использованием друдевского выражения (1), в то время как для всех пленок AuFe на частотах между $10^3\,\text{см}^{-1}$ и $10^4\,\text{см}^{-1}$ видны значительные отклонения от зависимости (1). Как демонстрируется сплошными серыми линиями на рис.1, включение дополнительного члена – лорентциана (2) с собственной частотой $\nu_0 = (2{-}3)\cdot 10^3\,\text{см}^{-1}$ – позволяет значительно улучшить качество обработки спектров пленок AuFe. Это свидетельствует о наличии дополнительного (по отношению к друдевскому) механизма дисперсии на данных частотах.

На рис.2 показаны спектры динамической проводимости $Au_{1-x}Fe_x$, полученные из обработки спектров коэффициентов отражения, представленных на рис.1: пунктирные линии соответствуют случаю, когда учитывается лишь друдевский механизм (1) (и выражение (2) для межзонных переходов), а сплошные линии отвечают обработке с учетом как друдевского (1), так и резонансного (2) слагаемых, причем последнее показано также отдельно (пунктирные линии). Из рисунка видно, что с ростом концентрации Fe наблюдается уменьшение низкочастотной (ниже $10^3\,см^{-1}$) проводимости пленок и увеличение частоты релаксации носителей заряда γ_D. Эти зависимости показаны отдельно на рис.3 вместе с зависимостью плазменной частоты носителей $\nu_{pl} = \sqrt{ne^2/\pi m}$ (n – концентрация носителей, m – эффективная масса). Возрастание частоты релаксации с увеличением концентрации Fe естественно связать с дополнительным по отношению к фононному рассеянием на магнитных моментах железа [2]. Уменьшение ν_{pl} с ростом x и соответствующее уменьшение σ_{dc} отвечает "перекачиванию" спектрального веса свободных носителей $f_D = \nu_{pl}^2/8 = ne^2/8\pi m$ в спектральный вес лоренциана $f_L = \Delta\varepsilon\nu_0^2/8$, причем, как показывает анализ, правило сумм $\int_0^\infty f(\nu)d\nu = \mathrm{const}$ [4, 6] при этом выполняется.

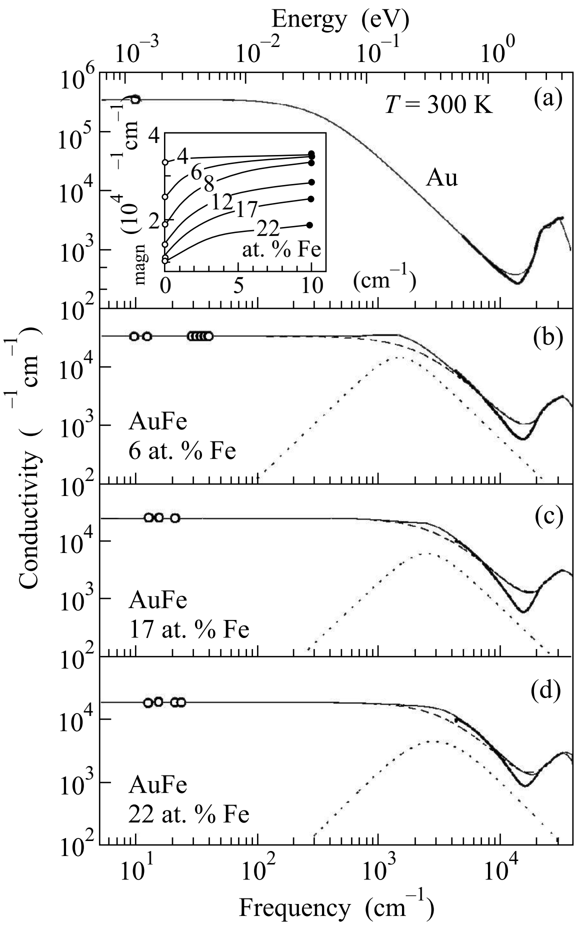

Рис.2. Спектры проводимости пленок $Au_{1-x}Fe_x$, $x = 0$ (a), $x = 6$ ат.% ((b), [2]), 17 ат.% (c) и 22 ат.% (d). Точки и толстые линии соответствуют прямым измерениям соответственно на квазиоптическом терагерцовом спектрометре и на оптическом эллипсометре. Штриховые линии соответствуют обработкам спектров коэффициента отражения (рис.1) с применением модели проводимости Друде, выражение (1), для описания проводимости пленок. Сплошная линия отвечает обработке с применением выражений (1) и (2). Вклад Лоренциана (2) показан отдельно пунктирной линией. На вставке показаны статические [8] (светлые точки) и низкочастотные ($10\,см^{-1}$, черные точки) проводимости пленок

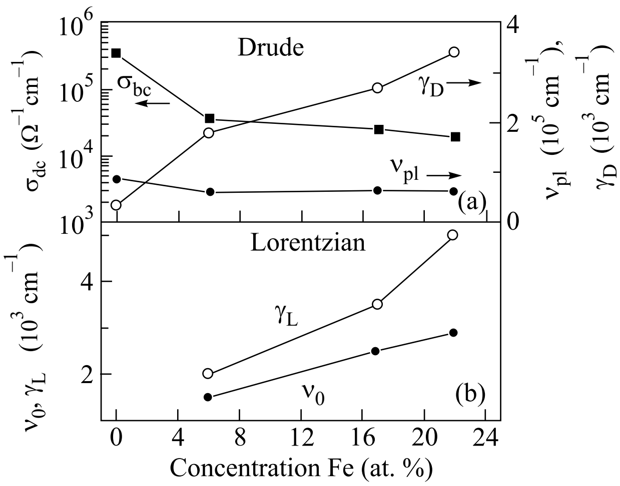

Рис.3. Концентрационные зависимости параметров модели Друде, (выражение (1)) и лорентциана (выражение (2)), использованных для обработки спектров коэффициентов отражения исследованных пленок

В дополнение к обнаруженной в $Au_{1-x}Fe_x$ полосе поглощения около $(2{-}3)\cdot 10^3\,см^{-1}$, отсутствующей в спектрах чистого золота, мы зарегистрировали еще одно отличие спектров $Au_{1-x}Fe_x$ от спектров Au, проявляющееся на значительно более низких частотах. На вставке к рис.2 показано сравнение магнитного вклада в проводимость $\sigma_{\mathrm{magn}} = \sigma_{\mathrm{meas}} - \sigma_{\mathrm{Au}}$ (σ_{meas} – измеренная проводимость, σ_{Au} – проводимость золота [7]) на частоте $10\,см^{-1}$ ($\sigma^{ac}_{\mathrm{magn}}$) и в статике [8] ($\sigma^{dc}_{\mathrm{magn}}$). Как видно, при малых концентрациях железа обе величины практически совпадают, $\sigma_{\text{magn}}^{ac} \approx \sigma_{\text{magn}}^{dc}$, в то время как с ростом x наблюдается все более возрастающее различие между ними, причем $\sigma_{\text{magn}}^{dc} < \sigma_{\text{magn}}^{ac}$.

Мы полагаем, что оба обнаруженных нами в концентрированных ($x > 4$ ат.% Fe) растворах $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ эффекта – различие статического и динамического вкладов в проводимость $\sigma_{\text{magn}}^{dc} < \sigma_{\text{magn}}^{ac}$ и полоса поглощения в районе $(2-3)\cdot 10^3\,\text{см}^{-1}$ – связаны с частичной локализацией электронов, ответственных за электропроводящие свойства AuFe. Известно, что локализация носителей тока приводит к моттовскому поведению низкочастотной проводимости $\sigma_{ac} \sim \nu^s$, $s \approx 1$, то есть ее возрастанию с увеличением частоты [9]. Именно такое поведение нами и наблюдалось, причем, как видно из вставки к рис.2, дисперсия проводимости моттовского типа имеет место ниже частоты $10\,\text{см}^{-1}$ и начинает проявляться при концентрациях выше 4 ат.%. В то же время, приведенные выше аргументы, связанные с правилом сумм для спектральных весов, однозначно свидетельствуют о том, что природа полос поглощения около $(2-3)\cdot 10^3\,\text{см}^{-1}$ связана с электронами проводимости. Как следует из моделей эффективной среды, спектры поглощения (проводимости) композита, состоящего из проводящих включений в матрице материала с оптическими свойствами, отличными от свойств включений, содержат резонансы (линии поглощения), параметры которых зависят от геометрических и оптических характеристик среды [10]. Так, например, если включения имеют сферическую форму, а их свойства описываются моделью проводимости Друде (1), линия поглощения имеет в точности форму Лорентциана (2). Поэтому мы считаем, что резонанс, наблюдаемый в спектрах проводимости $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$, также обусловлен высокочастотным откликом электронов проводимости, локализованных внутри некоторых пространственных областей. Что касается микроскопической природы локализации, то мы связываем ее с возникновением в $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ ферромагнитных кластеров, включающих упорядоченные магнитные моменты железа. В пользу возникновения таких кластеров в $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ свидетельствуют многочисленные эксперименты. Известно, что свойства $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ в довольно широком интервале концентраций Fe и температур определяются эффектами как РККИ-взаимодействия между магнитными моментами Fe, типичными для низких концентраций, так и прямого обмена между этими моментами при больших значениях x с соответствующим возникновением кластеров [11]. Эффекты кластеризации проявляются при достаточно высоких концентрациях Fe, выше некоторой "критической" величины $x = 12-15$ ат.%. Реально, однако, они могут наблюдаться также и в спин-стекольной фазе [12]. Так, суперпарамагнетитный отклик наблюдался в $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ при довольно низких концентрациях $x = 5$ ат.% (см. [13] и приведенные там ссылки). Важно отметить, что и эффекты, обусловленные косвенным РККИ-обменом, могут проявляться в составах с довольно высокими концентрациями, достигающими 17 ат.% [14, 15]. При движении внутри ферромагнитного кластера электроны взаимодействуют с магнитно-упорядоченными моментами Fe, что должно вести к их менее эффективному магнитному рассеянию [16] и, соответственно, повышенной проводимости в сравнении с внекластерной областью, содержащей разупорядоченные моменты Fe. Такие электроны будут также испытывать дополнительное сопротивление на магнитных неоднородностях на границах кластеров. Обозначенные эффекты будут приводить к эффективной локализации электронов внутри кластеров, чему также должно способствовать уменьшение их потенциальной энергии на величину порядка энергии их обменного взаимодействия с упорядоченной магнитной подсистемой. Оценивая электронную плазменную частоту для Au как $\nu_{pl}(\text{Au}) \approx 8.5\cdot 10^3\,\text{см}^{-1}$ и для $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($x = 6$ ат.%) как $\nu_{pl}(\text{AuFe}) \approx 6\cdot 10^3\,\text{см}^{-1}$ и вычисляя соответствующие спектральные веса, заключаем, что около 50% друдевского спектрального веса f_D^{Au} "перекачивается" в спектральный вес f_L^{AuFe} полосы поглощения, то есть в среднем около половины электронов оказываются локализованными внутри кластеров, а остальная половина ответственна за статическую "сквозную" проводимость материала. С этим связано отсутствие [7] температурной зависимости статического сопротивления $\rho_{dc} = 1/\sigma_{dc}$ AuFe типа $\rho_{dc} \sim T^{0.25}$, характерной для проводящих систем с локализацией носителей [9]. Из рис.1 и 3 видно, что использование выражения (2) не позволяет во всех деталях описать особенности в спектрах отражения при $(2-3)\cdot 10^3\,\text{см}^{-1}$, и что затухание γ_L резонанса возрастает с увеличением концентрации (рис.3). Это говорит о более сложной, по сравнению с лорентцианом, форме резонанса, которая, очевидно, должна определяться реальной структурой исследованных материалов, а именно, разбросом размеров кластеров, их формы, возможными перекрытиями и т. д.

4. Заключение. Нами выполнены первые измерения электродинамического отклика пленок $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ с концентрациями железа $x = 0$, 6, 17 и 22 ат.%. Для $x > 4$ ат.% на частотах ниже $10\,\text{см}^{-1}$ обнаружены признаки мотовской частотной зависимости проводимости типа $\sim\nu^s$ ($s \approx 1$) и полоса поглощения в районе 1000–3000 см$^{-1}$. Оба эффекта интерпретируются как результат локализации носителей заряда внутри ферромагнитных кластеров. Нам не известно о существовании микроскопических моделей, которые позволяли бы описывать транспортные и оптические свойства проводящих систем, содержащих магнитно-упорядоченные области, и которые можно было бы использовать для получения детальной информации о реальной магнитной и электронной структурах концентрированных составов AuFe на основе оптических спектров. Разработка таких моделей способствовала бы развитию представлений о микроскопической спиновой и зарядовой динамике также и других перспективных магнитно-неоднородных объектов, таких как манганиты [17], магниторезистивные материалы с межзеренными границами [18], гетероструктуры типа "ферромагнетик – сверхпроводник" [19], материалы спинтроники [20], ферромагнитные оксиды [21].

Авторы благодарят А.К. Звездина, А.А. Мухина и Дж. Майдоша за полезные дискуссии. Работа выполнена при поддержке Программы Отделения физических наук РАН "Сильно коррелированные электроны в твердых телах и структурах" и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках Проекта # 06-02-16010-а.

---

1. A. Mydosh, *Spin glasses: an experimental introduction*, Taylor and Francis, London, 1993; *Spin glasses and random fields*, Ed. A.P. Young, World Scientific, Singapore, 1997.
2. B. Gorshunov, A.S. Prokhorov, S. Kaiser et al., Europhys. Lett. **76**, 938 (2006).
3. Б.П. Горшунов, А.А. Волков, А.С. Прохоров, И.Е. Спектор, ФТТ **50**, 1921 (2008).
4. А.В. Соколов, *Оптические свойства металлов*, М.: ГИФМЛ, 1961.
5. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, М.: Наука, 1970.
6. E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic, San Diego, CA, 1985.
7. J.A. Mydosh, P.J. Ford, M.P. Kawatra, and T.E. Whall, Phys. Rev. B **10**, 2845 (1974).
8. R.C. Sundahl, T. Chen, J.M. Sivertsen, and Y. Sato. J. Appl. Phys. **37**, 1024, 1966.
9. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, М.: Мир, 1982.
10. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Materials Science **25**, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1995.
11. B.R. Coles, in *Amorphous Magnetism*, Eds. H.O. Hooper, A.M. deGraaf, Plenum, NY, 1973; B.V.B. Sarkissian, J. Phys. F. **11**, 2191 (1981); Y. Nakai, M. Sakuma, and N. Kanitomi. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 301 (1987); J. Xu, B.J. Hickey, M.A. Howson et al., Phys. Rev. B **56**, 14602 (1997).
12. V. Canella and J.A. Mydosh, Phys. Rev. B **6**, 4220 (1972).
13. J. Crangle and W.R. Scott, J. Appl. Phys. **36**, 921 (1965).
14. U. Larsen, Phys. Rev. B **18**, 5014 (1978).
15. B.H. Verbeek and J.A. Mydosh, J Phys. F **8**, L109 (1978).
16. С.В. Вонсовский, Магнетизм, М.: Наука, 1971.
17. Z. Yang, S. Tan, and Y. Zhang, Phys. Rev. B **64**, 024401 (2001); J. Wu and C. Leighton, Phys. Rev. B **67**, 174408 (2003); X. Liu, X. Zhu, and Y. Zhang, Phys. Rev. B **65**, 024412 (2001).
18. S. Li and M. Greenblatt, J. Alloys Comp. **338**, 121 (2002).
19. Z. Yang, M. Lange, A. Volodin et al., Nature Materials **3**, 793 (2004).
20. C.H. Marrows, Adv. Phys. **54**, 585 (2005).
21. M .Ziese, Rep. Prog. Phys. **65**, 143 (2002).