

# Локализация электронов проводимости в ферромагнитных кластерах AuFe

А. С. Прохоров, Е. С. Жукова, Б. П. Горшунов, М. Б. С. Гессельберг<sup>+1)</sup>, Дж. Аартс<sup>+1)</sup>, Г. Дж. Нейвеньюс<sup>+1)</sup>, С. Кайзер<sup>\*1)</sup>, М. Дрессель<sup>\*1)</sup>

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

<sup>+</sup>Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden University, Leiden, The Netherlands

<sup>\*</sup>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  $10-33 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  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  $\sigma_{\text{mag}} = \sigma_{\text{AuFe}} - \sigma_{\text{Au}}$  в низкочастотную ( $10 \text{ см}^{-1}$ ) 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  $1000-3000 \text{ см}^{-1}$ . 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 разнообразию 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–Йосиды (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  $10-40 \text{ см}^{-1}$  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.

<sup>1)</sup>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  $\nu = 10$  см $^{-1}$  до  $\nu = 33000$  см $^{-1}$ . Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

**3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.** На рис.1 показаны спектры коэффициента отражения пленок  $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$  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  $\nu > (2-3) \cdot 10^4$  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]

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

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

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

где  $\Delta\varepsilon$  – диэлектрический вклад,  $\nu_0$  – собственная частота и  $\gamma_L$  – затухание. Как видно из рис.1, спектр

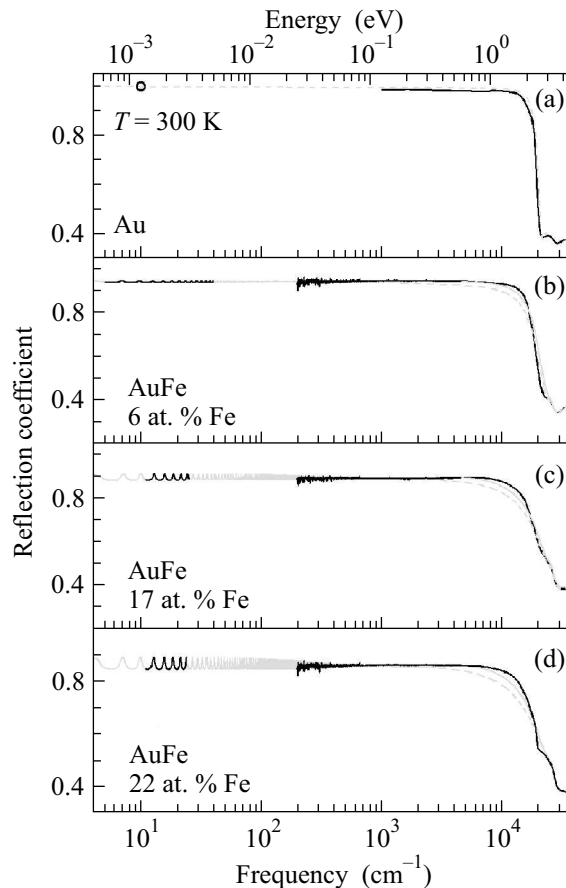


Рис.1. Спектры коэффициента отражения пленок (толщины около 30 нм)  $\text{Au}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $x = 0$  (a),  $x = 6$  ат.% ((b), [2]), 17 ат.% (x) и 22 ат.% (d), нанесенных на кремниевые подложки толщиной около 0.5 мм. Спектры измерены на фурье-спектрометре (частоты ниже  $10^4$  см $^{-1}$ ) и рассчитаны на основе спектров комплексной проводимости, измеренных на оптическом эллипсометре (частоты выше  $10^4$  см $^{-1}$ ) и на квазиоптическом терагерцовом спектрометре (частоты в районе  $10-40$  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  $10^4$  см $^{-1}$

отражения пленки Au хорошо описывается с использованием друдевского выражения (1), в то время как для всех пленок AuFe на частотах между  $10^3$  см $^{-1}$  и  $10^4$  см $^{-1}$  видны значительные отклонения от зависимости (1). Как демонстрируется сплошными серыми линиями на рис.1, включение дополнительного члена – лорентциана (2) с собственной частотой  $\nu_0 = (2-3) \cdot 10^3$  см $^{-1}$  – позволяет значительно улуч-

шить 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 спек-

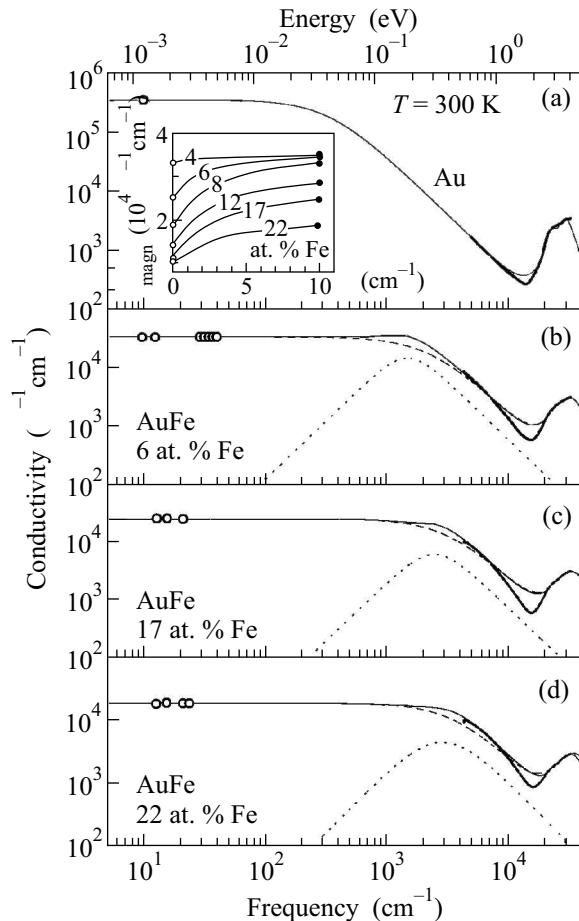


Рис.2. Спектры проводимости пленок  $Au_{1-x}Fe_x$ ,  $x = 0$  (a),  $x = 6$  ат.%. ((b), [2]), 17 ат.%. (c) и 22 ат.%. (d). Точки и толстые линии соответствуют прямым измерениям соответственно на квазиоптическом терагерцовом спектрометре и на оптическом эллипсометре. Штриховые линии соответствуют обработкам 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 Лорентциана (2) показан отдельно пунктирной линией. На вставке показаны статические [8] (светлые точки) и низкочастотные ( $10 \text{ см}^{-1}$ , черные точки) проводимости пленок

ров 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  $10^3 \text{ см}^{-1}$ ) проводимости пленок и увеличение частоты релаксации носителей заряда  $\gamma_D$ . Эти зависимости показаны отдельно на рис.3 вместе с зависимос-

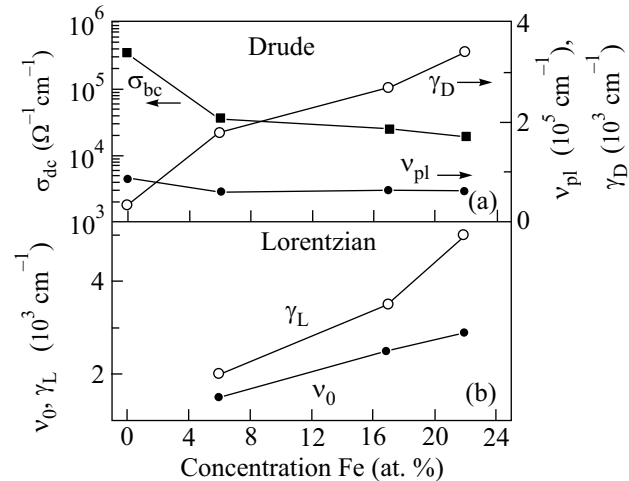


Рис.3. Концентрационные зависимости параметров модели Друде, (выражение (1)) и лорентциана (выражение (2)), использованных для обработки спектров коэффициентов отражения исследованных пленок

тью 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 фоновому рассеянием на магнитных моментах железа [2]. Уменьшение  $\nu_{pl}$  с ростом  $x$  и соответствующее уменьшение  $\sigma_{dc}$  отвечает “перекачиванию” спектрального веса свободных носителей  $f_D = \nu_{pl}^2/8 = ne^2/8\pi m$  в спектральный вес лорентциана  $f_L = \Delta\epsilon\nu_0^2/8$ , причем, как показывает анализ, правило сумм  $\int_0^\infty f(\nu)d\nu = \text{const}$  [4, 6] при этом выполняется.

В дополнение к обнаруженной в  $Au_{1-x}Fe_x$  полосе поглощения около  $(2-3) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , 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  $\sigma_{\text{magn}} = \sigma_{\text{meas}} - \sigma_{\text{Au}}$  ( $\sigma_{\text{meas}}$  – измеренная проводимость,  $\sigma_{\text{Au}}$  – проводимость золота [7]) на частоте  $10 \text{ см}^{-1}$  ( $\sigma_{\text{magn}}^{ac}$ ) и в статике [8] ( $\sigma_{\text{magn}}^{dc}$ ). Как видно, при малых concentra-

циях 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  $\text{AuFe}$ . 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 кон-

центрациях 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  $f_D^{\text{Au}}$  “перекачивается” в спектральный вес  $f_L^{\text{AuFe}}$  полосы поглощения, то есть в среднем около половины электронов оказываются локализованными внутри кластеров, а оставшая половина ответственна за статическую “сквозную” проводимость материала. С этим связано отсутствие [7] температурной зависимости статического сопротивления  $\rho_{dc} = 1/\sigma_{dc}$   $\text{AuFe}$  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  $\gamma_L$  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 зави-

симости проводимости типа  $\sim \nu^s$  ( $s \approx 1$ ) и полоса поглощения в районе  $1000\text{--}3000\text{см}^{-1}$ . 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).