

Низкочастотная оптическая проводимость неоднородных сплавов

© Н.И. Коуров, Ю.В. Князев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2005 г.)

Приведены результаты измерений оптической проводимости сплавов $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$, Pd_2AuFe и GdCu , имеющих разную степень однородности. Обсуждаются возможные причины низкочастотной ($E < 1 \text{ eV}$) аномалии в виде максимума на кривых $\sigma(\omega)$. Отклонение от друдевского поведения $\sigma(\omega)$ связывается с присутствием в высокоомной матрице данных сплавов мелких „металлических“ включений.

PACS: 72.15.Eb, 72.40.+w

1. Известно (см., например, [1–7]), что оптическая проводимость $\sigma(\omega)$ некоторых металлических материалов испытывает аномальное поведение в низкочастотной (друдевской) области спектра, соответствующей энергии световых квантов $E < 1 \text{ eV}$. Сначала при уменьшении E в этом энергетическом интервале начинается, казалось бы, обычный „друдевский“ рост проводимости, который затем прекращается, и на кривой $\sigma(\omega)$ образуется один, а иногда даже несколько довольно узких максимумов. В высокоомных сплавах такую особенность оптических свойств иногда связывают: с наличием узкой „псевдощели“ на E_F [1,6]; с процессами андерсеновской локализации электронов проводимости вследствие сильного атомного беспорядка в исследованных образцах [2]; с формированием узкой примесной зоны на E_F , слабо гибридизированной с электронными состояниями матрицы [3]; с многочастичными корреляционными эффектами [5]. В чистых металлах подобная аномалия $\sigma(\omega)$ объясняется вкладом от низкоэнергетических квантовых переходов электронов или связывается с особенностями поглощения света поверхностным слоем образца в присутствии поверхностных электронных состояний [4].

В [7] обращается внимание на то, что все исследованные в [1–6] металлические материалы относятся к системам с разной степенью однородности, отличной от предельно возможной. Как правило, в таких материалах можно выделить области нано- или микроскопических масштабов, отличающиеся величиной локальной диэлектрической проницаемости ε от проницаемости окружающей среды. В этом случае из-за процессов интерференции в результате рассеяния света на границах таких областей при определенных длинах волн должно происходить ослабление отраженного света, т.е. возникает так называемое явление геометрического резонанса [8]. Появление геометрического резонанса следует ожидать в оптических спектрах систем с неоднородностями, характерный масштаб которых сравним или больше длины световой волны. Учет эффектов, обусловленных наличием поверхности раздела двух сред с разными величинами ε , приводит к появлению сингулярного вида поправок к поляризуемости неоднородной среды, описываемых в дипольном приближении формулами типа Клаузиуса–Моссотти [7,8].

Следует отметить, что в [9] предложен альтернативный [7] вариант рассмотрения аномального поведения $\sigma(\omega)$ в инфракрасной (ИК) области спектра для подобного рода неоднородных систем. Показано, что в случае металлических частиц малого размера a

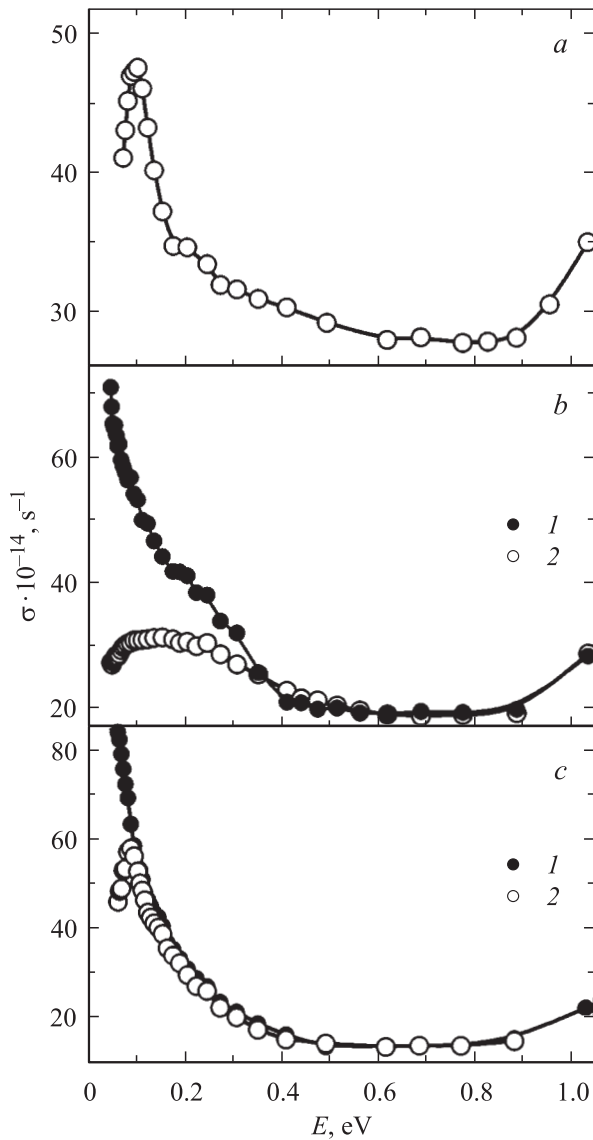
$$a \ll l, \quad a \ll v_F/\omega, \quad (1)$$

когда нарушается условие локальной связи между электромагнитным полем и током, становится существенным магнитно-дипольное поглощение, которое в значительной мере определяется характером отражения электронов от поверхности частицы и формой частицы. В выражении (1) l — длина свободного пробега электронов проводимости, $\Lambda = v_F/\omega$ — пробег электрона за период колебания электромагнитного поля световой волны, v_F — фермиевская скорость электронов. Если за период световой волны в условиях зеркального отражения электрон успевает многократно отразиться от поверхности частицы, резко возрастает коэффициент поглощения в далекой ИК-области спектра (при $\omega \rightarrow 0$). В этом случае оптическая проводимость не описывается „классической“ формулой Друде [8]

$$\sigma(\omega) \sim 1/\omega^2, \quad (2)$$

и на кривой $\sigma(\omega)$ должна появиться аномалия в виде максимума, положение которой определяется соотношением между величинами a , l и ω .

Следовательно, при анализе результатов измерений низкочастотной проводимости реальных металлических систем, которые проявляют аномальное (отличное от того, что дает теория Друде) поведение, часто возникает неопределенность при их трактовке. По-видимому, в данном случае нет оснований однозначно связывать присутствие низкочастотного максимума на кривых $\sigma(\omega)$ только с особенностями электронной зонной структуры, как это делается для ряда систем сплавов, например, в [1–6]. Скорее всего, при определенном уровне неоднородности исследуемых металлических систем необходимо учитывать явление геометрического резонанса или нарушение условия локальной связи при взаимодействии электромагнитного поля световой волны с



Оптическая проводимость неоднородных сплавов при комнатной температуре. *a* — $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$; *b* — Pd_2AuFe : 1 — в разупорядоченном и 2 — в атомно-упорядоченном (отжиг в течение 200 часов при $T = 720 \text{ K}$) состояниях; *c* — GdCu : 1 — в однофазном и 2 — в двухфазном состояниях.

электронами проводимости в „металлических“ областях. При этом важно обращать особое внимание на уровень однородности поверхностного слоя, на глубину которого проникает поле световой волны в исследуемых образцах.

2. На рисунке приведены кривые оптической проводимости $\sigma(\omega)$, полученные нами в ИК-области спектра для трех металлических сплавов, которые отличаются друг от друга видом неоднородности их кристаллической структуры. Согласно рентгеноструктурным, мессбауэровским и нейтронографическим исследованиям (см. [10] и ссылки в ней), сплав $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ имеет микронеоднородную структуру. Он состоит в основном из высокоомной (с величиной остаточного электросопротивления $\rho_0 > 100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) антиферромаг-

нитной ($T_N \sim 815 \text{ K}$) матрицы типа PdMn , в которой распределены низкоомные ($\rho_0 < 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) области в виде ферромагнитно упорядоченных ($T_C \sim 730 \text{ K}$) по типу PdFe пластин, имеющих средние поперечные размеры $a \geq 10 \mu\text{m}$. По результатам расчетов зонной структуры [11], в микронеоднородных сплавах системы $\text{PdMn}_x\text{Fe}_{1-x}$ нет оснований ожидать каких-либо особенностей электронного спектра, которые могли бы привести к аномальному поведению низкочастотной проводимости.

В этом гетерофазном сплаве особенности $\sigma(\omega)$ в ИК-области спектра, скорее всего, обусловлены эффектом интерференции света, отраженного от мелких частиц, с малым удельным электросопротивлением ρ , или связаны с нарушением локальной связи при взаимодействии электромагнитного поля с электронами проводимости в этих „металлических“ частицах. В первом случае особенности низкочастотной оптической проводимости рассматриваются в рамках макроскопической электродинамики с использованием известной теории Ми [8], как это делается в [7]. Во втором случае для анализа результатов измерений $\sigma(\omega)$ необходимо привлекать нелокальную теорию ИК-поглощения [9], когда взаимодействие электронов „металлических“ частиц с низкочастотным полем зависит от траектории их движения за относительно большой период времени, в течении которого электроны успевают многократно столкнуться с поверхностью частицы. Оба указанных подхода в отличие от используемых в [1–6] акцентируют внимание на факте неоднородности материала, на присутствие в высокоомной матрице мелкомасштабных частиц с относительно малым ρ . Области применения этих двух подходов разделяются соотношением (1). Если условие (1) выполняется, поле на масштабе частицы является однородным и необходимо использовать нелокальную теорию ИК-поглощения. Если же размеры „металлических“ частиц a сравнимы или больше длины свободного пробега электронов в массивном металле l и длины электромагнитной волны Λ , для оценок оптического поглощения пригодна теория Ми.

Для микронеоднородного сплава $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ можно считать, что в [7] довольно обоснованно проводится анализ $\sigma(\omega)$ в рамках теории Ми. По положению „резонанса“ на частотной зависимости оптической проводимости для этого сплава можно оценить длину пробега электрона за период световой волны $\Lambda \sim 12 \mu\text{m}$, что сравнимо с приведенными выше значениями размеров металлических частиц $a \geq 10 \mu\text{m}$. В то же время из величины удельного сопротивления в объеме металлических частиц типа PdFe получаем длину свободного пробега электронов проводимости $l > 10 \mu\text{m}$. Следовательно, для микронеоднородного сплава $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ условия (1) не выполняются, т.е. аномалия на кривой $\sigma(\omega)$ при $E \sim 0.1 \text{ eV}$ действительно обусловлена явлением геометрического резонанса.

3. Несколько иная ситуация реализуется, по-видимому, в сплаве Pd_2AuFe , который упорядочивается в ГЦК

решетке с разной степенью атомного порядка η [6]. В разупорядоченном состоянии ($\eta = 0$) этот сплав является однородным ферромагнетиком с $T_C = 460$ К и остаточным электросопротивлением $\rho_0 \sim 28.5 \mu\Omega \cdot \text{см}$. Как показано в [6] и видно из рисунка, b , оптическая проводимость такого сплава в пределе $\omega \rightarrow 0$ ведет себя практически обычным для металлов образом и описывается в приближении Друде (2). Атомное упорядочение сплава в результате отжига при $T = 720$ К сопровождается появлением антиферромагнитного порядка при $T \leq T_N \sim 130$ К. Упорядоченный ($\eta \sim 1$) сплав Pd_2AuFe имеет довольно высокие значения $\rho_0 \geq 200 \mu\Omega \cdot \text{см}$. Мессбауэровские электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования показывают (см. [6] и ссылки в ней), что процесс упорядочения протекает в сверхструктуре типа $L1_2$. Микродифракционные картины, полученные для упорядоченного сплава при комнатной температуре, имеют „твидовый“ дифракционный контраст, что свидетельствует о несовершенстве его кристаллической структуры и возможности присутствия в высокоомной (атомно-упорядоченной) матрице мелких (размером $a \leq 1$ нм [12]) металлических (атомно-разупорядоченных) областей. Из-за малых размеров такие области обычными рентгеноструктурными или мессбауэровскими методиками не обнаруживаются. Причем эти несовершенства (низкоомные локальные области) частично сохраняются и в предельно упорядоченном сплаве Pd_2AuFe . Как видно из рисунка, b , именно в этом структурно несовершенном состоянии присутствует аномальный довольно размытый (по сравнению с аномалией резонансного вида для сплава $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$) максимум $\sigma(\omega)$.

В настоящее время отсутствуют неопровержимые доказательства наличия „псевдощели“ в электронном спектре упорядоченного Pd_2AuFe . Поэтому трактовка, предложенная в [6] для объяснения низкочастотной аномалии $\sigma(\omega)$ в данном сплаве, может быть поставлена под сомнение. Скорее всего, усиление поглощения света при $\omega \rightarrow 0$ в упорядоченном сплаве Pd_2AuFe , имеющем не полностью совершенную кристаллическую структуру $L1_2$, обусловлено присутствием в его высокоомной матрице настолько мелкомасштабных металлических включений, что при взаимодействии электромагнитного поля с электронами проводимости выполняются условия (1). Поэтому в процессе отражения электронов проводимости на границах низкоомных областей нарушается локальная связь при взаимодействии между электронами и полем световой волны, что, согласно [9], может привести даже в предельно упорядоченном сплаве Pd_2AuFe к низкочастотной аномалии $\sigma(\omega)$, наблюдаемой на эксперименте.

4. Для решения проблемы, рассматриваемой в настоящей работе, определенным интерес представляют результаты исследования оптической проводимости в ИК-области спектра для антиферромагнетика GdCu ($T_{N1} = 144$ К). Известно (см., например, [13] и ссылки в

ней), что охлажденный от $T \geq 620$ К образец GdCu при комнатной температуре обладает совершенной структурой типа CsCl и имеет характерное для металла сопротивление $\rho \sim 40 \mu\Omega \cdot \text{см}$. Как видно из рис. 1, c , его низкочастотная оптическая проводимость может быть описана обычным друдевским законом (2).

Дальнейшее понижение температуры образца сопровождается появлением в нем при $T < T_{N1}$ второй антиферромагнитной ($T_{N2} \sim 40$ К) фазы, упорядоченной в орторомбической структуре типа FeV . Вторая фаза, зародившаяся при низких температурах, сохраняется затем вплоть до $T = 620$ К. Следовательно, в зависимости от предыстории получения сплав GdCu при комнатной температуре может находиться в одно- или двухфазном состоянии. Эти две фазы хорошо фиксируются по результатам рентгеноструктурных исследований, т.е. размеры выделений фаз, как и в сплаве $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$, составляют по величине $a > 10 \mu\text{м}$. Переход сплава GdCu в двухфазное состояние сопровождается увеличением электросопротивления в несколько раз (см. [13] и ссылки в ней), что указывает на разные величины диэлектрических проницаемостей этих фаз.

Естественно, такое отличие структурного состояния одного и того же образца в широком интервале температур ($144 < T < 620$ К) должно сопровождаться разным поведением оптических свойств. Ранее выполненные исследования главным образом в области межзонных переходов ($E \geq 0.5$ эВ) [13,14] не обнаружили существенных различий в поведении оптической проводимости для одно- и двухфазного GdCu . Проведенные нами исследования оптической проводимости двухфазного GdCu в более длинноволновом интервале спектра позволили обнаружить усиление поглощения в пределе $\omega \rightarrow 0$. Как видно из рис. 1, c , присутствие в GdCu двух фаз приводит к возникновению резонанса на кривой $\sigma(\omega)$ при энергии световых квантов $E \sim 0.1$ эВ. По форме максимум на кривой $\sigma(\omega)$ для двухфазного GdCu подобен тому, что наблюдается в гетерофазном сплаве $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$. Учитывая размеры выделений фаз, можно считать, что низкочастотная аномалия на кривой $\sigma(\omega)$ в двухфазном сплаве GdCu также обусловлена явлением геометрического резонанса.

5. В заключение следует отметить, что вопрос о совершенстве кристаллической структуры является дискуссионным практически для всех материалов, исследованных в [1–6]. Аналогичная ситуация реализуется также в сплавах TiNi с эффектом памяти формы, где низкочастотные аномалии $\sigma(\omega)$ наблюдаются вблизи мартенситного превращения типа $B2 \leftrightarrow B19'$ [15]. Характерные отклонения от друдевского поведения $\sigma(\omega)$ хорошо известны для высокорезистивных квазикристаллических сплавов и металлических стекол (см., например, [16] и ссылки в ней). Вероятность возникновения структурно-неоднородного состояния во всех этих случаях достаточно велика. На наш взгляд, истинные причины низкочастотной аномалии $\sigma(\omega)$ в рассматриваемых сплавах пока еще окончательно не выявлены.

Сравнительный анализ результатов измерений низкочастотной ($E < 1 \text{ eV}$) оптической проводимости для трех рассматриваемых сплавов показывает, что в неоднородных материалах, состоящих из высокоомной матрицы и мелких зародышей (включений) второй металлической фазы, друдевское поведение $\sigma(\omega)$ действительно нарушается. В ИК-спектральной области на кривых $\sigma(\omega)$ появляются специфические аномалии, обусловленные процессами рассеяния световой волны на границе областей с разными значениями диэлектрической проницаемости. При этом в зависимости от условий рассеяния могут реализовываться два разных случая. Если длина световой волны сравнима или меньше характерных размеров металлических включений, такого рода аномалии связаны с явлением геометрического резонанса и описываются в рамках теории Ми [8]. В противоположном случае, когда выполняются соотношения (1), при $\omega \rightarrow 0$ происходит усиление поглощения из-за нарушения условий локальной связи между полем световой волны и электронами проводимости в металлических включениях [9]. К сожалению, в [9] не приводятся строгих теоретических выражений, описывающих частотную зависимость коэффициента поглощения света. Однако из экспериментальных данных, приведенных на рисунке, можно заключить, что вследствие нарушения локальной связи в процессе рассеяния световой волны на электронах проводимости в мелкодисперсных областях металлической фазы аномалия на кривой $\sigma(\omega)$ носит более размытый характер по сравнению с видом геометрического резонанса. Следует подчеркнуть, что поведение $\sigma(\omega)$ в низкочастотной спектральной области для этих двух случаев существенно зависит как от размеров, так и от формы металлических частиц и характера их распределения в „диэлектрической матрице“ [7–9].

Список литературы

- [1] А.С. Щербаков, А.Ф. Прекул, Н.В. Волкенштейн. Письма в ЖЭТФ **26**, 703 (1977).
- [2] Y. Imry. Phys. Rev. Lett. **44**, 469 (1980).
- [3] M.I. Katsnelson, A.S. Sherbakov. Philos. Mag. B **46**, 357 (1982).
- [4] В.П. Широковский, М.М. Кириллова, Н.А. Шилкова. ЖЭТФ **82**, 784 (1982).
- [5] М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов. Письма в ЖЭТФ **40**, 303 (1984).
- [6] Н.И. Коуров, Ю.В. Князев, Л.Н. Тюленев. ФММ **80**, 84 (1995).
- [7] Н.И. Коуров, Ю.В. Князев, Е.В. Зенков, А.С. Москвин. ФТТ **45**, 852 (2003).
- [8] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. Наука, М. (1973). Гл. 13.
- [9] А.Г. Мальшуков. ЖЭТФ **85**, 700 (1983).
- [10] N.V. Volkova, Yu.A. Dorofeev, V.A. Kazantsev, N.M. Kleinerman, A.V. Korolyov, N.I. Kourov, V.E. Naish, I.V. Sagaradze, V.V. Serikov, Yu.E. Turkha, L.N. Tulenev, Yu.N. Tsiovkin. Phys. Stat. Sol. (a) **188**, 3, 1115 (2001).
- [11] Н.И. Коуров, М.А. Коротин, Н.В. Волкова. ФТТ **44**, 2, 193 (2002).
- [12] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Физ.-мат. лит., М. (1961). 602 с.
- [13] Ю.В. Князев, Н.И. Коуров. ФММ **91**, 48 (2001).
- [14] Л.В. Номерованная, Н.А. Попова, Р.З. Торчинова. ФММ **62**, 279 (1986).
- [15] С.А. Шабаловская, И.И. Сасовская, А.И. Лотков. ФТТ **24**, 899 (1982).
- [16] А.Ф. Прекул, Л.В. Номерованная, А.Б. Рольщиков, Н.И. Щеголихина, С.В. Ярцев. ФММ **82**, 75 (1996).