

## Явление геометрического резонанса в оптических свойствах микронеоднородных сплавов $\text{PdMn}_x\text{Fe}_{1-x}$

© Н.И. Коуров, Ю.В. Князев, Е.В. Зенков\*, А.С. Москвин\*

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

\* Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: kourov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2002 г.)

Обсуждаются оптические свойства тройных сплавов  $\text{PdMn}_x\text{Fe}_{1-x}$  в однородных ферромагнитном ( $F_1$ , при  $x \sim 0$ ) и антиферромагнитном ( $A$ , при  $x \sim 1$ ), а также в микронеоднородном (при  $x = 0.7$ ) состояниях. Для сплава с  $x = 0.7$  показано, что присутствие в высокоомной  $A$ -матрице типа  $\text{PdMn}$  зародышей низкоомной  $F_1$ -фазы типа  $\text{PdFe}$  приводит к появлению узкого максимума на кривой оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  при  $E \sim 0.1$  eV, который обусловлен геометрическим резонансом, связанным с процессами рассеяния света на фазовых неоднородностях образца. В области межзонных переходов поведение  $\sigma(\omega)$  определяется параметрами электронного спектра как  $A$ -, так и  $F_1$ -фаз.

Известно [1], что в тройной системе сплавов  $\text{PdMn}_x\text{Fe}_{1-x}$  при изменении концентрации  $x$  происходит переход от антиферромагнитного состояния в  $\text{PdMn}$  ( $T_N = 815$  K) к ферромагнитному состоянию в  $\text{PdFe}$  ( $T_C = 730$  K). В сплавах промежуточной области концентраций ( $0.2 \leq x \leq 0.8$ ) образуется многофазное микронеоднородное состояние, представляющее собой в магнитном отношении смесь  $F_1$ - и  $A$ -областей. Вдоль границ раздела этих областей, имеющих коллинеарное упорядочение моментов, образуются слои с неколлинеарным магнитным порядком ( $F_2$ -фаза). В структурном отношении сплавы промежуточной области концентраций состоят из двух фаз типа  $L1_0$ , имеющих разные по величине параметры решетки и степени тетрагональности, близкие к тем, которые наблюдаются для бинарных сплавов граничных составов.

Расчеты электронной зонной структуры, проведенные методом ЛМТО, показывают [2,3], что при  $A$ -упорядочении  $\text{PdMn}$  из-за удвоения магнитной ячейки возникает „псевдощель“ необычно большой ширины  $\Delta \sim 1$  eV и глубины (плотность состояний на уровне Ферми  $n(E_F)$  уменьшается практически в 20 раз). В то же время при  $F_1$ -упорядочении сплава  $\text{PdFe}$  в результате смещения относительно друг друга подполос для спинов вдоль и против спонтанной намагниченности не наблюдается столь значительных изменений параметров электронного спектра вблизи  $E_F$ .

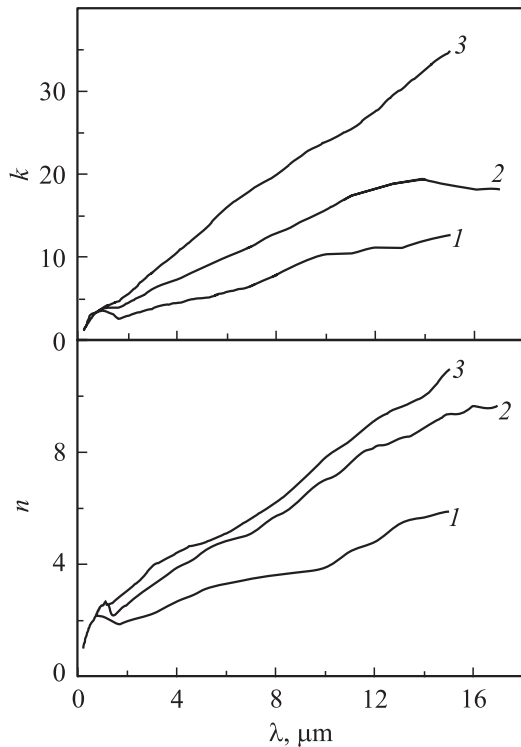
Отмеченные особенности зонного спектра рассматриваемых магнетиков приводит к тому, что электросопротивление  $\text{PdMn}$  при  $A$ -упорядочении сильно возрастает и при  $T \sim 0$  K составляет  $\rho_0 \sim 110 \mu\Omega \cdot \text{см}$ . Кроме того, в антиферромагнетике  $\text{PdMn}$  выше 500 K наблюдается „полупроводниковый“ (с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления,  $\text{TKC} < 0$ ) вид зависимости  $\rho(T)$  [3,4]. В то же время для ферромагнетика  $\text{PdFe}$  экспериментально обнаружена величина  $\rho_0 \sim 8 \mu\Omega \cdot \text{см}$ , и во всем исследованном интервале температур имеет

место обычный „металлический“ ( $\text{TKC} > 0$ ) ход  $\rho(T)$ . Еще более сильное возрастание остаточного сопротивления и довольно необычная температурная зависимость  $\rho$  наблюдаются в сплавах промежуточной области концентрации [4]. При зарождении металлической  $F_1$ -фазы (в виде пластин разных размеров [1,5]) в слабо проводящей  $A$ -матрице для сплавов с  $x \sim 0.8$  величина  $\rho_0$  становится более  $200 \mu\Omega \cdot \text{см}$ .

Проведенные нами оптические исследования образцов с  $x = 0$  и 1 подтверждают справедливость расчетов электронной зонной структуры этих двух магнетиков и согласуются с результатами измерений их электросопротивления.<sup>1</sup> Однако встает вопрос об особенностях оптических свойств в микронеоднородных сплавах  $\text{PdMn}_x\text{Fe}_{1-x}$ . Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости в таких объектах должна определяться не только обычными для однородных металлов вкладками, обусловленными межзонными переходами и процессами ускорения электронов на  $E_F$ , но и вкладом, связанным с процессами рассеяния света на фазовых неоднородностях образца. В случае микронеоднородного материала из-за процессов интерференции вдоль определенных направлений и при определенных длинах волн (в зависимости от размеров и формы неоднородностей (кластеров)) должно происходить ослабление отраженного света, так называемый геометрический резонанс (см., например, [6]). Для рассматриваемой системы сплавов учитывать последний вклад особенно важно в образцах с  $x \sim 0.8$ , где в слабопроводящей матрице типа  $\text{PdMn}$  присутствуют зародыши металлической фазы типа  $\text{PdFe}$  с величиной диэлектрической постоянной, отличающейся от ее значения в остальной части образца.

В данной работе исследования оптических свойств сплавов  $\text{PdMn}_x\text{Fe}_{1-x}$  в микронеоднородном состоянии

<sup>1</sup> Более подробное обсуждение результатов оптических исследований  $F$ -сплава  $\text{PdFe}$  и  $A$ -соединения  $\text{PdMn}$  публикуется отдельно в журнале ФММ.



**Рис. 1.** Оптические постоянные  $n$  и  $k$  в зависимости от длины волны отраженного света  $\lambda$  для сплавов  $\text{PbMn}$  (1),  $\text{PbMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$  (2) и  $\text{PdFe}$  (3).

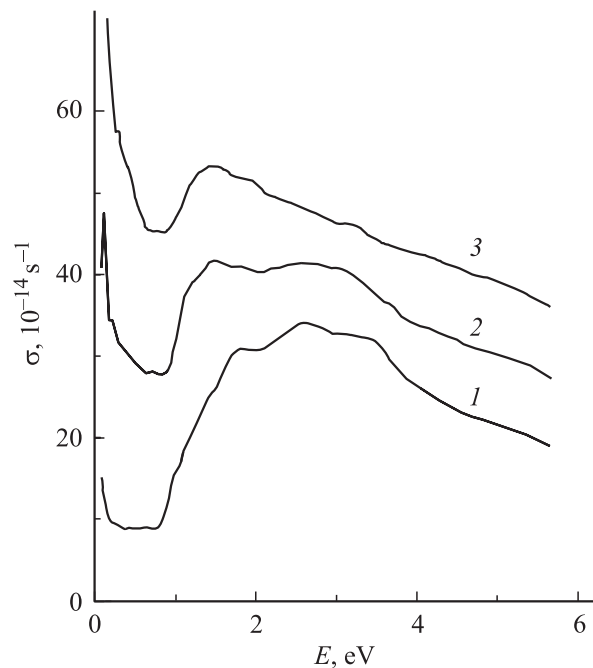
проведены для сплава с  $x = 0.7$  при комнатной температуре  $T \ll [T_N \text{ и } T_C]$ . Измерения проводились в энергетическом интервале световых квантов  $0.083\text{--}5.64 \text{ eV}$  или длин волн  $15\text{--}0.22 \mu\text{m}$ . Оптические постоянные — показатель преломления  $n$  и коэффициент поглощения  $k$  — определялись поляризметрическим методом с одним отражением в видимой и ультрафиолетовой областях и с двумя — в инфракрасной области. Отражающие поверхности образцов на предварительном этапе приготовления шлифовались с помощью микропорошков различной дисперсности, а на заключительной стадии полировались алмазными пастами.

Зависимости оптических постоянных  $n$  и  $k$  от длины волны отраженного света  $\lambda$  для микронеоднородного образца с  $x = 0.7$  представлены на рис. 1. Там же приведены результаты измерений оптических констант для однородного  $F$ -сплава  $\text{PdFe}$  и  $A$ -соединения  $\text{PdMn}$ . Видно, что при  $\lambda \geq 2 \mu\text{m}$  дисперсия  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$  характеризуется монотонным ростом обоих параметров. Существенно, что при переходе от однородного  $F$ -сплава  $\text{PdFe}$  к микронеоднородному сплаву с  $x = 0.7$  и особенно к  $A$ -соединению  $\text{PdMn}$  значения  $n$  и  $k$  довольно сильно возрастают, что свидетельствует об ухудшении металлических свойств сплавов  $\text{PdMn}_x\text{Fe}_{1-x}$  при  $A$ -упорядочении.

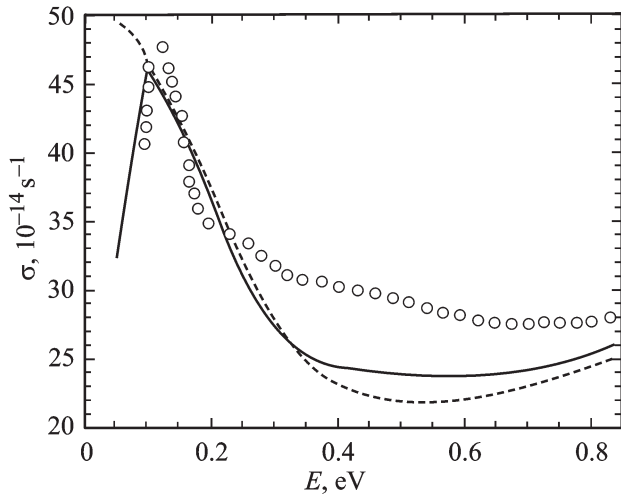
Дисперсия оптической проводимости  $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$  изучаемых объектов приведена на рис. 2. Видно, что для микронеоднородного образца с  $x = 0.7$  зависи-

мость  $\sigma(\omega)$  в интервале энергий световых квантов  $1 \leq E \leq 6 \text{ eV}$  характеризуется широкой полосой поглощения с двумя слабо выраженными максимумами. Из сравнения кривых  $\sigma(\omega)$ , приведенных на рис. 2, можно заключить, что положения этих максимумов для микронеоднородного многофазного образца с  $x = 0.7$  практически совпадают с теми, которые наблюдаются для однофазных бинарных сплавов с  $x = 0$  и 1. Проведенный ранее анализ природы оптического поглощения в однофазных ферромагнетике  $\text{PdFe}$  и антиферромагнетике  $\text{PdMn}$  показывает, что в этой энергетической области спектральный профиль  $\sigma(\omega)$  определяется межзонными переходами электронов и зависит от структуры энергетического спектра этих соединений. Каких-либо дополнительных аномалий на кривой  $\sigma(\omega)$  в микронеоднородном образце с  $x = 0.7$ , необъяснимых с позиций межзонных переходов при учете имеющихся электронных спектров для однофазных сплавов  $\text{PdFe}$  и  $\text{PdMn}$ , нами не обнаружено. Следовательно, в спектральной области, соответствующей межзонным переходам  $E \geq 1 \text{ eV}$ , особенности микронеоднородного состояния сплавов  $\text{PdMn}_x\text{Fe}_{1-x}$  проявляются в оптической проводимости только в том, что спектральный профиль  $\sigma(\omega)$  определяется здесь параметрами электронных спектров фаз типа  $\text{PdFe}$  и  $\text{PdMn}$ , составляющих это состояние.

Более значительные отличия в поведении кривых  $\sigma(\omega)$  для однородных образцов крайних составов и микронеоднородного сплава с  $x = 0.7$  наблюдаются в низкоэнергетической области спектра, где для металлов, как правило, справедливо друдевское приближение. Как видно из рис. 2, для однородного  $F$ -сплава  $\text{PdFe}$  такое приближение действительно выполняется. Однако для



**Рис. 2.** Дисперсия оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  для  $\text{PdMn}$  (1),  $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$  (2) и  $\text{PdFe}$  (3).



**Рис. 3.** Дисперсия оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  для  $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$  в ИК области спектра. Сплошная линия — результаты расчета  $\sigma(\omega)$  согласно формуле (3) для металлических частиц с оболочкой, штриховая линия — для частиц без оболочки.

однородного А-соединения  $\text{PdMn}$  друдевский рост  $\rho(\omega)$  при  $\omega \rightarrow 0$  обнаруживается только в области предельно малых значений  $\omega$ . В широком „друдевском“ интервале  $0.3 < E < 1$  eV на кривой  $\sigma(\omega)$  антиферромагнетика  $\text{PdMn}$  наблюдается глубокий минимум. Такое поведение  $\sigma(\omega)$  в  $\text{PdMn}$  объясняется присутствием глубокой „псевдощели“ в его электронном спектре вблизи  $E_F$ .

В низкоэнергетической области спектра для микро-неодородного сплава с  $x = 0.7$  особое поведение  $\sigma(\omega)$  характеризуется следующим образом (рис. 2, 3). Сначала при уменьшении энергии световых квантов в этом энергетическом интервале наблюдается, казалось бы, обычный друдевский рост  $\sigma(\omega)$ , который затем прекращается, и в районе  $E \sim 0.1$  eV образуется узкий пик. Подобного рода поведение  $\sigma(\omega)$  в низкочастотной спектральной области отмечалось ранее в других неоднородных и даже однородных металлах. В высокоомных (неоднородных) сплавах такие особенности оптических свойств, наблюдаемые в низкоэнергетической области спектра, обычно связывались с наличием узкой „псевдощели“ на  $E_F$  [7], с процессами андерсеновской локализации носителей тока вследствие сильного беспорядка в сплаве [8], с формированием узкой примесной зоны на  $E_F$ , со слабо гибридной с электронными состояниями матрицы [9], с многочастичными корреляционными эффектами [10] и т.д. Для однородных металлов низкочастотные аномалии  $\sigma(\omega)$  объяснялись поглощением в поверхностном слое образца, где присутствуют поверхностные электронные состояния [11]. Не исключая все эти возможные причины появления низкочастотной аномалии  $\sigma(\omega)$ , мы считаем наиболее важным, по крайней мере для рассматриваемых микро-неодородных сплавов, учет явления геометрического резонанса.

Отметим, что появление геометрических резонансов всегда следует ожидать в спектрах систем с неоднородностями, характерный масштаб которых сравним с длиной волны. Известно (см., например, [6]), что учет эффектов, связанных с наличием поверхности раздела двух сред с разными величинами диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , приводит к возникновению новых решений уравнений, описывающих физические явления (различные „поверхностные моды“). Особенности физического поведения, специфические для композитов, связаны с повышенной ролью эффектов поверхности в этих системах, „начиненных“ границами раздела фаз. Возникновение геометрических резонансов в их оптических спектрах связано с сингулярным поведением поправок локального поля к поляризуемости неоднородной среды, из которых, как правило, учитывают лишь дипольные, описываемые формулами типа Клаузиуса–Моссоти [12]. Так, связь внутреннего поля в эллипсоидальной частице с внешним дается тензором, главные значения которого равны  $\frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)}$ , где  $\epsilon, \epsilon_m$  — (скалярные) диэлектрические проницаемости внешней среды и частицы,  $L_i$  — ее деполяризации факторы,  $i = 1, 2, 3$ . Отсюда следует, что резонансное возрастание поляризуемости будет наблюдаться на частотах  $\omega_i$ , являющихся корнями уравнений  $\text{Re}(\epsilon + L_i(\epsilon - \epsilon_m)) = 0$ . Простое решение можно получить, если считать  $\epsilon$  действительной константой, а  $\epsilon_m$  описывать формулой Друде. В этом случае  $\omega_i = \omega_p \sqrt{\frac{L_i}{\epsilon - L_i(\epsilon - 1)}}$ , где  $\omega_p$  — плазменная часть. Отсюда, в частности, следует, что положение геометрического резонанса через деполяризации факторы зависит от формы частицы (в связи с чем соответствующий резонанс и называется геометрическим).

Для проверки гипотезы о геометрической природе резонанса при  $E = 0.1$  eV мы провели расчеты оптической проводимости неоднородного сплава  $\text{PdMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$  по теории эффективной среды. Комплексная диэлектрическая проницаемость обеих компонент сплава была получена из экспериментальных данных по оптической проводимости граничных составов: антиферромагнетика  $\text{PdMn}$  и ферромагнетика  $\text{PdFe}$ . Вклад свободных носителей заряда был учтен по формуле Друде

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (1)$$

межзонных переходов описывался лоренцевскими кривыми

$$\epsilon = 1 + \frac{1}{\pi} \sum_k \frac{I_k}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_k} \quad (2)$$

(параметры приведены в таблице). Форма частиц  $\text{PdMn}$  и  $\text{PdFe}$  в соответствии с выводами [1,5] была принята дискообразной. Кроме того, поскольку на границах зерен  $\text{PdFe}$  образуется переходная фаза  $F_2$  с неколлинеарным магнитным порядком, их результирующая диэлектрическая проницаемость описывалась известным выражением для эллипсоида, покрытого оболочкой. По своим

Параметры кривых, описывающих вклады в экспериментальные спектры

Сплав	Параметры формулы Друде (1)		Параметры лоренцианов (2)					
	$\Omega_p, \text{eV}$	$\gamma, \text{eV}$	$\omega_1, \text{eV}$	$I_1$	$\gamma_1, \text{eV}$	$\omega_2, \text{eV}$	$I_2$	$\gamma_2, \text{eV}$
PbFe	5.56	0.3	1.4	250.07	2.4	3.7	364.43	4.95
PdMn	1.63	0.2	2.4	344.32	3.9			

физическим свойствам переходная фаза  $F_2$  отличается от  $F_1$ - и А-фаз граничных составов. Для моделирования диэлектрической проницаемости оболочки использовались экспериментально полученные значения  $\epsilon_{\text{PdFe}}$  с исключенным вкладом свободных носителей. Это мотивируется тем, что, хотя подвижность носителей заряда в переходной фазе  $F_2$  подавлена, вклады в межзонные переходы связаны с внутриатомными процессами и в меньшей степени модифицируются в результате структурных и магнитных флуктуаций.

Эффективная диэлектрическая проницаемость сплава  $\epsilon_{\text{eff}}$  определялась из уравнения

$$f \sum_i \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + L_i^{(\text{PdFe})}(\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}})} + (1 - f) \sum_i \frac{\epsilon_{\text{PdMn}} - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + L_i^{(\text{PdMn})}(\epsilon_{\text{PdMn}} - \epsilon_{\text{eff}})} = 0, \quad (3)$$

где

$$\epsilon_1 = \frac{1}{3} \sum_i \hat{\epsilon} \frac{(\hat{\epsilon} - \epsilon_{\text{PdFe}})(p(\hat{L}_i - 1) - L_i^{(\text{PdFe})})}{(\hat{\epsilon} - \epsilon_{\text{PdFe}})(p\hat{L}_i - L_i^{(\text{PdFe})})}. \quad (4)$$

Здесь  $f = 0.45$  — концентрация частиц PdFe,  $L_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) — деполяризационные факторы частиц двух фаз. В формуле (4)  $p = 0.5$  — доля объема частицы PdFe, приходящая на оболочку; обозначения со шляпкой соотносятся с оболочками.

Результаты расчета оптической проводимости сплава представлены на рис. 3. Как видно из приведенного графика, теоретическая кривая количественно передает основные особенности низкочастотного экспериментального спектра. При этом узкий пик на 0.1 eV появляется в рассчитанном спектре как геометрический резонанс. Сравнение с результатом аналогичного расчета с металлическими частицами без оболочки (отмечен штриховой линией) показывает, что учет микроскопической структуры частиц сплава уже в простейшем варианте приводит к нетривиальному усложнению спектра микро-неоднородного сплава.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в случае сплавов, в которых могут происходить мартенситные переходы и разделение фаз, к выводам зонной теории следует относиться с известной осторожностью. Действительно, в таких системах наноскопические неоднородности определяют характерный масштаб, в котором приближение идеального кристалла оказывается заведомо нарушенным,

а физические свойства предполагают появление новых специфических особенностей. Фактически, их описание оказывается возможным в рамках классической теории распространения света в неоднородных средах. Это позволяет по новому подойти к интерпретации оптических и магнетооптических свойств широкого ряда систем с нарушенной стехиометрией, таких как допированные купраты ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ), манганиты ( $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_x\text{MnO}_3$ ) и др. Так, особенности оптической проводимости  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в инфракрасной области удается связать с геометрическими резонансами [13,14].

### Список литературы

- [1] N.V. Volkova, Yu.A. Dorofeev, V.A. Kazantsev, N.M. Kleiner- man, A.V. Korolyov, N.I. Kourov, V.E. Naish, I.V. Sagaradze, V.V. Serikov, Yu.E. Turkha, L.N. Tulenev, Yu.N. Tsiokin. Phys. Stat. Sol. (a) **188**, 3, 1115 (2001).
- [2] В.И. Анисимов, М.А. Коротин. ФММ **68**, 3, 474 (1989).
- [3] Н.И. Коуров, М.А. Коротин, Н.В. Волкова. ФТТ **44**, 2, 193 (2002).
- [4] Н.И. Коуров, Ю.Г. Карпов, Н.В. Волкова, Л.Н. Тюленев. ФММ **84**, 6, 86 (1997).
- [5] A.V. Korolyov, N.V. Volkova, N.I. Kourov, L.N. Tulenev. Abstract book EAST-MAG-2001. Ekaterinburg, Russia (2001). P. 19.
- [6] Г. ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами. ИИЛ, М. (1961). 536 с.
- [7] А.С. Щербаков, А.Ф. Прекул, Н.В. Волкенштейн. Письма в ЖЭТФ **26**, 703 (1977).
- [8] Imry Yoseph. Phys. Rev. Lett. **44**, 469 (1980).
- [9] M.I. Katsnelson, A.S. Shcherbakov. Philos. Mag. **B46**, 357 (1982).
- [10] М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов. Письма в ЖЭТФ **40**, 303 (1984).
- [11] В.П. Широковский, М.М. Кириллова, Н.А. Шилкова. ЖЭТФ **82**, 3, 784 (1982).
- [12] J.A.A.J. Perenboom, P. Wyder, F. Meier. Phys. Rep. **78**, 2, 173 (1981).
- [13] А.С. Москвин, Е.В. Зенков, Ю.Д. Панов. ФТТ **44**, 8, 1455 (2002).
- [14] A.S. Moskvin, E.V. Zenkov, Yu.D. Panov. J. Lumin. **94-95**, 163 (2001).