ЖЭТФ, 1999, том 115, вып. 3, стр. 970–978

ПРИРОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АНОМАЛИЙ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ SmB₆ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

Н. Е. Случанко*, А. А. Волков, В. В. Глушков, Б. П. Горшунов,

С. В. Демишев, М. В. Кондрин, А. А. Пронин, Н. А. Самарин

Институт общей физики Российской академии наук 117942, Москва, Россия

И. Брунсераде, В. В. Мощалков

Lab. voor Vaste-Stoffysica en Magnetisme, K. U. Leuven, Celestijnenlaan 200 D B-3001 Leuven, Belgium

С. Кунии

Department of Physics, Tohoku University, Sendai, Japan

Поступила в редакцию 21 июля 1998 г.

Впервые на монокристаллических образцах высокого качества классического соединения SmB₆ с промежуточной валентностью вслед за квазиоптическими измерениями в диапазоне частот $0.6 \div 4.5$ мэВ [1] исследованы транспортные характеристики (коэффициенты Холла, термоэдс и сопротивление) в широком диапазоне температур ($1.6 \div 300$ K) в магнитном поле до 45 Тл. Измерения в области собственной проводимости позволяют определить величину щели $E_g \approx 20$ мэВ, оценить поведение подвижности и концентрации легких и тяжелых носителей заряда, а также температурные зависимости времени релаксации носителей в гексабориде самария. Результаты экспериментальных исследований в области «примесной» проводимости ($E_{ex} \approx 3.5$ мэВ) обсуждаются в рамках экситон-поляронной модели зарядовых флуктуаций Кикоина—Мищенко. Приведены аргументы в пользу формирования металлического состояния с электронно-дырочной жидкостью в SmB₆ при гелиевых температурах.

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что первое детальное исследование гексаборида самария было выполнено почти 30 лет назад [2] и к настоящему времени опубликовано более 100 работ, посвященных этому весьма интересному объекту, по-прежнему не существует единой общепринятой физической концепции для описания необычных свойств этого соединения с промежуточной валентностью Sm (ν (Sm) ≈ 2.6). Особенно сложными для интерпретации оказываются низкотемпературные аномалии физических параметров SmB₆, для которых отмечается не только существование зависимости характеристик объекта исследования от способа подготовки поверхности образца [3], но и от его предыстории [4].

*E-mail:nes@lt.gpi.ru

©1999

Исследования SmB₆, выполненные различными авторами (см., например, обзор [5]), позволяют отнести это соединение к классу узкозонных полупроводников. Величина щели в спектре элементарных возбуждений SmB₆, найденная различными экспериментальными методами, варьируется от $3 \div 5$ до $10 \div 15$ мэВ [5,6].

Недавние прямые измерения низкотемпературной динамической проводимости $\sigma(\omega)$ и диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ в диапазоне энергий $0.6 \div 4.5$ мэВ, выполненные авторами [1], позволили установить величину щели $E_g \approx 19 \pm 2$ мэВ в спектре электронных состояний. Кроме того, в рамках простейшего полупроводникового феноменологического подхода свойства гексаборида самария при гелиевых температурах, по мнению авторов [1], могут быть обусловлены существованием дополнительной узкой зоны примесных (донорных) состояний, расположенной на 3.5 мэВ ниже дна зоны проводимости.

В такой ситуации для ответа на вопрос о происхождении и структуре состояний в щели ключевыми, на наш взгляд, являются детальные прецезионные измерения коэффициента Холла $R_H(H,T)$, сопротивления $\rho(T)$ и коэффициента термоэдс S(T), выполненные на том же монокристалле, что и квазиоптические измерения [1]. Следует отметить, что, несмотря на значительное количество имеющихся в литературе исследований указанных параметров в SmB₆ (см., например, [2, 7–10]), сопоставления экспериментальных данных $R_H(H,T)$, $\rho(T)$ и S(T), полученных на одном достаточно чистом (RRR > 10000) монокристаллическом образце гексаборида самария, насколько нам известно, ранее не проводилось.

Таким образом, целью данного исследования явилось получение детальной экспериментальной информации о поведении параметров $R_H(H,T)$, $\rho(T)$ и S(T) при низких температурах и ее анализ в рамках феноменологического полупроводникового и других подходов.

Для исследования использовались монокристаллические образцы из того же слитка, что и в [1]. Особое внимание уделялось приготовлению поверхности образцов [3] и контактов для проведения резистивных измерений. Методика термоэлектрических измерений аналогична применявшейся в [11, 12], гальваномагнитных — в [13]. Дополнительно для исследования коэффициента Холла использовалась автоматизированная экспериментальная установка оригинальной конструкции, позволявшая управлять с помощью шагового двигателя вращением образца в постоянном магнитном поле.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурная зависимость удельного сопротивления одного из трех исследовавшихся в настоящей работе образцов SmB₆ приведена на рис. 1 и в целом аналогична результатам [5, 14]. Ниже 70 К наблюдается близкий к активационному рост сопротивления, и между 6 и 14 К экспериментальные данные аппроксимируются выражением $\rho \sim \exp(T_0/T)$ с $T_0 \approx 44-46$ К для различных образцов SmB₆.

Результаты измерений коэффициента Холла $R_H(H_0, T)$, выполненных в диапазоне магнитных полей $H_0 \leq 8$ Тл, представлены на рис. 2. В области температур ниже азотной можно выделить три характерных участка изменения $R_H(T)$ (I-III на рис. 2). Близкие к активационным температурные зависимости коэффициента Холла (рис. 2) в интервалах 14 ÷ 50 K (I) и 6 ÷ 14 K (II)

$$|R_H| \sim \exp(T_0/T)$$

(1)



Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления одного из образцов SmB₆. На вставке представлены температурные зависимости подвижности и времени релаксации (см. текст) легких и тяжелых носителей заряда

позволяют оценить параметры $T_0^{\rm I} \approx 120~{\rm K}$ и $T_0^{\rm II} \approx 45~{\rm K}$. Отметим, что абсолютная величина и поведение коэффициента Холла $R_H(T)$, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с результатами [7, 8, 10] (см. рис. 2). Наиболее заметные различия наблюдаются в области гелиевых температур (область III на рис. 2), причем разброс значений R_H (T < 5 K), полученных разными авторами, по-видимому, обусловлен заметным различием качества исследованных нами монокристаллов SmB_6 (RRR > 10000) и образцов, измеренных в [7,8,10]. Кроме того, наряду с определением параметров активации из холловских измерений на монокристаллах SmB₆, использование схемы с вращением образца в магнитном поле позволило обнаружить нелинейный характер зависимости $R_H(H)$ в окрестности гелиевой температуры (см. вставку на рис. 2). Величина нелинейности коэффициента Холла составила менее 5% в магнитном поле до 7 Тл. Указанная нелинейность $R_H(H)$ не наблюдается при температурах в окрестности 2 К (кривая 2 на вставке к рис. 2). В то же время в интервалах температур II и III экспоненциального изменения $R_H(T)$ возникают методические ограничения при регистрации полевой зависимости холловского напряжения, связанные с влиянием температурной нестабильности на уровне менее 0.05 К на точность измерений.

Температурные зависимости коэффициента термоэдс для двух образцов SmB₆, полученные в интервале температур ниже 100 К различными методами [11], представлены на рис. 3. Как и в случае $\rho(T)$ и $R_H(T)$ (рис. 1, 2), на кривых S(T) можно выделить три характерных интервала изменения коэффициента термоэдс (I–III на рис. 3): близкие к



Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла (1) и параметра $(R_H e)^{-1}$ (2) (см. текст). Символы (•) соответствуют измерениям, выполненным в настоящей работе в магнитном поле до 1 Тл, (п) — при H = 5 Тл, (∇, Δ) — данные соответственно [7] и [10]. На вставке приведены полевые зависимости коэффициента Холла: I - T = 4.2 К, 2 - T = 2 К (в постоянном поле до 7 Тл), 3 - T = 4.2 К (в импульсном поле до 45 Тл)

линейным в используемых координатах активационные участки

$$S \sim T_0/T \tag{2}$$

(I–II) и низкотемпературная область (III), отвечающая резкому убыванию абсолютной величины S(T) с понижением температуры. Значения T_{0S}^{I} и T_{0S}^{II} , оцененные из результатов рис. 3, составляют соответственно 115 и 40 К. Отмеченное резкое убывание коэффициента термоэдс в области III с понижением температуры сопровождается переходом к степенной зависимости S(T) с достаточно низкими абсолютными значениями $S \leq 86.2 \text{ мкB/K} = k_B/e$, характерными для системы металлического типа.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с общепринятой интерпретацией [5] (см. также [15, 16]) в спектре элементарных возбуждений SmB₆ имеется непрямая щель вследствие гибридизации f-и d-состояний, которая обусловливает появление низкотемпературных аномалий физических характеристик гексаборида самария. Остановимся нодробно на анализе экс-периментальных результатов рис. 1–3 в каждом из отмеченных температурных диапазонов I–III.



Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс для двух образцов SmB₆, полученные различными методами. На вставке представлена зависимость S(T) в окрестности гелиевой температуры

а. Область собственной проводимости $T \ge 14$ K (I)

Следуя работе [1], воспользуемся феноменологическим полупроводниковым подходом для интерпретации экспериментальных результатов рис. 1–3 в области собственной проводимости (I). Для описания собственной термоэдс полупроводника используем выражение:

$$S = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{b-1}{b+1} \frac{E_g}{2k_B T} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n}{m_p} \right\},$$
 (3)

где $b = \mu_n/\mu_p$; μ_n , m_n , μ_p , m_p — подвижности и эффективные массы соответственно электронов и дырок, k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона. Поскольку параметры T_{0S}^1 и E_g связаны соотношением

$$T_{0S}^{\rm I} = \frac{E_g}{2} \frac{b-1}{b+1},\tag{4}$$

найденное из холловских измерений значение $T_{0H}^{I} = E_g/2 = 120$ К позволяет оценить отношение подвижностей $b = \mu_n/\mu_p \approx 50$. В результате вследствие достаточно малой относительной величины μ_p имеется возможность оценить из данных рис. 1, 2 поведение температурной зависимости подвижности электронов в рамках простейшей модели с учетом одной группы носителей:

$$\mu_n = R_H / \rho. \tag{5}$$

Температурная зависимость холловской подвижности электронов в зоне проводимости μ_n носит существенно немонотонный характер (см. вставку на рис. 1). В области собственной проводимости (I) наблюдается степенная зависимость вида $\mu_n \sim T^{-2.7}$, по-видимому, отвечающая комбинации вкладов от рассеяния на акустических ($\mu_n \sim T^{-3/2}$) и оптических колебаниях решетки. Отметим, что подобное поведение $\mu_n \sim T^{-2.6}$ наблюдается в электронном кремнии в интервале температур 300 K< $T \leq 400$ K [17].

Далее, воспользуемся результатами [5, 1] для оценки времени релаксации носителей в области (I). Учтем при этом, что величина $m_f = m_p \approx 1000 \pm 500m_0$, найденная в [5], характеризует плазменный резонанс носителей непосредственно на центрах Sm и, таким образом, является оценкой эффективной массы носителей валентной зоны. Значение $m^* = m_n \approx 100m_0$, полученное в рамках модели Друде из анализа квазиоптических спектров [1], в свою очередь, отвечает термически возбужденным носителям — электронам проводимости. Подставляя в выражение $\mu = e\langle \tau \rangle/m$ набор значений параметров $b = \mu_n/\mu_p, \mu_n, m_n, m_p$, находим величину $\langle \tau_p \rangle \approx (1/5) \langle \tau_n \rangle$. Следует подчеркнуть, что в присутствии быстрых (~ 10^{-14} c [5]) зарядовых флуктуаций существенно более тяжелые носители заряда — 4f-дырки ($m_p/m_n \approx 10$) — характеризуются значительно меньшими значениями $\langle \tau_p \rangle$ по сравнению с электронами проводимости. Отметим также, что с точностью до множителя (1 - b)/(1 + b) = 0.95 температурная зависимость параметра ($R_H e$)⁻¹ в области I отвечает изменению концентрации собственных носителей (кривая 2 на рис. 2).

б. Область температур $6 \div 14 K$ (II)

В этом интервале температур наблюдается активационное поведение всех исследованных параметров $R_H(H,T)$, $\rho(T)$ и S(T) с близкими значениями энергии активации $E_{ex} = T_0^{II} = 40 \pm 5$ K ≈ 3.5 мэВ (рис. 1-3), что, очевидно, обусловлено экспоненциальным уменьшением концентрации электронов проводимости $n = n_0 \exp(-E_{ex}/k_BT)$ (кривая 2 на рис. 2). Оценки в приближении (5) подвижности и времени релаксации «легких» носителей приводят к выводу о переходе в области II к примесному рассеянию (вставка на рис. 2), в соответствии с результатом [1]. Воспользовавшись значением $m_n \approx 100m_0$ и $E_{ex} \approx 3.5$ мэВ, оценим радиус локализации примесных состояний:

$$a^* = \hbar / \sqrt{2m^* E_{ex}} \approx 3 \text{ Å.} \tag{6}$$

Столь малое значение параметра a^* , по-видимому, позволяет сделать выбор в пользу интерпретации низкотемпературных свойств SmB₆ в рамках экситон-поляронной модели Кикоина—Мищенко [18]. Отметим, что, в отличие от подхода [19–21], рассматривающего SmB₆ как металлическую кондо-систему с малой концентрацией носителей, в рамках концепции экситонного полупроводника в [18, 22] предложено объяснение дополнительных локальных мод в колебательном спектре SmB₆, а также выполнен детальный анализ коллективных низкочастотных возбуждений в окрестности $\Delta E \approx 14$ мэВ [23]. При этом, развивая подход [18] в применении к анализу экспериментальных данных рис. 1–3, следует предположить, что состояния при $E_{ex} \approx 3.5$ мэВ отвечают формированию в окрестности Sm-центров вследствие быстрых валентных флуктуаций электронов 4f-оболочки самария экситонов короткого радиуса ($a_{ex} \approx 2 \div 4$ Å). Простейшие оценки боровского радиуса экситона $a_{ex} \approx 2\varepsilon m_0 a_B/m^*$ (a_B — боровский радиус) и его энергии $E_{ex} \approx m^* e^4/4\varepsilon^2\hbar^2$ с учетом значений $m^* \approx 100m_0$ и $\varepsilon \approx 600$ [1] приводят к близким значениям параметров $-a_{ex} \leq 6$ Å и $E_{ex} \geq 2$ мэВ.

в. Область температур $T \leq 6$ К (III)

Появление максимума на зависимостях $R_H(T)$ и S(T) в этом интервале температур и тенденция к насыщению величины удельного сопротивления $\rho(T)$ (рис. 1–3) могут быть проанализированы в приближении нескольких групп носителей заряда. Однако нелинейность полевой зависимости $R_H(H,T = 4.2 \text{ K})$ в поле до 7 Тл (кривая 1 на вставке к рис. 2), по-видимому, объясняется лишь проявлением асимптотик слабого поля ($\mu_n H \ll 1$):

$$R_H \sim \frac{1}{ne} (1 - a_1 \mu_n^2 H^2) \tag{7}$$

и сильного магнитного поля ($\mu_n H \gg 1$):

$$R_H \sim \frac{1}{ne} \left(1 + \frac{a_2}{\mu_n^2 H^2} \right). \tag{8}$$

При этом понижение температуры до 2 К сопровождается заметным уменьшением подвижности μ_n (кривая *1* на вставке к рис. 1), что, в свою очередь, существенно уменьшает квадратичный член в выражении (7) и сдвигает за пределы экспериментального интервала $H \le 8$ Тл асимптотику сильного поля (8). В результате, величина $R_H(H, T = 2 \text{ K})$ оказывается постоянной в пределах погрешности измерений (кривая 2 на вставке к рис. 2).

Для регистрации вклада тяжелых носителей в коэффициент Холла $R_H(H,T)$ в работе дополнительно были проведены измерения в импульсном поле до 45 Тл при гелиевой температуре. Отметим, что изменения R_H (H,T = 4.2 K) (кривая 3 на вставке к - рис. 2), наблюдаемые в интервале $H \ge 20$ Тл, отвечают вкладу тяжелых носителей заряда *p*-типа, однако в полях до 8 Тл представляется вполне обоснованным учет только легких носителей.

Анализируя результаты рис. 1–3 в области III, следует отметить также, что в окрестности $T_m \approx 5$ К обращается в нуль коэффициент теплового расширения [24], наблюдается заметное изменение упругого модуля C_{11} [4], смена режима спин-решеточной релаксации ЯМР [25], максимум квадратичного отрицательного магнитосопротивления [26] и др. Столь значительные изменения термодинамических и кинетических характеристик SmB₆, по-видимому, являются свидетельствами в пользу фазового перехода в электронной подсистеме с $T_m \approx 5$ К. Одной из возможных причин такого перехода, на наш взгляд, может являться конденсация экситонов с образованием в SmB₆ электронно-дырочных капель субмикронного размера. Перечислим кратко возможные аргументы в пользу предложенной интерпретации.

В отличие от классических полупроводников с электронно-дырочными каплями, в которых носители заряда и экситоны генерируются за счет фотовозбуждения, в SmB₆ быстрые зарядовые флуктуации на каждом центре Sm являются источниками носителей в зоне проводимости и на экситонных уровнях при гелиевых температурах. Присутствие поляронных эффектов [18] существенно облегчает переход экситонов в конденсированную фазу. Кроме того, собственные дефекты и примеси в SmB₆ за счет искажения кристаллической решетки в непосредственной окрестности примесных центров, по-видимому, должны оказывать определяющее воздействие на формирование электронно-дырочных капель. Как следствие, степень легирования и характер распределения примеси в кристаллах гексаборида самария будут являться основными факторами, определяющими появление аномалий низкотемпературных свойств SmB₆.

Возвращаясь к результатам рис. 1–3, отметим, что максимум коэффициента Холла $R_H(T)$ может быть интерпретирован в рамках модели Шкловского [27] для неоднородной среды — диэлектрической матрицы, содержащей металлические включения. В предположении динамически неоднородной среды, содержащей электронно-дырочные капли, смещающиеся вдоль градиентов напряжений и температуры [28], может быть получено качественное объяснение зависимости $\rho(T)$ рис. 1 и термоэдс рис. 3 [29].

В заключение, основываясь на аргументах [28], приведем оценки по порядку величины основных параметров конденсированной фазы и области ее существования. Так, для критической концентрации и энергии связи частиц в конденсированной фазе имеем: $n_c \sim a_{ex}^{-3} \approx 3.5 \cdot 10^{22}$ см⁻³ и $E_1 \sim E_{ex} \sim 10k_BT \approx 3 \div 5$ мэВ. Приведенные оценки достаточно хорошо согласуются со сделанными предположениями. Отметим также, что в пределах точности эксперимента и выполненных оценок величины энергии связи E_1 , коллективные низкочастотные возбуждения в SmB₆ при $\Delta E \approx 14$ мэВ, обнаруженные в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [23] и комбинационному рассеянию света [30], могут быть связаны с формированием электронно-дырочных капель в диэлектрической матрице при низких температурах. В то же время еще раз подчеркнем, что для подтверждения сделанных предположений о существовании электронно-дырочных капель в низкотемпературной фазе SmB₆ в рамках подхода, развитого в [28], необходимо проведение дополнительных исследований.

Авторы признательны М. Дресселю и А. Ллойдлу за многочисленные полезные обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 98-02-17163, 96-15-96929), программ Министерства науки и технологий «Фундаментальная спектроскопия», «Физика микроволн», «Фуллерены и атомные кластеры», а также при финансовой поддержке INTAS (гранты 96-451, 94-4435).

Литература

- 1. B. Gorshunov, N. Sluchanko, A. Volkov et al., submitted to Phys. Rev. B (1998).
- 2. V. C. Nickerson, R. M. White, K. N. Lee et al., Phys. Rev. B 3, 2030 (1971).
- 3. A. Kebede, M. C. Aronson, C. M. Buford et al., Physica B 223-224, 256 (1996).
- 4. S. Nakamura, T. Goto, M. Kasaya et al., J. Phys. Soc. Jap. 60, 4311 (1991).
- 5. P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 19, ed. by K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. H. Lander, G. R. Choppin, Elsevier Science B. V. (1994).
- 6. T. Namba, H. Ohta, M. Motokawa et al., Physica B 186-188, 440 (1993).
- 7. J. W. Allen, B. Battlogg, and P. Wachter, Phys. Rev. B 20, 4807 (1979).
- 8. S. von Molnar, T. Theis, A. Benoit et al., in *Valence Instabilities*, ed. by P. Wachter and H. Boppart, North-Holland (1982), p. 389.
- 9. T. Kasuya et al., J. Physique, Coll. 40, C5-308 (1979).
- 10. J. C. Cooley, M. C. Aronson, Z. Fisk, and P. C. Canfield, Phys. Rev. Lett. 74, 1629 (1995).
- 11. N. E. Sluchanko, V. V. Glushkov, S. V. Demishev et al., Phys. Rev. B 56, 10816 (1997).
- Н. Е. Случанко, В. В. Глушков, С. В. Демишев, М. В. Кондрин, Н. А. Самарин, В. В. Бражкин, В. В. Мощалков, ЖЭТФ 113, 339 (1998).
- 13. N. E. Sluchanko, V. V. Glushkov, S. V. Demishev et al., Phys. Rev. B 51, 1112 (1995).
- 14. J. Roman, V. Pavlik, K. Flachbart et al., Physica B 230-232, 715 (1997).
- 15. Н. Ф. Мотт, Переходы металл-изолятор, Наука, Москва (1979).

- 16. R. M. Martin and J. W. Allen, J. Appl. Phys. 50, 7561 (1979).
- 17. А. И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников, Наука, Москва (1978), с. 504.
- 18. K. A. Kikoin and A. S. Mishchenko, J. Phys. Cond. Mat. 7, 307 (1995).
- 19. T. Kasuya, Europhys. Lett. 26, 283 (1994).
- 20. T. Kasuya, Europhys. Lett. 26, 277 (1994).
- 21. T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jap. 63, 397 (1994).
- 22. K. A. Kikoin and A. S. Mishchenko, J. Phys. Cond. Mat. 2, 6491 (1990).
- 23. P. A. Alekseev, J-M. Mignot, J. Rossat-Mignod et al., J. Phys. Cond. Mat. 7, 289 (1995).
- 24. D. Mandrus, J. L. Sarao, A. Lacerda et al., Phys. Rev. B 49, 16809 (1994).
- 25. O. Pena, D. E. MacLaughlin, M. Lysak et al., 40, 539 (1981).
- 26. J. C. Cooley, M. C. Aronson, A. Lacerda et al., Phys. Rev. B 52, 7322 (1995).
- 27. Б. И. Шкловский, ЖЭТФ 72, 288 (1977).
- Электронно-дырочные капли в полупроводниках, под ред. К. Д. Джеффриса и Л. В. Келдыша, Наука, Москва (1988).
- 29. С. В. Демишев, Ю. В. Косичкин, Н. Е. Случанко, А. Г. Ляпин, УФН 64, 195 (1994).
- 30. P. Nyhus, S. L. Cooper, Z. Fisk, and J. Sarao, Phys. Rev. B 55, 12488 (1997).