

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКА С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ YbB_{12}

Б. П. Горшунов*, А. С. Прохоров, И. Е. Спектор, А. А. Волков

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

M. Dressel **

Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany

F. Iga ***

Graduate School of ADSM, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Japan

Поступила в редакцию 21 апреля 2006 г.

В диапазоне частот ($6\text{--}10^4$) см^{-1} (энергии кванта 0.75 мэВ–1.24 эВ) при температурах (5–300) К измерены спектры динамической проводимости и диэлектрической проницаемости соединения с промежуточной валентностью YbB_{12} . На основе анализа наблюдаемых в спектрах особенностей, обусловленных откликом свободных носителей заряда, впервые определены температурные зависимости их микроскопических параметров — концентрации, эффективной массы, частоты и времени релаксации, подвижности, плазменной частоты. Показано, что с уменьшением температуры от 300 К до $T^* = 70$ К частота релаксации уменьшается, что обусловлено, в основном, фононным механизмом рассеяния носителей. При охлаждении ниже температуры когерентности, для YbB_{12} равной $T^* = 70$ К, обнаружена температурная зависимость частоты релаксации носителей заряда ферми-жидкостного типа, $\gamma \sim \gamma_0 + T^2$, а также возрастание их эффективной массы и времени релаксации до величин соответственно $m^*(20\text{ K}) = 34m_0$ (m_0 — масса свободного электрона) и $\tau(20\text{ K}) = 4 \cdot 10^{-13}$ с, что свидетельствует об установлении когерентного характера рассеяния носителей на локализованных магнитных моментах f -центров. При температуре $T = 5$ К в спектре проводимости обнаружена линия поглощения на частоте 22 см^{-1} (2.7 мэВ), природа которой может быть связана с экситон-поляронным связанным состоянием. Поскольку такое состояние наблюдалось ранее в других полупроводниках с промежуточной валентностью, таких как SmB_6 , $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}$ и $(\text{Sm},\text{Y})\text{S}$, можно предположить, что оно является характерным для соединений данного класса.

PACS: 71.27.+a, 75.30.Mb

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники с промежуточной валентностью принадлежат к семейству тяжело-фермионных соединений — проводящих материалов с сильными электрон-электронными корреляциями [1, 2]. Существенную роль в электронных свойствах таких материалов играет рассеяние электронов проводимости на локализованных магнитных моментах f -оболочек, приводящее при $T < T_K$ к возрастанию

электросопротивления при охлаждении (эффект Кондо; T_K — температура Кондо). При еще более низких температурах, $T < T^* < T_K$, рассеяние приобретает когерентный характер (T^* — температура когерентности) и свойства тяжелых фермионов определяются конденсатом ферми-квазичастиц с массой порядка $10^2\text{--}10^3$ масс свободного электрона. Отличительной особенностью полупроводников с промежуточной валентностью является то, что при $T < T^*$ в этих соединениях в спектре электронных состояний на уровне Ферми возникает щель величиной в несколько миллиэлектронвольт, и материал приобретает диэлектрические (полу-

*E-mail: gorshunov@ran.gpi.ru

**M. Dressel

***F. Iga

проводниковые) свойства; щелевая особенность возникает также и в спектре магнитных возбуждений. При описании физических характеристик тяжелых фермионов и полупроводников с промежуточной валентностью наибольшее распространение получили подходы, основанные на периодической модели Андерсона, рассматривающей когерентное рассеяние мобильных электронов проводимости на периодической решетке локализованных магнитных моментов f -центров с образованием в основном состояния ферми-жидкостного конденсата [1, 2]. Существующие теории удовлетворительно описывают основные характерные особенности поведения таких сильно коррелированных электронных систем. В целом же картина их чрезвычайно богатых физических свойств остается далекой от полного понимания. Здесь следует упомянуть, например, такие явления, как сверхпроводимость и сосуществование магнитного упорядочения со сверхпроводящим и с тяжелофермионным состояниями [2–4], а также трудности, возникающие при описании электрических, магнитных и термодинамических свойств некоторых тяжелофермионных соединений в рамках ферми-жидкостного подхода [2], отсутствие понимания микроскопического механизма образования диэлектрической щели в полупроводниках с промежуточной валентностью.

Природа электронных (как зарядовых, так и магнитных) корреляционных эффектов в системах с тяжелыми фермионами и с промежуточной валентностью должна находиться в неразрывной связи с динамическими характеристиками носителей заряда. Нами был выполнен ряд исследований таких характеристик с применением одного из наиболее эффективных в этом отношении методов — метода оптической спектроскопии. Основное внимание при этом уделялось частотам терагерцового–субтерагерцового (ТГц–субТГц) диапазона, $\nu = (0.03–1.5)$ ТГц, соответствующим энергиям кванта от долей миллиэлектронвольта до нескольких миллиэлектронвольт, поскольку именно на этот интервал должны приходиться особенности, обусловленные многочастичными эффектами, такие как гибридизация щель, эффективная (перенормированная) частота релаксации тяжелых носителей (квазичастиц), характеристическая дисперсия эффективной массы и частоты релаксации [2]. Следует отметить, что ввиду недоступности спектральной ТГц–субТГц-области для стандартных спектроскопических методов соответствующие экспериментальные данные в литературе практически отсутствуют. Применение метода

ЛОВ-спектроскопии (ЛОВ — лампа обратной волны, генератор излучения) в ТГц–субТГц-диапазоне позволило нам получить ряд новых результатов по свойствам электрон-коррелированных систем. Так, в соединениях UPd_2Al_3 и UPt_3 нами были впервые обнаружены [5] щели в спектре электронных состояний величиной менее 1 мэВ, природу которых мы связываем с образованием низкотемпературной магнитно-упорядоченной фазы в этих соединениях. Было показано также, что само образование тяжелофермионного состояния в UPd_2Al_3 и UPt_3 должно быть обусловлено взаимодействием делокализованных электронов с магнитно-упорядоченной фазой. Для классического представителя семейства полупроводников с промежуточной валентностью SmB_6 были определены температурные зависимости микроскопических характеристик носителей заряда (частоты релаксации, плазменной частоты, эффективной массы, концентрации, подвижности) и обнаружено возбуждение с энергией около 3 мэВ, природа которого может быть связана с возникновением экситон-поларонных связанных комплексов [6, 7]. В спектрах динамической проводимости другого полупроводника с промежуточной валентностью TmSe была обнаружена щель величиной 2.5 мэВ, обусловленная локализацией носителей тока на локальных магнитных моментах [8].

В настоящей статье мы представляем результаты аналогичных исследований, выполненных для еще одного представителя класса полупроводников с промежуточной валентностью — додекаборида иттербия YbB_{12} . Несмотря на обилие экспериментальных результатов по данному материалу, неясными остаются такие фундаментальные вопросы, как микроскопический механизм образования диэлектрической щели и природа ее сложной структуры [9], происхождение анизотропии магнитосопротивления [10, 11]. Цель настоящего исследования состояла в изучении природы основного состояния YbB_{12} путем измерения его низкоэнергетического электродинамического отклика и определения микроскопических параметров носителей заряда.

Соединение YbB_{12} кристаллизуется в кубическую решетку типа NaCl [12], где Yb соответствует позициям Na , а комплексы B_{12} — позициям Cl . По разным данным, валентность Yb колеблется в пределах от 2.86 до 2.95 [13–16]. Транспортные, магнитные и термодинамические свойства YbB_{12} являются типичными для полупроводников с промежуточной валентностью. При охлаждении от комнатной температуры до гелиевых температур статическое сопротивление возрастает примерно на 5 порядков вели-

чины [17–19] и при этом демонстрирует активационное поведение с различными энергиями активации в интервалах $15 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$ и $7 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$. Из измерений транспортных свойств и удельной электронной теплоемкости следует, что величина энергетической щели составляет $10\text{--}12 \text{ мэВ}$ [20, 21]. Это значение совпадает с данными по измерению фототомиссии [19] и электронного спинового резонанса [22]. С понижением температуры от комнатной магнитная восприимчивость χ вначале возрастает и описывается зависимостью Кюри–Вейсса вплоть до температур порядка 170 K ; при дальнейшем охлаждении на зависимости $\chi(T)$ наблюдается максимум в районе 75 K [17, 23–25], который указывает на переход в немагнитное состояние со щелью в 10 мэВ [26]. Магнитная щель зафиксирована и в низкотемпературных спектрах неупругого нейтронного рассеяния [27], в которых, кроме того, наблюдены внутрищелевые магнитные возбуждения с энергиами 14.5 мэВ и 20 мэВ . В спектрах оптической проводимости отчетливо видна энергетическая щель величиной $20\text{--}25 \text{ мэВ}$ [28, 29]. Инфракрасные измерения кристаллов YbB_{12} улучшенного качества [30] указывают на наличие двух особенностей в спектрах при энергиях 15 мэВ и $0.2\text{--}0.25 \text{ мэВ}$, происхождение которых связывается авторами с возбуждениями соответственно через непрямую и прямую щели.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения инфракрасных спектров были выполнены в интервале температур $5\text{--}300 \text{ K}$ на монокристаллах YbB_{12} , выращенных по методике, описанной в работе [17]. Кристаллы имели цилиндрическую форму с диаметром около 4 mm и длиной $4\text{--}5 \text{ mm}$. Для измерений коэффициента отражения вырезался диск толщиной порядка 0.5 mm , одна сторона которого полировалась. С применением стандартного фурье-спектрометра типа Bruker IFS 113V измерялись инфракрасные спектры коэффициента отражения $R(\nu)$ на частотах до $\nu = 10^4 \text{ см}^{-1}$. Для измерений в наиболее низкочастотной ТГц–субТГц-области использовался квазиоптический ЛОВ-спектрометр [31] в конфигурации, позволяющей проводить прямые измерения ТГц–субТГц-спектров коэффициента отражения. Такие спектры были измерены на частотах от 33 см^{-1} вплоть до частоты 6 см^{-1} , соответствующей энергии кванта около 1 мэВ . Результаты измерений, выполненных на двух спектрометрах, объединялись в единые спектральные панорамы.

мы, которые затем обрабатывались стандартным образом с помощью соотношений Крамерса–Кронига для получения широкодиапазонных спектров динамической проводимости $\sigma(\nu)$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$. Необходимые для такого анализа низкочастотные и высокочастотные экстраполяции спектров отражения проводились соответственно с применением формулы Хагена–Рубенса [32] $R = 1 - 2(\nu/\sigma_0)^{1/2}$ (σ_0 — статическая проводимость, измеренная [17, 24, 33] на кристаллах той же партии, что использовались в настоящих измерениях) и с использованием данных из работ [28, 29], также полученных на кристаллах той же партии.

В дополнение к коэффициенту отражения при температуре $T = 5 \text{ K}$ по стандартной для ЛОВ-спектрометра в ТГц–субТГц-области методике, описанной в работе [31], были измерены спектры комплексного коэффициента пропускания специально приготовленного тонкого (20 мкм) образца YbB_{12} . В результате для $T = 5 \text{ K}$ на частотах $6\text{--}33 \text{ см}^{-1}$ были напрямую (без привлечения соотношений Крамерса–Кронига) определены спектры диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$ и динамической проводимости $\sigma(\nu)$ YbB_{12} .

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБРАБОТКА

На рис. 1 показаны спектры коэффициента отражения $R(\nu)$, динамической проводимости $\sigma(\nu)$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$, измеренные нами при различных температурах. В спектрах видны все особенности, зафиксированные ранее в других оптических экспериментах с YbB_{12} [28–30]. Это широкий максимум в спектрах проводимости около 0.25 эВ и провал, наблюдающийся в этих спектрах при низких температурах (ниже 300 см^{-1}). В верхней части рис. 1 штриховой линией показан спектр отражения для частот выше 10^4 см^{-1} , взятый нами из работ [28–30], для того чтобы продемонстрировать наличие двух минимумов (двух плазменных краев) в спектрах отражения. Как видно, положение плазменного края между 10^4 см^{-1} и $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ не зависит от температуры, в то время как положение второго является температурно-зависимым. Природа такого поведения будет обсуждаться ниже. Новыми моментами настоящего исследования являются наблюдение нами при температуре 5 K максимума поглощения в спектре проводимости на частоте 22 см^{-1} и результаты анализа температурных зависимостей микроскопических параметров носителей

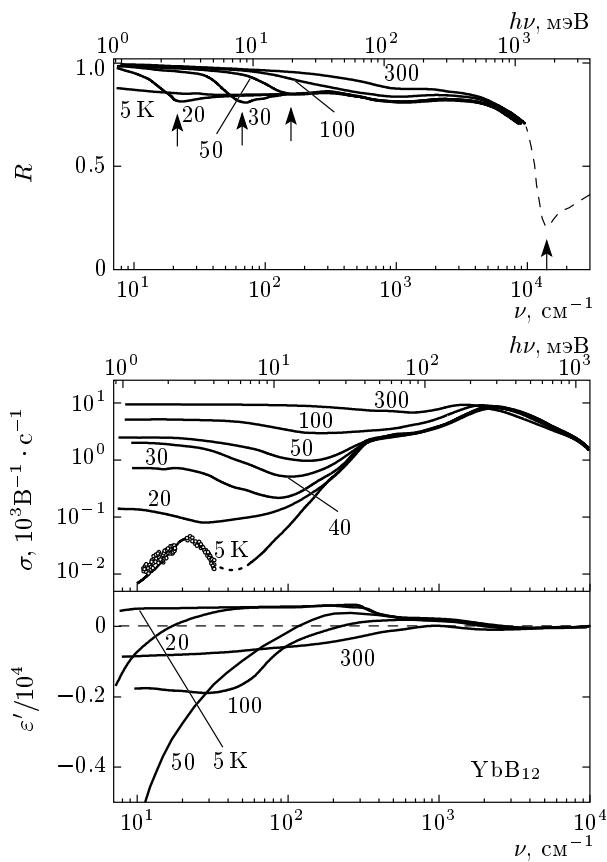


Рис. 1. Экспериментальные спектры коэффициента отражения R , динамической проводимости σ и диэлектрической проницаемости ϵ' монокристалла YbB_{12} , измеренные при различных температурах. Штриховой линией показан спектр отражения из работ [28–30]. Стрелками показаны положения плазменных минимумов в спектрах отражения для температур 20, 30, 50 К (температурно-зависимые минимумы), а также для температурно-независимого минимума на частоте между 10^4 см^{-1} и $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Максимум поглощения на частоте 22 см^{-1} был получен при $T = 5 \text{ К}$ путем прямых измерений комплексного коэффициента пропускания тонкого (20 мкм) образца YbB_{12} по методике, описанной в работе [31]: точки — результат измерения, сплошная линия — результат обработки по методу наименьших квадратов с применением модели Лоренциана с собственной частотой $\nu_0 = 22 \text{ см}^{-1}$, диэлектрическим вкладом $\Delta\epsilon = 75$ и полушириной на полувысоте (затуханием) $\gamma = 15 \text{ см}^{-1}$

заряда YbB_{12} , полученные из обработки спектров отражения, проводимости и диэлектрической проницаемости.

Как отмечают авторы работ [28–30] для случая YbB_{12} , и как хорошо известно из монографий, посвя-

щенных электродинамическим свойствам металлов (см., например, [32]), отклик свободных носителей заряда проявляется в спектрах отражения в виде характерного плазменного минимума, а также приводит к монотонному уменьшению проводимости и монотонному возрастанию диэлектрической проницаемости с увеличением частоты. Именно такое поведение наблюдается в наших спектрах на частотах ниже 300 см^{-1} (рис. 1), что позволило провести их обработку на основе модели проводимости Друде [32]. Соответствующие выражения имеют следующий вид:

$$\sigma(\nu) = \sigma_0 \gamma^2 (\gamma^2 + \nu^2)^{-1}, \quad (1)$$

$$\epsilon'(\nu) = -2\sigma_0 \gamma (\gamma^2 + \nu^2)^{-1}, \quad (2)$$

где $\sigma_0 = \nu_p^2 / 2\gamma = ne\mu$ — статическая проводимость, $\nu_p = (ne^2 / \pi m^*)^{1/2}$ — плазменная частота, $\gamma = 1/2\pi\tau$ — частота релаксации носителей, τ — время релаксации, n , e — концентрация и заряд, $\mu = e\tau/m^* = e/(2\pi m^* \gamma)$ — подвижность, m^* — эффективная масса. Выражения (1) и (2) были использованы нами для одновременной обработки по методу наименьших квадратов спектров отражения, проводимости и диэлектрической проницаемости; при этом максимум около 0.25 эВ и провал в районе 300 см^{-1} в спектрах $\sigma(\nu)$ вместе с соответствующими особенностями в спектрах $R(\nu)$ и $\epsilon'(\nu)$ были описаны с помощью вспомогательных лоренцианов. Такой анализ, выполненный с учетом данных из работы [17] по измерению холловской концентрации носителей $n = 1/(ecR_{Hall})$ (c — скорость света, R_{Hall} — константа Холла) (вставка на рис. 2) на кристаллах той же партии, позволил нам впервые получить набор температурных зависимостей микроскопических параметров носителей заряда в YbB_{12} : плазменной частоты, эффективной массы, частоты и времени релаксации, подвижности, концентрации. Корректность вычислений и использованных предположений (в частности, о превалирующем вкладе лишь одного типа носителей заряда в YbB_{12} : плазменной частоты, эффективной массы, частоты и времени релаксации, подвижности, концентрации). Корректность вычислений и использованных предположений (в частности, о превалирующем вкладе лишь одного типа носителей заряда при расчете концентрации из данных по R_{Hall}) подтверждается согласием полученных нами значений подвижности со значениями холловской подвижности $\mu_{Hall} = \sigma_0 R_{Hall}$, вычисленной из независимых измерений статической проводимости σ_0 [17, 33, 24]. Кроме того, полученные величины частоты релаксации и эффективной массы совпали с низкочастотными значениями соответственно $\gamma(\nu)$ и $m^*(\nu)$, вычисленными нами из спектров динамической проводимости и диэлектрической проницаемости в рамках обобщенной модели Друде [34–36]; при расчетах максимум около 0.25 эВ и «порог» в

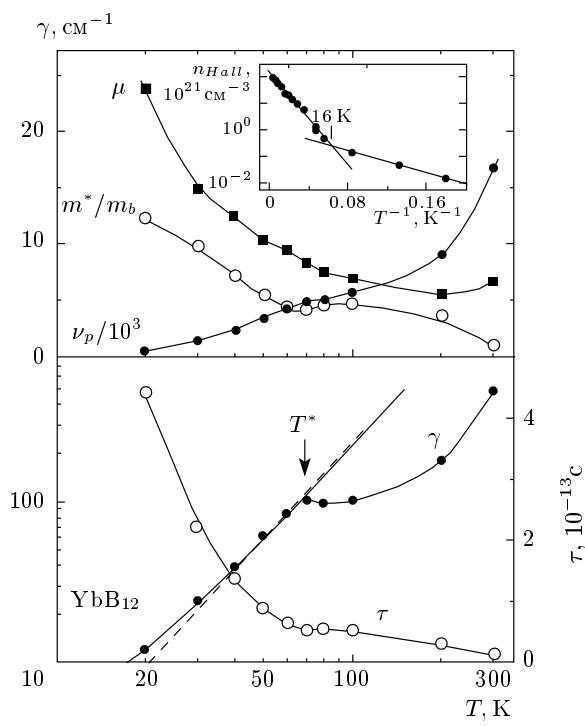


Рис. 2. Температурные зависимости микроскопических характеристик носителей заряда в YbB_{12} : плазменной частоты ν_p (см^{-1}), подвижности μ ($\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), эффективной массы m^*/m_b (m_b — зонная масса электрона), частоты релаксации γ и времени релаксации τ ; $T^* = 70 \text{ K}$ обозначает температуру когерентности. Штриховой и сплошной линиями показаны ферми-жидкостные зависимости соответственно $\gamma \propto T^2$ и $\gamma \sim a + T^2$. На вставке показана температурная зависимость холловской концентрации n_{Hall} носителей заряда YbB_{12} , измеренная в работе [17] на кристаллах той же партии, что и кристаллы, на которых выполнялись настоящие оптические измерения. Прямыми линиями показаны активационные зависимости $n \propto \exp(-\Delta/k_B T)$. При $T > 16 \text{ K}$ $\Delta = 8.6 \text{ мэВ}$, при $T < 16 \text{ K}$ $\Delta = 2.2 \text{ мэВ}$

районе 300 см^{-1} в спектрах $\sigma(\nu)$ вместе с соответствующими особенностями в спектрах $\varepsilon'(\nu)$ также были описаны с помощью вспомогательных лоренцианов и вычитались из спектров, которые в результате содержали лишь отклик свободных носителей заряда.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оригинальные результаты настоящей работы представлены на рис. 2 в виде температурных зави-

симостей микроскопических параметров носителей заряда в YbB_{12} : подвижности μ , эффективной массы m^* , плазменной частоты ν_p , частоты γ и времени релаксации τ , концентрации n . Погрешности измерений составляют около 10–20 % и не проставлены, чтобы не загромождать рисунки. Рассмотрим вначале область температур выше 70 К. При охлаждении от 300 до 100 К эффективная масса носителей возрастает примерно в 5 раз, что, как мы полагаем, должно быть обусловлено перемешиванием (гибридизацией) делокализованных d - и локализованных f -электронных состояний на уровне Ферми, о чем также говорит и величина температуры Кондо для YbB_{12} , $T_K \approx 220 \text{ K}$ [37], приходящаяся на этот интервал температур. В то же время частота релаксации уменьшается с понижением температуры, что свидетельствует о преимущественном вкладе при этих температурах фононного механизма рассеяния по сравнению с рассеянием на магнитных моментах (кондо-эффект), который должен приводить к возрастанию частоты релаксации при охлаждении [38]. Описанное поведение эффективной массы и частоты релаксации говорит о том, что при температурах 70–300 К в YbB_{12} существенными являются два механизма рассеяния носителей заряда — на фонах и на магнитных моментах, конкуренция которых приводит, в частности, к практически не зависящей от температуры подвижности (рис. 2).

Как известно [17, 23, 25, 28, 29], при температурах ниже 70 К в спектре плотности состояний YbB_{12} на уровне Ферми открывается щель, что приводит к соответствующим изменениям оптических, транспортных, магнитных и термодинамических свойств этого соединения. При этой же температуре наблюдается резкое изменение в полученных в настоящей работе температурных зависимостях частоты релаксации и эффективной массы: частота релаксации становится квадратично зависящей от температуры, $\gamma \sim \gamma_0 + T^2$ (γ_0 соответствует рассеянию на примесях), демонстрируя типично ферми-жидкостное поведение [39], а эффективная масса возрастает до величины около $12m_b$. (Важно, что тип наблюдаемой квадратичной зависимости частоты релаксации не зависит ни от каких предположений, сделанных при обработке экспериментальных данных.) Такое поведение γ и m^* позволяет нам заключить, что при $T < T^* = 70 \text{ K}$ рассеяние подвижных носителей заряда на магнитных моментах f -оболочек становится преобладающим и полностью когерентным [38, 40], что ведет к образованию в YbB_{12} конденсата тяжелых квазичастиц — фермionов. Другими словами, наблюдавшая нами при температурах $T < T^* = 70 \text{ K}$ низ-

кочастотная ($\nu < 100 \text{ см}^{-1}$) дисперсия в спектрах коэффициента отражения, проводимости и диэлектрической проницаемости YbB_{12} обусловлена откликом ферми-жидкости, состоящей из тяжелых квазичастиц с массой $m^*(20 \text{ К}) \approx 12m_b \approx 33m_0$ (m_0 — масса свободного электрона; величина массы зонного электрона $m_b \approx 2.75m_0$ получена путем обработки спектров $R(\nu)$, $\sigma(\nu)$ и $\varepsilon'(\nu)$, измеренных при $T = 300 \text{ К}$), с существенно возросшим временем релаксации $\tau(20 \text{ К}) \approx 4 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ и с подвижностью $\mu(20 \text{ К}) \approx 24 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Свидетельством возникновения тяжелофермионного конденсата квазичастиц является также наличие двух плазменных краев в спектре отражения (рис. 1), один из которых (между 10^4 см^{-1} и $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$) связан с плазмонным откликом «обычных» зонных носителей. Положение второго определяется величиной экранированной плазменной частоты $\nu_p^{screen} = \nu_p(\varepsilon_{inf})^{-1/2}$ конденсата тяжелых квазичастиц и является температурно-зависимым (здесь ε_{inf} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость). Описанные результаты говорят о том, что эффекты когерентности должны играть существенную роль при формировании основного состояния в YbB_{12} и что $T^* = 70 \text{ К}$ является температурой когерентности для этого соединения.

Характерным свойством ферми-жидкости является не только обнаруженная нами квадратичная температурная зависимость частоты релаксации носителей, но также и ее квадратичная частотная зависимость, так что в общем случае [1, 2, 39]

$$\gamma = \gamma_0 + A(h\nu)^2 + B(k_B T)^2, \quad (3)$$

где A и B не зависят ни от температуры, ни от частоты, и отношение B/A составляет для оптических экспериментов $B/A = (2\pi)^2$ [2, 41, 42] (здесь h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана). В случае YbB_{12} , однако, признаков частотной зависимости частоты релаксации не наблюдалось: спектры коэффициента отражения, проводимости и диэлектрической проницаемости при всех температурах хорошо описываются формулами (1), (2) с фиксированными значениями γ . Это может быть связано с тем, что второе слагаемое в формуле (3) значительно больше первого, т. е. $B/A \gg (h\nu/k_B T)^2$. Действительно, подставляя в это выражение характерные величины частот и температур ($T < T^*$), при которых наблюдается друдевский отклик в спектрах $R(\nu)$, $\varepsilon'(\nu)$ и $\sigma(\nu)$, получаем условие $B/A \gg 10$, что вполне согласуется с приведенным выше соотношением (3) $B/A = (2\pi)^2 \approx 40$.

Рассмотрим теперь спектры, измеренные при

самой низкой температуре, $T = 5 \text{ К}$. Как видно на рис. 1, друдевская дисперсия, обусловленная «тяжелыми» носителями заряда, при этой температуре находится вне рабочего интервала частот, и в спектре проводимости наблюдается максимум на частоте 22 см^{-1} , соответствующий энергии кванта 2.7 мэВ . Как показано в серии теоретических работ К. Кикоина и др. [43–46], полупроводники с промежуточной валентностью могут быть склонны к образованию при низких температурах связанных экситон-поляронных комплексов. Экспериментальные свидетельства в пользу наличия таких комплексов наблюдались в таких соединениях, как $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}$ [47], $(\text{Sm}, \text{Y})\text{S}$ [44, 46, 48] и SmB_6 [6, 7], причем в SmB_6 измерения ТГц-субТГц-спектров проводимости и диэлектрической проницаемости позволили обнаружить возбуждение на частоте 24 см^{-1} , природа которого может быть обусловлена именно наличием экситон-поляронного связанныго состояния и соответствующего уровня вблизи дна зоны проводимости внутри гибридизационной диэлектрической щели [7, 46, 49, 50]. Можно предположить, что возбуждение на частоте 22 см^{-1} , наблюдавшееся в низкотемпературном спектре проводимости YbB_{12} , также связано с существованием экситон-поляронных связанных комплексов. В пользу такого предположения свидетельствует наличие излома при $T = 13\text{--}15 \text{ К}$ на температурной зависимости ширины ЭПР-линии поглощения YbB_{12} , отмеченное в работах [22, 51], природа которого связывается авторами этих работ с наличием внутризонных, «примесных» экситон-поляронных состояний. Кроме того, как видно на вставке к рис. 2, при температуре около 16 К происходит изменение энергии активации температурной зависимости концентрации носителей примерно от 10 мэВ (величина гибридизационной щели, являющейся непрямой и поэтому не видной в оптических спектрах в соответствии с правилами отбора [52]) при $T > 16 \text{ К}$ до 2.2 мэВ при $T < 16 \text{ К}$. Последняя величина практически совпадает с положением максимума 2.7 мэВ в спектре проводимости YbB_{12} при $T = 5 \text{ К}$ (рис. 1), который, таким образом, может возникать вследствие фотонного переброса носителей с экситонного уровня, отстоящего на величину $\Delta_{exc} = 2.2\text{--}2.7 \text{ мэВ}$ от дна зоны проводимости, в зону проводимости («разрыва» связанных комплексов квантами излучения); температурное же поведение концентрации при $T < 16 \text{ К}$ тогда должно быть обусловлено их температурной активацией с экситонного уровня в зону проводимости. Сплошной линией для $T = 5 \text{ К}$

на рис. 1 показана обработка пика поглощения с помощью модели лоренциана, параметры которого оказались следующими: собственная частота $\nu_0 = 22 \text{ см}^{-1}$, диэлектрический вклад $\Delta\epsilon = 75$, сила осциллятора $f = \Delta\epsilon^* \cdot \nu_0^2 = 3.63 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ и затухание $\gamma = 15 \text{ см}^{-1}$. Используя выражение для силы осциллятора $f = (\nu_p^{exc})^2 = Ne^2(\pi m_{exc}^*)^{-1}$, получаем для плазменной частоты носителей на экситонном уровне значение $\nu_p^{exc} = 190 \text{ см}^{-1}$. Рассчитывая концентрацию носителей на этом уровне как $N_{exc}(5 \text{ K}) \approx 6.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ из соотношения $(N_{exc} + N_c) \exp(-\Delta_{exc}/k_B T) = N_c$ ($N_c(5 \text{ K}) \approx 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — концентрация носителей в зоне проводимости при 5 К), получаем для эффективной массы связанного экситон-поляронного состояния $m_{exc}^* \approx 1600m_0$. Отметим, однако, необходимость дополнительных экспериментов, которые могли бы прояснить происхождение линии поглощения на частоте 22 см⁻¹ и возможность возникновения экситон-поляронного состояния в YbB₁₂.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением методов инфракрасной фурье- и терагерцовой ЛОВ-спектроскопии в диапазоне частот (6–10⁴) см⁻¹ и при температурах (5–300) К измерены спектры диэлектрического отклика монокристаллических образцов соединения с промежуточной валентностью YbB₁₂. Путем обработки спектров впервые рассчитаны температурные зависимости микроскопических параметров носителей тока: плазменной частоты, подвижности, эффективной массы, частоты и времени релаксации, концентрации. При охлаждении от 300 до 70 К замечены падение частоты релаксации и возрастание эффективной массы, что свидетельствует о конкурирующем вкладе в рассеяние носителей двух механизмов рассеяния — соответственно на фононах и на локализованных магнитных моментах. При температурах ниже температуры когерентности $T^* = 70 \text{ K}$ для YbB₁₂, т. е. при $20 \text{ K} < T < T^*$, частота релаксации носителей уменьшается, следя ферми-жидкостному поведению, $\gamma \sim \gamma_0 + T^2$, а их эффективная масса возрастает до величин порядка $34m_0$ (m_0 — масса свободного электрона), что говорит об образовании при $T < T^*$ ферми-жидкостного квазичастичного конденсата вследствие установления когерентного характера рассеяния носителей заряда на локализованных магнитных моментах f -центров. При более низкой температуре, $T = 5 \text{ K}$, в спектре проводи-

мости обнаружено возбуждение на частоте 22 см⁻¹, происхождение которого может быть связано с возникновением связанного экситон-поляронного состояния.

Авторы благодарны О. Ушакову за помощь при проведении измерений и Г. Унтерайнер за техническую помощь. Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН «Электромагнитное излучение терагерцового диапазона», программы фундаментальных исследований «Проблемы радиофизики» РАН и при поддержке Немецкого Исследовательского Общества.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Wachter, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Gschneidner, L. Eyring, S. Hufner, North Holland, Amsterdam (1994), vol. 19.
2. L. Degiorgi, Rev. Mod. Phys. **71**, 687 (1999).
3. H. R. Ott and Z. Fisk, *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, ed. by A. J. Freeman, G. H. Lander, Elsevier, Amsterdam (1987).
4. Z. Fisk, W. Hess, C. J. Pethick et al., Science **239**, 33 (1988).
5. M. Dressel, N. Kasper, and K. Petukhov, Phys. Rev. Lett. **88**, 186404 (2002).
6. B. Gorshunov, N. Sluchanko, and A. Volkov, Phys. Rev. B **59**, 1808 (1999).
7. Н. Е. Случанко, А. А. Волков, В. В. Глушков и др., ЖЭТФ **115**, 970 (1999).
8. Е. П. Горшунов, А. С. Прохоров, И. Е. Спектор, ЖЭТФ **128**, 1047 (2005).
9. T. Susaki, Y. Takeda, M. Arita et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 992 (1999).
10. S. Hiura, F. Iga, N. Takamoto et al., Physica B **281–282**, 271 (2000).
11. S. Kawasaki, N. Takamoto, Y. Narumi et al., Physica B **281–282**, 269 (2000).
12. P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International, Materials Park (1991).
13. P. Alekseev, E. V. Nefedova, U. Staub et al., Phys. Rev. B **63**, 064411 (2001).
14. T. Susaki, A. Sekiyama, K. Kobayashi et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 4269 (1996).

15. F. Iga, Y. Takakuwa, N. Kasaya et al., Sol. St. Comm. **50**, 903 (1984).
16. M. Kasaya, F. Iga, K. Negishi, Y. Kasuya et al., J. Magn. Magn. Mater. **31–34**, 437 (1983).
17. F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 337 (1998).
18. F. Iga, M. Kasaya, and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mater. **52**, 279 (1985).
19. T. Susaki, Y. Takeda, M. Arita et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 992 (1999).
20. F. Iga, M. Kasaya, and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mater. **76–77**, 156 (1988).
21. T. Ekino, H. Umeda, F. Iga et al., Physica B **261**, 315 (1999).
22. T. Altshuler and M. S. Bresler, Physica B **315**, 150 (2002).
23. M. Kasuya, F. Iga, and K. Negishi, J. Magn. Magn. Mater. **31–34**, 437 (1983).
24. M. Kasaya, F. Iga, M. Takigawa, and T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mater. **47–48**, 429 (1985).
25. F. Iga, S. Hiura, J. Klijn et al., Physica B **259–261**, 312 (1999).
26. E. V. Nefedova, P. A. Alekseev, J.-M. Mignot et al., Phys. Rev. B **60**, 13507 (1999).
27. J.-M. Mignot, P. A. Alekseev, K. S. Nemkovski et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 247204 (2005).
28. H. Okamura, M. Matsunami, T. Inaoka et al., Phys. Rev. B **62**, R13265 (2000).
29. H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki et al., Phys. Rev. B **58**, R7496 (1998).
30. H. Okamura, T. Michizawa, T. Nanbe et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1954 (2005).
31. G. Kozlov and A. Volkov, in *Millimeter and Submillimeter Spectroscopy of Solids*, ed. by G. Gruner, Springer, Berlin (1998).
32. А. В. Соколов, *Оптические свойства металлов*, Физматгиз, Москва (1961).
33. T. Takabatake, F. Iga, T. Yoshino et al., J. Magn. Magn. Mater. **177–178**, 277 (1998).
34. J. W. Allen and J. C. Mikkelsen, Phys. Rev. B **15**, 2952 (1977).
35. A. V. Puchkov, D. N. Basov, and T. Timusk, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 10049 (1996).
36. M. Dressel and G. Gruner, *Electrodynamics of Solids*, Cambridge Univ. Press (2002).
37. T. Susaki, Y. Takeda, M. Arita et al., Physica B **281–282**, 282 (2000).
38. C. M. Warma and Y. Yafet, Phys. Rev. B **13**, 2950 (1976).
39. A. J. Millis and P. A. Lee, Phys. Rev. **35**, 3394 (1987).
40. N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins, Phys. Rev. B **36**, 2036 (1987).
41. R. T. Beach and R. W. Christy, Phys. Rev. B **16**, 5277 (1977).
42. G. R. Parkins, W. E. Lawrence, and R. W. Christy, Phys. Rev. B **23**, 6408 (1981).
43. K. A. Kikoin, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **17**, 6671 (1984).
44. K. A. Kikoin and A. S. Mishchenko, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **2**, 6491 (1990).
45. К. А. Кикоин, А. С. Мищенко, ЖЭТФ **104**, 3810 (1993).
46. S. Curnoe and K. A. Kikoin, Phys. Rev. B **61**, 15714 (2000).
47. J. Neuenschwander and P. Wachter, Phys. Rev. B **41**, 12693 (1990).
48. П. А. Алексеев, Ж.-М. Миньо, Е. В. Нефедов, К. С. Немковский, В. Н. Лазуков, Н. П. Садиков, А. Очай, Письма в ЖЭТФ **79**, 92 (2004).
49. N. E. Sluchanko, V. V. Glushkov, B. P. Gorshunov et al., Phys. Rev. B **61**, 9906 (2000).
50. N. E. Sluchanko, V. V. Glushkov, S. V. Demishev et al., Phys. Rev. B **64**, 153103 (2001).
51. T. S. Altshuler, Yu. V. Goryunov, M. S. Bresler et al., Phys. Rev. B **68**, 014425 (2003).
52. Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис, *Полупроводниковая оптоэлектроника*, Мир, Москва (1976).