

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Проекты РФФИ # 97-02-16235, # 00-02-16080

Электронный парамагнитный резонанс в кондо-диэлектриках

Т. С. Альтшулер, М. С. Бреслер*

Физико-технический институт им. Е. К. Завойского РАН, 420061 Казань, Россия

* Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 18 августа 2003 г.

Предлагаемый обзор посвящен применению электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) к исследованию материалов с флуктуирующей валентностью, имеющих узкую щель в электронном энергетическом спектре (кондо-диэлектриков или кондо-полупроводников). В качестве иллюстрации возможностей метода ЭПР рассмотрены работы авторов по изучению классических объектов этой области физики твердого тела: SmB_6 и YbV_{12} . Были получены температурные зависимости ширины щели в этих материалах, обнаружены статический и динамический эффекты Яна-Теллера на ионах Sm^{3+} в SmB_6 , наблюдалось образование пар ионов Yb^{3+} и спонтанное нарушение кубической симметрии в YbV_{12} . Результаты работы заставляют отдать предпочтение экситон-поляронной модели основного состояния кондо-диэлектрика, развитой Кикоиным с сотрудниками.

PACS: 71.28+d, 75.30.Mb, 76.30.Kg

1. Введение. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является высокоинформативным и весьма чувствительным методом исследования спиновых корреляций в твердых телах. Поэтому было естественно обратиться к этой методике при исследовании материалов с флуктуирующей валентностью, так называемых кондо-диэлектриков, в которых электронные корреляции, в частности, зависящие от спина, играют определяющую роль.

Кондо-диэлектрики с узкой щелью в энергетическом спектре (кондо-полупроводники) уже несколько десятилетий привлекают внимание исследователей особенностями своего основного состояния, которое при низких температурах является когерентным, то есть макроскопически квантовым. Редкоземельные ионы в кондо-диэлектриках обладают нецелочисленной валентностью, обусловленной ее флуктуациями с частотой 10^{12} – 10^{13} Гц между состояниями $M^{2+} \leftrightarrow M^{3+}$, причем состояние M^{3+} является магнитным (в соединениях туллия флуктуации валентности происходят между двумя магнитными состояниями $M^{3+} \leftrightarrow M^{4+}$).

Наиболее известные соединения этого класса: гексаборид самария SmB_6 (со средней валентностью самария 2.6), додекаборид иттербия YbV_{12} (со средней валентностью иттербия 2.9), золотая фаза суль-

фида самария SmS (со средней валентностью самария 2.6). Классическим объектом исследований является SmB_6 , значительно меньше изучен YbV_{12} и еще меньше золотая фаза SmS , видимо, из-за сложности ее получения. Все эти материалы образуют кристаллы кубической структуры, причем гексаборид самария имеет решетку типа CsCl , построенную из ионов самария и октаэдров бора, связанных между собой гомополярными связями в крепкий каркас, а додекаборид иттербия кристаллизуется в структуру типа NaCl , где чередуются ионы иттербия и кубо-октаэдры бора. Позднее началось исследование многочисленных кондо-диэлектриков на основе церия (CeNiSn , CeRhSb , и др.).

В настоящее время природу основного состояния кондо-диэлектриков нельзя считать окончательно выясненной, и поэтому для ее изучения полезно применение всего многообразия известных экспериментальных методов. Среди них весьма информативными оказались методы магнитной радиоспектроскопии и, в частности, ЭПР. В данном обзоре на примере SmB_6 и YbV_{12} представлены возможности ЭПР в решении проблем основного состояния кондо-изоляторов и их интересные свойства, которые были обнаружены с его помощью за последние 6 лет.

Валентность в кондо-диэлектриках флуктуирует с частотой 10^{12} – 10^{13} Гц; с такой же частотой происходят и переходы между магнитным и немагнитным состоянием системы. Поскольку частота ЭПР спектрометра (10^{10} Гц) значительно ниже частоты флуктуаций магнитного момента, то наблюдать сигнал ЭПР на данных редкоземельных ионах невозможно. Поэтому для изучения ЭПР в кондо-диэлектриках пользуются методом спиновых маркеров, вводя в кристаллическую решетку парамагнитные ионы со стабильной валентностью (Gd^{3+} , Eu^{2+} , Er^{3+} и др.). Наблюдение ЭПР на этих ионах позволяет определить их g -фактор и ширину линии, изучить зависимость этих параметров от температуры, концентрации легирующих примесей и других факторов, судить о свойствах матрицы, в которую внедрены спиновые маркеры, то есть о свойствах кондо-диэлектрика. Вообще вводить парамагнитную примесь необязательно, нам удалось наблюдать сигналы ЭПР на ионах кристаллической решетки – самарии Sm^{3+} в SmB_6 [1] и иттербии Yb^{3+} в YbB_{12} [2]. В любом кристалле, даже самом совершенном, всегда присутствуют дефекты или неконтролируемая примесь, которые стабилизируют валентность части ионов решетки [3].

2. О природе энергетической щели. Одной из задач по исследованию кондо-диэлектриков, которая решалась методом ЭПР, было изучение природы энергетической щели в этих материалах. В результате интенсивных исследований разными методами, в том числе и ЭПР [4–6], было установлено, что гексаборид самария SmB_6 [7–10] и додекаборид иттербии YbB_{12} [11–14] являются соединениями с флуктуирующей валентностью и обладают при низких температурах энергетической щелью шириной 10–25 мэВ. Однако если факт существования узкой щели в кондо-изоляторах не вызывает сомнений, то вопрос о ее природе, то есть, по существу вопрос об основном состоянии кондо-диэлектрика остается дискуссионным. Существуют разные теории происхождения щели. Щель связывалась с df -гибридизацией [15], с вигнеровской кристаллизацией [16] и экситонным спариванием d -электронов с f -дырками [17]. Есть существенное расхождение в результатах теории при конечных температурах. Так, гибридная щель не меняется с температурой, а экситонная возникает как коллективный эффект и исчезает при температурах порядка самой щели.

Впервые экспериментальные данные, свидетельствующие об исчезновении щели при высоких температурах, то есть указывающие на коллективную природу щели, были получены в работе [6, 18] при изучении SmB_6 . Недавно такие же измерения были

проведены на другом классическом объекте физики кондо-диэлектриков – YbB_{12} [19].

Измерения были выполнены на порошках SmB_6 , содержащих парамагнитные ионы гадолиния – Gd^{3+} , европия – Eu^{2+} , эрбия – Er^{3+} разной концентрации, и образцах YbB_{12} , легированных ионами Gd^{3+} . Для сравнения были приготовлены также порошки LaB_6 и LuB_{12} , содержащие ионы Gd^{3+} . Исследования проводились в интервале температур 1.7–150 К для SmB_6 и 1.7–80 К для YbB_{12} на частоте $\nu = 9.4$ ГГц.

Ионы Gd^{3+} обладают чисто спиновым магнетизмом (основное состояние – $4f^7$, $^8S_{7/2}$), поэтому их g -фактор близок к 2.00, а сигнал ЭПР из-за длинных времен релаксации виден до сравнительно высоких температур (см. рис.1).

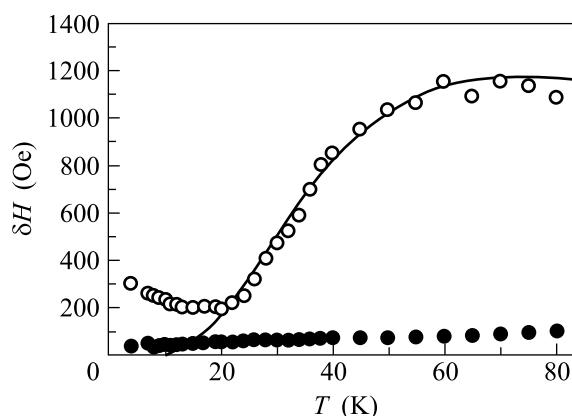


Рис.1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР на ионах гадолиния Gd^{3+} в YbB_{12} (○) и LuB_{12} (●). Концентрация ионов Gd^{3+} – 1 ат.%. Сплошная линия – теоретический расчет

Измерения показали, что между температурными зависимостями ширины линии ЭПР редких земель в кондо-изоляторах SmB_6 и YbB_{12} больше сходства, чем между этими характеристиками в гексаборидах (SmB_6 и LaB_6) и додекаборидах (YbB_{12} и LuB_{12}). Вид $\delta H(T)$ в боридах лантана и лютеция линейный, характерный для металлов, и определяется корринговским механизмом релаксации. Совсем иной характер носит температурная зависимость ширины линии в кондо-изоляторах: бориды самария и иттербия. Наиболее интересным с точки зрения изучения основного состояния кондо-диэлектрика представляется поведение сигнала ЭПР при $T > 15$ – 20 К, где резонансная линия почти экспоненциально уширяется с повышением температуры, а затем выходит на насыщение. Такое поведение обусловлено наличием щели в спектре электронных возбуждений этих

полупроводников. Однако расчеты в модели $f-d$ -гибридизации с постоянной щелью не привели к удовлетворительному описанию $\delta H(T)$. Между тем ход $\delta H(T)$ несколько напоминал поведение ширины линии в сверхпроводниках, имелись и теоретические аргументы в пользу коллективной природы щели в SmB_6 [17].

Для интерпретации результатов в [18] была принята конкретная модель происхождения щели – модель экситонного изолятора с экситонами большого радиуса (Мотта–Ваннье), состоящими из d -электрона и f -дырки. Расчеты Халиуллина–Хомского следовали в общих чертах модели парных корреляций электронов в сверхпроводниках. Естественно, как и в теории сверхпроводимости, возникает зависящая от температуры щель в спектре экситонного диэлектрика; сравнение с экспериментом позволяет определить эту зависимость. Для скорости спиновой релаксации была получена формула

$$T_2^{-1} = 2\pi T f(\Delta)(b_d^2 + b_f^2) \times \{1 + \alpha[1 - f(\Delta)](\Delta/2T) \ln 2\Delta\tau\},$$

$$f(\Delta) = [1 + \exp(\Delta/T)]^{-1}, \quad b_i = J_i N_i, \quad (1)$$

$$\alpha = (b_d + b_f)^2 / (b_d^2 + b_f^2),$$

$\Delta = \Delta(T)$ – экситонная щель, J_d, J_f – обменные интегралы взаимодействия Gd с d -электроном и f -дыркой, N_d, N_f – плотности состояний соответствующих зон на уровне Ферми, τ – время релаксации импульса (время потери корреляций). Было получено хорошее согласие с экспериментом и вполне разумные значения параметров (J_d, J_f, N_d, N_f) и сдвига g -фактора Δg . Щель при низких температурах в SmB_6 равна $2\Delta = 100$ К и почти не меняется до 50–70 К, затем начинается резкое ее уменьшение, и при 150 К она исчезает. В YbB_{12} щель при низких температурах равна $2\Delta = 140$ К, она почти не меняется до 40 К и исчезает при 115 К (см. рис.2). Величина щели близка к критической температуре $T_c \approx 115$ К в согласии с ожиданиями теории.

Начиная с середины 80-х годов, модель экситонного диэлектрика успешно развивалась Кикоиным и Мищенко [20, 21] для описания основного состояния кондо-диэлектрика с флуктуирующей валентностью. В результате возникла экситон-поляронная модель, заключающаяся в представлении о том, что основное состояние системы представляет собой суперпозицию состояния f^6 , отвечающего иону Sm^{2+} , с состоянием f^5p , соответствующим экситону промежуточной связи, в котором дырка находится в f -оболочке иона самария (Sm^{3+}), а электрон на орбите, представ-

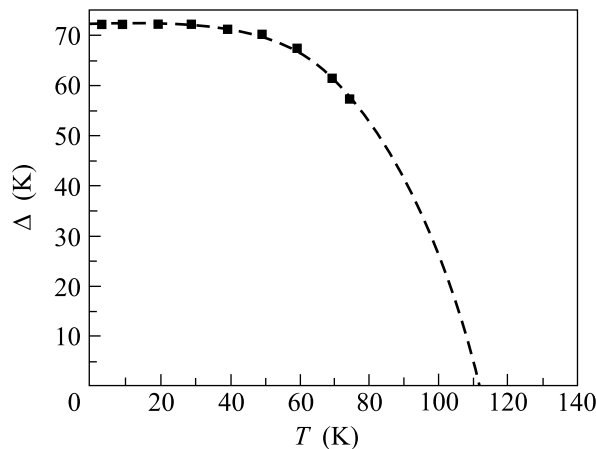


Рис.2. Температурная зависимость энергетической щели $\Delta(T)$ в YbB_{12}

ляющей собой линейную комбинацию из p -состояний окружающих самарий атомов бора (в первой координационной сфере). В целом эта комбинация имеет ту же симметрию, что и состояние дырки. Экситон находится в синглетном (то есть немагнитном) состоянии. Флуктуации валентности являются квантовыми биениями между двумя описанными конфигурациями системы. Корреляция в состояниях экситонов на различных узлах устанавливается за счет обменного взаимодействия экситонов, отсутствующего в приближении среднего поля. Так образуется макроскопически когерентное состояние. Щель в электронном спектре в модели Кикоина–Мищенко появляется в результате перенормировки чисто гибридационной щели кулоновским взаимодействием электронов и дырок, приводящим к возникновению экситонов.

Экситон-поляронная модель позволила объяснить аномалии фононного спектра [20], дисперсию магнитных возбуждений, исследованных методом неупругого рассеяния нейтронов [22], оптическое поглощение и дисперсию в субмиллиметровом диапазоне [23] в SmB_6 (см. также исследования транспортных свойств [24, 25]). К сожалению, в модели Кикоина–Мищенко не рассчитывалась скорость спиновой релаксации в кондо-изоляторе, поэтому в нашей работе [19] для интерпретации экспериментальных результатов мы по-прежнему должны были воспользоваться теорией Халиуллина–Хомского. Исходя из хорошего согласия с экспериментом, можно предположить, что разница между влиянием на скорость релаксации T_2^{-1} спинов Gd^{3+} экситонов промежуточной связи и экситонов Мотта–Ваннье не вносит кардинальных изменений при сравнении эксперимента с теорией. Заметим, что еще в [18] отмечено, что экспериментальная зависимость мало чувствительна к

предэкспоненциальному множителю в формуле (1); основное требование, которое понадобилось для достижения согласия теории и эксперимента, – это введение щели, зависящей от температуры.

При низких температурах на температурной зависимости ширины линии ЭПР для всех уровней легирования гадолинием образцов YbB_{12} наблюдается характерный выступ (kink) (рис.3) [19]. Интересно отметить, что он наблюдался нами и в SmB_6 при

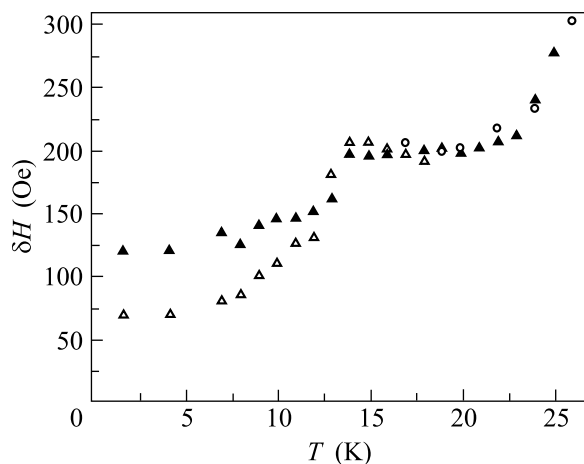


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии ЭПР на ионах Gd^{3+} в YbB_{12} . Концентрация ионов Gd^{3+} : 0.1 ат.% (Δ), 0.5 ат.% (\blacktriangle) и 1 ат.% (\circ)

тех же температурах и также не зависел от концентрации примеси [18]. По-видимому, возрастание ширины линии при температуре 13–14 К связано с особенностями основного состояния системы, например, с образованием связанного полярона, существование которого рассматривается в работе Кёрноу и Кикоина [21]. Состояния внутри энергетической щели в SmB_6 наблюдались в работе [25]. Их происхождение связывается в этой работе с корреляцией, устанавливающейся между экситон-поляронными комплексами, возникшими на различных узлах решетки. В работе [26] в SmB_6 были обнаружены также магнитные возбуждения с энергиями, лежащими внутри энергетической щели этого кондо-диэлектрика, которые приписывались взаимодействию основного состояния иона Sm^{3+} со смешанными модами фононов и флуктуаций валентности (эффект Яна–Теллера).

3. Эффект Яна–Теллера на ионах SmB_6 в гексабориде самария. Как известно, эффект Яна–Теллера заключается в спонтанном нарушении симметрии высокосимметричной конфигурации молекулы или кластера (в твердом теле); при этом происходит расщепление вырожденного состояния и понижение энергии системы. Под кластером в данном

случае понимают выделенный ион и его ближайшее окружение, чаще всего, ионы первой координационной сферы, смещение которых и приводит к нарушению симметрии. Оно происходит за счет взаимодействия иона, находящегося в вырожденном состоянии, с собственными колебаниями атомов кластера, имеющими симметрию ниже симметрии единичного представления (полносимметричное колебание).

Было принято считать, однако, что в ЭПР на ионах редких земель эффект Яна–Теллера наблюдаться не должен [27]. Основанием для такого утверждения служило мнение, что из-за сильного спин-орбитального взаимодействия в редкоземельных ионах происходит стабилизация симметричной конфигурации. Поэтому совершенно неожиданным было наблюдение группой физиков из Высшей Технической Школы в Дармштадте динамического эффекта Яна–Теллера в SmB_6 ; в материалах со стабильной валентностью BaB_6 , CaB_6 , YbB_6 он отсутствовал [28].

Напомним, что такое статический и динамический эффекты Яна–Теллера. Эффект Яна–Теллера в SmB_6 заключается в спонтанной деформации октаэдра (кластера), состоящего из флуктуирующих ионов Sm, окружающих спиновый маркер, который до возникновения деформации находится в вырожденном состоянии (рис.4). В работах [28, 29] это был ион Er^{3+} , в [30] – ион Gd^{3+} , в работе авторов [1] – ион Sm^{3+} . Атомы бора образуют жесткий каркас, связанный ковалентными связями, и не участвуют в эффекте Яна–Теллера. При деформации октаэдра происходит его сжатие (или растяжение) вдоль одной из главных кубических осей, что и приводит к расщеплению симметричного кватерного состояния трехвалентного иона Γ_8 на два дублета Γ_6 (или Γ_7) с параметрами, определяемыми параметрами исходного кватерта. Состояния, отвечающие деформациям вдоль осей x , y , z , вырождены, поэтому при низких температурах в спектре ЭПР должны наблюдаться анизотропные дублеты трех типов. Вырожденные состояния отделены друг от друга потенциальными барьерами, препятствующими при низких температурах свободной перестройке кластера из конфигурации x в конфигурацию y или z . Это спонтанное нарушение симметрии и есть статический эффект Яна–Теллера. При повышении температуры усиливаются колебания металлических ионов вблизи их новых (смещенных) положений равновесия, и система, состоящая из парамагнитного иона и его деформированного окружения, начинает туннелировать между состояниями, отвечающими деформациям вдоль различных кубических осей. Шестикратно вырожденное вибронное состояние (три эквивалентных дуб-

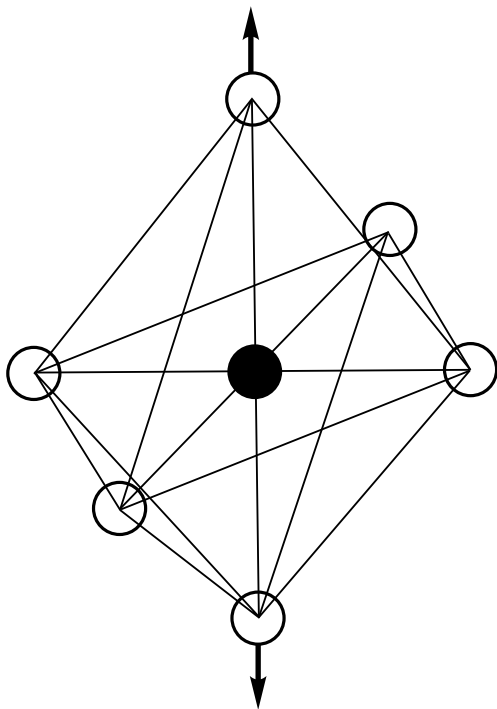


Рис.4. Деформация кластера флуктуирующих ионов самария, окружающих парамагнитный ион со стабилизированной валентностью – Sm^{3+} , при эффекте Яна–Теллера в SmB_6 . Имеется три типа деформированных кластеров, отвечающих смещениям вдоль осей x , y и z

лета) расщепляется при туннелировании на квартет Γ_8 (с параметрами, вообще говоря, отличающимися от параметров исходного квартета) и дублет Γ_6 (или Γ_7). Эксперимент показывает, что квартетное состояние лежит ниже дублетного и отделено от него. Это явление, усредняющее прежние дублетные состояния, и называется динамическим эффектом Яна–Теллера. В работе [28] наблюдалось квартетное состояние Γ_8 иона Er^{3+} с параметрами, гораздо менее анизотропными, чем можно было ожидать, что и было интерпретировано как проявление динамического эффекта Яна–Теллера. Наблюдение динамического эффекта Яна–Теллера в работах [28, 30] было замечательным результатом, однако оставалась определенная неудовлетворенность, связанная с тем, что отсутствовал статический эффект Яна–Теллера, который должен преобладать при низких температурах. Это недоумение было снято работой авторов [1], в которой удалось наблюдать как статический, так и динамический эффекты Яна–Теллера на ионах Sm^{3+} .

Измерения ЭПР проводились в X -диапазоне частот (10^{10} Гц) при $T = 1.6\text{--}4.2$ К. В качестве образцов использовались чистые монокристаллы гексаборида самария и кристаллы, легированные редкозе-

мельными парамагнитными примесями разной валентности (Gd^{3+} , Er^{3+} , Eu^{2+}) с концентрациями $c \sim 0.01\text{--}0.05$ ат.%. Сигналы ЭПР наблюдались как на парамагнитных примесях, так и на ионах трехвалентного самария.

Все линии были узкими, что является косвенным доказательством высокого качества кристаллов. Однако и в таком кристалле имеются дефекты, которые и явились причиной превращения части ($c \sim 0.04$ ат.%) флуктуирующих ионов самария в стабильное трехвалентное состояние. В легированных кристаллах стабилизация валентности самария Sm^{3+} ($c \sim 0.1$ ат.%) происходит также за счет вводимой примеси.

Во всех исследованных кристаллах при температуре $T = 1.6$ К, в зависимости от направления магнитного поля по отношению к осям кристалла в плоскости (100), наблюдались три линии E , F , G (рис.5) от дублетов Γ_{6x} , Γ_{6y} , Γ_{6z} . Помимо этих линий, в чистом кристалле SmB_6 и в кристалле, легированном двухвалентным европием, видны еще две линии от квартета Γ_8 (A и B на рис.5). Остальные положения линий квартета приведены на рисунке пунктиром. Переход C запрещен или полузапрещен при всех углах θ . Переход D находился вне доступной области магнитных полей (более 16 кЭ). По этой же причине переход A удалось зарегистрировать только в узкой области углов θ (от 30° до 60°) между направлением магнитного поля и осью [100] кристалла.

Анализ параметров спектра ЭПР показал, что дублетные состояния (соответствующие статическому эффекту Яна–Теллера) происходят из состояний квартета (описываемых динамическим эффектом Яна–Теллера), расщепленных деформацией.

Отношение интенсивностей квартетного I_4 и дублетного I_2 переходов (были выбраны самые интенсивные линии) пропорционально статистическим весам квартетов и дублетов и вероятности туннельного перехода между дублетными состояниями, разделенными потенциальным барьером E_b :

$$I_4/I_2 \sim (N_4/N_2) \exp(-E_b/kT). \quad (2)$$

Эксперимент показал, что с возрастанием температуры до 4.2 К относительное количество квартетов растет, по сравнению с количеством дублетов, в соответствие с тем, чего следует ожидать при наблюдении эффекта Яна–Теллера. Изменение с температурой отношения концентраций квартетов и дублетов N_4/N_2 позволяет оценить высоту барьера между деформационными ямами, разделяющими дублетные состояния. Она оказалась равной примерно 2 К. Отношение N_4/N_2 и высота барьера мало отличались

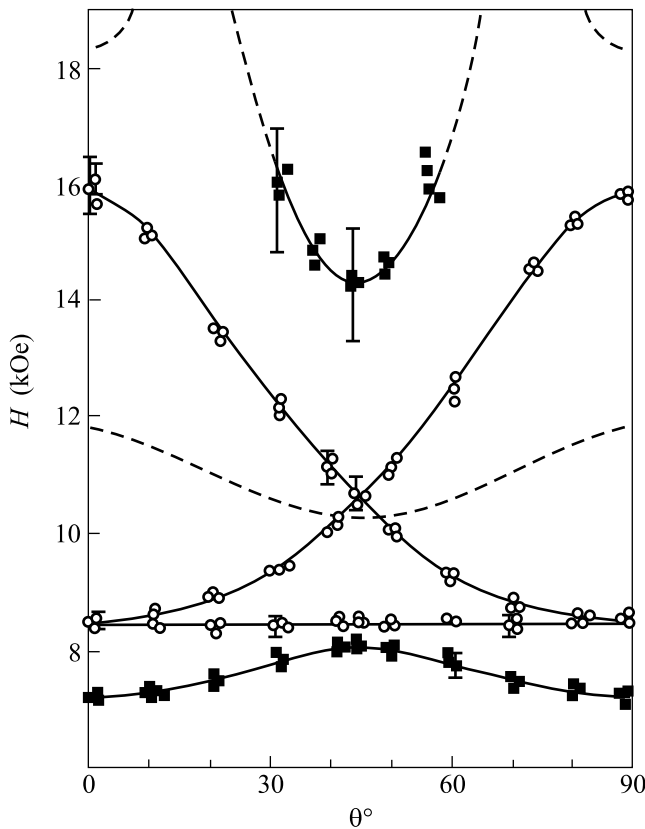


Рис. 5. Угловая зависимость положений резонансных линий иона Sm^{3+} в монокристалле SmB_6 при повороте магнитного поля в плоскости (100). $T = 1.6$ К. Экспериментальные положения линий обозначены черными квадратами для нелегированного SmB_6 , черными кружками для SmB_6 , легированного Eu^{2+} , треугольниками и светлыми кружками для SmB_6 , легированного, соответственно, Gd^{3+} и Er^{3+} . Линии *A*, *B*, *C*, и *D* – теоретически рассчитанные положения линий квартета Γ_8 . *E*, *F*, *G* – теоретически рассчитанные положения линий для дублетов Γ_x , Γ_y и Γ_z .

для случая легированных и нелегированных образцов, что указывает на правильность объяснения наблюдавшихся явлений механизмом Яна–Теллера, а не случайными деформациями, при которых число дублетов и квартетов в разных кристаллах могло отличаться очень сильно.

Интерпретация результатов в работе [28] и в диссертации [29] основывалась на обычной теории эффекта Яна–Теллера, учитывающей взаимодействие трехвалентного иона с колебаниями кластера. Несколько иной механизм динамического эффекта Яна–Теллера, наблюдаемого в [28], основанный на влиянии флуктуаций валентности на симметричное состояние иона, рассмотрен в [31]. Однако, поскольку статический эффект Яна–Теллера возникает только в тради-

ционной теории, представленной в [29], мы использовали именно ее для описания наших результатов.

При взаимодействии трехвалентного иона с колебаниями кластера, в силу близости частот колебаний решетки и флуктуаций валентности, эти моды оказываются связанными, причем происходит смягчение силовых постоянных, ответственных за колебания решетки [20]. Именно это смягчение, по-видимому, и является основной причиной возникновения эффекта Яна–Теллера в SmB_6 и отсутствия его в материалах со стабильной валентностью. Так как модель [29] строилась методом инвариантов только с учетом симметрии нормальных колебаний кластера, мы полагаем, что фактически она не привязана к обычным колебаниям решетки, а справедлива и в случае смешанных решеточно-электронных мод. С точки зрения экситон-поляронной модели, проявление эффекта Яна–Теллера можно интерпретировать как существование “спин-поляронов”, то есть спиновых состояний примесного иона, одетых облаком смешанных экситон-поляронных возбуждений матрицы. В более привычных терминах эффекта Яна–Теллера – это вибронные состояния кластера, в центре которого находится ион Sm^{3+} .

Исследования ЭПР, проведенные нами на ионах Er^{3+} и Gd^{3+} , совпали с результатами работы [28, 30], то есть на этих ионах спектр ЭПР описывается динамическим эффектом Яна–Теллера. На ионах Sm^{3+} в SmB_6 , легированных трехвалентными ионами, мы видели статический эффект Яна–Теллера, а на чистом и легированном двухвалентным европием SmB_6 на ионах Sm^{3+} видны одновременно и статический, и динамический эффекты Яна–Теллера. Таким образом, ЭПР трехвалентных ионов (Er^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+}) в SmB_6 может быть описан с единой точки зрения, если учитывать эффект Яна–Теллера. Вместе с тем при введении в SmB_6 двухвалентных ионов Eu^{2+} эффект Яна–Теллера на этих ионах не наблюдается. Хотя средняя валентность флуктуирующего иона Sm в SmB_6 равна $+2.6$, то есть ближе к валентности ионов Er^{3+} и Gd^{3+} , чем к двухвалентному Eu^{2+} , но именно внедрение ионов эрбия и гадолиния (и появление ионов Sm^{3+}) нарушает состояние решетки больше, чем внедрение ионов Eu^{2+} , имеющих больший ионный радиус. Как показано в экситонной модели полупроводника с флуктуирующей валентностью (кондо-диэлектрика), флуктуирующий ион Sm сохраняет электрон в ближайшей координационной сфере, даже когда электрон уходит с *f*-оболочки, то есть когда ион самария имеет формальную валентность $+3$. Фактически при этом образуется экситон малого радиуса, а его размеры могут быть близки к

радиусу иона с валентностью +2. Таким образом, экситонная модель кондо-диэлектрика позволяет понять склонность ионов с валентностью +3 к нарушению локальной симметрии решетки (эффекту Яна-Теллера), тогда как ион Eu^{2+} сохраняет кубическую симметрию окружения (то есть невозмущенное состояние).

Подводя итоги первых двух разделов обзора, можно сказать, что описанные в них результаты изучения ЭПР убедительно свидетельствуют в пользу экситон-поляронной модели кондо-диэлектрика.

4. Образование пар и спонтанное нарушение кубической симметрии в YbB_{12} . В течение длительного времени свойства другого классического представителя кондо-диэлектриков YbB_{12} исследовались на поликристаллических образцах, и только получение высококачественных кристаллов YbB_{12} японскими физиками Ига, Шимизу и Такабатаке [12] позволило изучить ЭПР в монокристалле этого полупроводника. В работе [2] при температурах 1.6–4.2 К были обнаружены сигналы ЭПР на ионах Yb^{3+} в специально нелегированном монокристалле YbB_{12} . Был сделан вывод, что, как и в SmB_6 , в кристалле присутствует некоторая концентрация ионов со стабилизированной валентностью 3+. Сравнение сигнала ЭПР в монокристалле YbB_{12} с эталоном показало, что концентрация ионов Yb^{3+} достигала примерно 0.3 ат.%. Исследование ЭПР в YbB_{12} установило три необычных факта: 1) вместо ожидаемой одиночной линии сигнала ЭПР (подобно результатам [32, 33] ион Yb^{3+} мог находиться в дублетном состоянии Γ_6) были обнаружены две близко расположенные интенсивные линии и слабая линия между ними (рис.6); 2) в то время, как дублет Γ_6 должен давать изотропный сигнал ЭПР (при повороте магнитного поля в

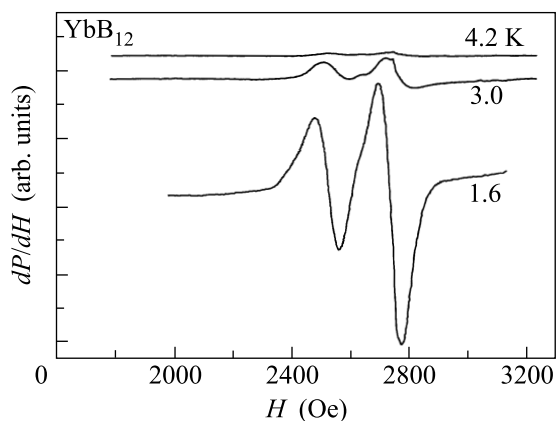


Рис.6. Спектр ЭПР в монокристалле YbB_{12} для различных температур при направлении магнитного поля вдоль оси [001] в плоскости (110)

плоскости (110)), в действительности наблюдавшиеся крайние линии ЭПР имели сложную угловую зависимость, описываемую полиномом Лежандра третьего порядка $Y_{30}(\cos \phi)$ (рис.7). Только центральная

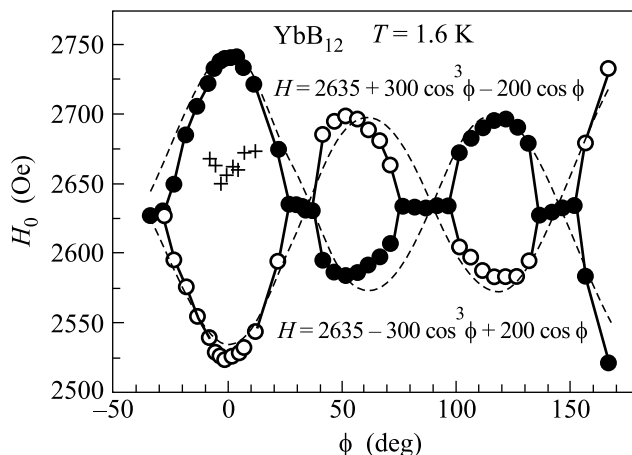


Рис.7. Угловая зависимость положений линий ЭПР в монокристалле YbB_{12} при повороте магнитного поля в плоскости (110). $T = 1.6$ К. Черными и белыми кружками указаны положения крайних линий спектра – пары, крестами – положение слабой, изотропной линии, относящейся к дублету Γ_6 . Пунктирные линии – теоретический расчет

слабая линия дает изотропный сигнал от дублета Γ_6 ; 3) до сих пор спектры ЭПР от иона Yb^{3+} из-за сравнительно длинных времен релаксации наблюдались вплоть до азотных температур -77 К. В YbB_{12} интенсивность сигнала ЭПР падает при нагревании от 1.6 К до 4.2 К почти на два порядка и при температуре жидкого гелия он почти не виден (рис.6).

Анализ результатов показал, что интенсивные линии возникают в результате расщепления состояния с g -фактором, равным приблизительно 2.6 и характерным для состояния Γ_6 , слабым анизотропным взаимодействием. Расщепление одиночной линии на две указывало на существование двух одинаковых взаимодействующих осцилляторов, то есть на существование пар ионов Yb^{3+} . Однако изотропное обменное взаимодействие двух ионов Sm^{3+} не приводит к расщеплению частот триплетного состояния пары ионов [34]. В то же время анизотропный обмен дает угловую зависимость положений резонансных линий, описываемую первым, а не третьим полиномом Лежандра. Поэтому гамильтониан, учитывавший парное взаимодействие ионов

$$H = g\mu H_z T_z + (1/2)\mathcal{J}\{T(T+1) - 3/2\}, \quad (3)$$

следовало дополнить членом

$$a(3T_{1z}T_{2z} - \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2)(\mathbf{T}_2\mathbf{H}) - (3a/2)(\mathbf{T}_1\mathbf{T}_2)(\mathbf{T}_2\mathbf{H}), \quad (4)$$

описывающим экспериментальную угловую зависимость. Здесь $\mathbf{T} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ – полный спин пары, T_z – его z -проекция. Анизотропная часть взаимодействия связана, таким образом, с диполь-дипольным (первый член) и обменным (второй член) взаимодействиями пар. Таким образом, в кондо-диэлектрике было обнаружено возникновение пар ионов и спонтанное нарушение кубической симметрии: все пары оказались выстроенными в одном направлении, в результате чего кубическая симметрия кристалла понизилась до осевой. Причины такого своеобразного фазового перехода в настоящее время неясны, он может быть связан как с диполь-дипольным упорядочением, напоминающим возникновение ядерного порядка [35], или с особенностями основного состояния кондо-диэлектрика, рассматриваемого в модели Касуйи с вигнеровской кристаллизацией [16].

В [2] наблюдалась также сильная (близкая к экспоненциальной) температурная зависимость интенсивности ЭПР (рис.6). Вместе с тем, ни поведение магнитной восприимчивости, ни не зависящая от температуры угловая зависимость положений резонансных линий не позволяют сделать вывод о том, что в исследованном температурном интервале происходит магнитный или структурный фазовый переход. Поэтому полученную температурную зависимость интенсивности ЭПР следовало приписать изменению концентрации активных в ЭПР центров, то есть концентрации ионов Yb^{3+} со стабилизированной валентностью. Полученные экспериментальные результаты можно объяснить освобождением с ростом температуры электронов, захваченных ловушками с энергией связи 12 К; освобожденные электроны компенсируют заряд ионов Yb^{3+} , превращая их в ионы с флуктуирующей валентностью, не активные в ЭПР.

Более подробно результаты исследования ЭПР в YbV_{12} опубликованы в [36].

5. Выводы. Результаты, полученные авторами и описанные в данном обзоре, демонстрируют богатые возможности метода ЭПР при исследовании кондо-диэлектриков – материалов с сильными электронными корреляциями, в том числе при изучении самого загадочного из их свойств – основного состояния. К сожалению, число работ по ЭПР в этой области невелико: в качестве других примеров укажем работы по исследованию кондо-диэлектриков – соединений цезия [33, 37].

В настоящем обзоре изложены результаты, полученные при выполнении проектов Российского фон-

да фундаментальных исследований (гранты # 97-02-16235 и # 00-02-16080). При его написании мы также пользовались поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 03-02-17453).

1. Т. С. Альтшулер, М. С. Бреслер, *ЖЭТФ* **115**, 1860 (1999).
2. Т. С. Альтшулер, М. С. Бреслер, Ю. В. Горюнов и др., *ФТТ* **44**, 1469 (2002).
3. M. Kasaya, H. Kimura, Y. Isikawa et al., in *Valence Fluctuations in Solids*, Eds. L. M. Falicov, W. Hanke, M. B. Maple, Amsterdam: North Holland, 1981, p. 251.
4. Т. С. Альтшулер, М. М. Зарипов, В. Н. Миронов, *VII Всесоюзный симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов*, Ленинград, 1982, Тезисы докладов, стр. 11.
5. C. M. Jackson, K. Y. M. Wong, M. Hardiman et al., *Bull. Am. Phys. Soc.* **28**, 270 (1983).
6. Т. С. Альтшулер, В. Н. Миронов, Г. Г. Халиуллин, Д. И. Хомский, *Письма в ЖЭТФ* **40**, 28 (1984).
7. J. W. Allen, B. Battlog, and P. Wachter, *Phys. Rev.* **B20**, 480 (1979).
8. G. Guntherodt, W. A. Thompson, F. Holtzberg, and Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1030 (1982).
9. I. Frankowski and P. Wachter, *Sol. St. Comm.* **41**, 885 (1982).
10. P. Travaglini and P. Wachter, *Phys. Rev.* **B29**, 893 (1984).
11. T. Takabatake, F. Iga, T. Yoshino et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 277 (1998).
12. F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 337 (1998).
13. F. Iga, S. Hiura, J. Klijn et al., *Physica* **B259–261**, 312 (1999).
14. H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki et al., *Phys. Rev.* **B58**, R7496 (1998); H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki et al., *Physica* **B259–261**, 317 (1999).
15. N. F. Mott, *Phil. Mag.* **30**, 403 (1984).
16. T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 2548 (1996).
17. D. I. Khomskii, in *Quantum Theory of Solids*, Ed. I. M. Lifshits, M.: Mir, 1982, p. 70.
18. Т. С. Альтшулер, Г. Г. Халиуллин, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **90**, 2104 (1986).
19. Т. С. Альтшулер, А. Е. Альтшулер, М. С. Бреслер, *ЖЭТФ* **120**, 127 (2001).
20. К. А. Кикоин, А. С. Мищенко, *ЖЭТФ* **104**, 3810 (1993); К. А. Kikoin and A. S. Mishchenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 307 (1995).
21. S. Curnoe and K. A. Kikoin, *Phys. Rev.* **B61**, 15714 (2000).

22. P. A. Alekseev, A. S. Ivanov, B. Dorner et al., *Europhys. Lett.* **10**, 457 (1989); P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, J. Rossat-Mignot et al., *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 289 (1995).
23. N. Sluchanko, V. V. Glushkov, B. Gorshunov et al., *Phys. Rev.* **B61**, 9906 (2000).
24. B. Gorshunov, N. Sluchanko, A. Volkov et al., *Phys. Rev.* **B59**, 1808 (1999).
25. Н. Е. Случанко, А. А. Волков, В. В. Глушков и др., *ЖЭТФ* **115**, 970 (1999).
26. T. P. Nyhus, S. L. Cooper, Z. Fisk, and J. Sarrao, *Phys. Rev.* **B55**, 12488 (1997).
27. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, М.: Наука, 1972, стр. 97.
28. H. Sturm, B. Elschner, and K. H. Hoock, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1291 (1985).
29. H. Sturm, Dissertation, Darmstadt, 1985.
30. G. Wiese, H. Schaeffer, and B. Elschner, *Europhys. Lett.* **11**, 791 (1990).
31. C. Weber, E. Sigmund, and M. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1645 (1985).
32. W. Low and R. S. Rubins, *Phys. Rev.* **131**, 2527 (1963).
33. G. B. Martins, M. A. Pires, G. E. Barberis et al., *Phys. Rev.* **B50**, 14822 (1994).
34. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс ионов переходных металлов*, М.: Мир, 1973, § 9.5.
35. А. Абрагам, М. Гольдман, *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок*, М.: Мир, 1984, стр. 212.
36. T. S. Altshuler, Yu. V. Goryunov, M. S. Bresler et al., *Phys. Rev.* **B68**, 014425 (2003).
37. C. Mair, H. A. Krug von Nidda, M. Lohmann, and A. Loidl, *Phys. Rev.* **B60**, 16409 (1999).