

## ОБНАРУЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ В $\text{SmB}_6$ МЕТОДОМ ЭПР

*Т.С.Альтшулер, В.Н.Миронов, Г.Г.Халиуллин, Д.И.Хомский<sup>1)</sup>*

Исследован ЭПР примесей Gd и Eu в соединении с промежуточной валентностью  $\text{SmB}_6$ . Установлено, что щель в электронном спектре, равная  $\sim 50\text{K}$  при  $T = 0$ , уменьшается с повышением температуры и исчезает, по-видимому, при  $T \sim 150\text{K}$ .

---

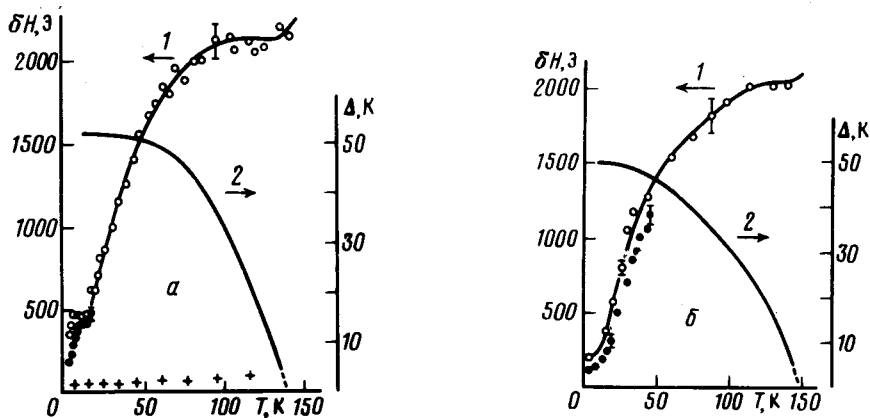
<sup>1)</sup> Физический институт им. П.Н.Лебедева АН СССР.

1. Соединения с промежуточной валентностью можно разделить, в зависимости от их поведения при низких температурах, на два класса: соединения "металлического" типа, обладающие основным состоянием с характеристиками ферми-жидкости, и вещества "полупроводникового" типа с узкой щелью вблизи уровня Ферми. Типичным представителем второй группы является  $\text{SmB}_6$ . Наличие при низких температурах щели  $\Delta$  порядка 40–60К в спектре электронных возбуждений в  $\text{SmB}_6$  установлено различными методами <sup>1–3</sup>. Вопрос о природе этой щели остается дискуссионным. Щель связывалась с  $f-d$ -гибридизацией, <sup>4</sup> вигнеровской кристаллизацией <sup>5</sup>, экситонным спариванием  $d$ -электронов с  $f$ -дырками <sup>6</sup> и т. д. Существенно расхождение между предсказаниями различных вариантов теории при конечных температурах: так, гибридационная щель не меняется с температурой, в то время как экситонная щель возникает как коллективный эффект и исчезает при температурах порядка самой щели. В связи с этим желательны экспериментальные сведения о спектре возбуждений при конечных температурах.

В настоящей работе исследована температурная зависимость спектра ЭПР примесных спинов в  $\text{SmB}_6$  и впервые получены указания на исчезновение щели при высоких температурах.

2. Измерения проводились на частоте 9,4 Гц в интервале температур 1,7–140К в порошках  $\text{SmB}_6$  с примесью гадолиния и европия. Наблюдался сигнал ЭПР от ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  с  $g$ -фактором  $1,92 \pm 0,02$ , слабо зависящим от температуры. При температурах ниже 20К ширина резонансной линии  $\delta H$  зависит от концентрации и типа магнитной примеси (рис. а, б) и обусловлена обычными причинами (диполь-дипольное взаимодействие, неразрешенная тонкая структура, разброс  $g$ -факторов вблизи дефектов и т. д.). В этой области наши данные коррелируют с результатами работы <sup>7</sup>, в которой проведены аналогичные исследования в  $\text{SmB}_6$  при низких температурах.

Наиболее интересным, с точки зрения поставленной выше задачи, представляется поведение сигнала ЭПР при высоких температурах, где резонансная линия во всех образцах быстро уширяется с повышением температуры (рис. а, б). При  $T \gg 150\text{К}$  уверенно наблюдать ЭПР не удается.



Температурная зависимость ширины линии ЭПР  $\delta H(T)$  в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{B}_6$  (а) и  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  (б) при  $x$ :  $\circ$  – 0,01,  $\bullet$  – 0,001. Кривая 1 – расчет по формуле (1). Кривая 2 – зависимость щели  $\Delta$  от температуры. + – ширина линии  $\delta H(T)$  в  $\text{La}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{B}_6$

3. Наблюдаемое уширение линии ЭПР связано, по всей вероятности, с обменным взаимодействием примеси с  $f$ -электронами  $\text{Sm}^{3+}$ . Об этом свидетельствует также малость обычной корринговской релаксации в  $\text{LaB}_6$  (рис. а), в котором  $f$ -зона расположена далеко от уровня Ферми. Экспоненциальный рост  $\delta H$  при низких температурах можно объяснить наличием щели в спектре; однако расчеты в модели  $f-d$ -гибридизации с постоянной щелью не привели к удовлетворительному описанию зависимости  $\delta H(T)$ . Эта зависимость внешне

несколько напоминает поведение ширины линии в сверхпроводниках, и можно думать, что в  $\text{SmB}_6$  щель возникает как коллективный эффект в результате, например, экситонного спаривания  $d$ -электронов с  $f$ -дырками.

Пусть  $J_d$  и  $J_f$  — обменные интегралы взаимодействия примесей с  $d$ -электроном и  $f$ -дыркой,  $N_d$  и  $N_f$  — плотности состояний соответствующих зон на уровне Ферми. Для скорости релаксации  $T_2^{-1}$  примесного спина можно получить:

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

$$f(\Delta) = [1 + \exp(\Delta/T)]^{-1}, \quad b_i = J_i N_i, \quad \alpha = (b_d + b_f)^2 / (b_d^2 + b_f^2).$$

$\Delta = \Delta(T)$  — экситонная щель,  $\tau$  — время импульсного рассеяния. Выражение (1) отличается от соответствующей формулы в <sup>8</sup> фактором конкретности  $\alpha$ : в (1)  $0 \leq \alpha \leq 2$ , в то время как в <sup>8</sup>  $\alpha = 2$ .

4. Зависимость  $\delta H(T)$  для  $\text{Gd}^{3+}$  описывается формулой (1) с  $b_d = -0,62 \cdot 10^{-2}$ ,  $b_f = -2,32 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tau^{-1} = 1 \text{ К}$ , при условии, что щель  $\Delta(T)$  зависит от температуры как на рис. а. Аналогичная подгонка для  $\text{Eu}^{2+}$  дает значение  $b_d = -0,74 \cdot 10^{-2}$ ,  $b_f = -2,23 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta(0)\tau = 50$  и температурную зависимость щели, приведенную на рис. б.

Как и ожидалось, величина  $\pi b_d^2$  оказывается порядка температурного наклона ширины линии в  $\text{LaB}_6$ . При ширине  $d$ -зоны  $\sim 5$  эВ обменный интеграл  $J_d \sim -0,03$  эВ. Взаимодействие примеси с  $f$ -электронами  $\text{Sm}^{3+}$  осуществляется через зону проводимости, и  $J_f \sim c J_d V N_d$ , где  $c$  — число порядка единицы,  $V$  — матричный элемент  $f$ - $d$ -гибридизации. (В режиме переменной валентности и при сильном хаббардовском отталкивании роль обменного интеграла между  $f$ - и  $d$ -электронами играет  $V$ , вместо обычного выражения  $\sim V^2 / |E_f|$ , справедливого при глубоко лежащем  $f$ -уровне  $|E_f| \gg V$ .  $N_f \sim \delta^{-1}$ , где  $\delta = \pi V^2 N_d$  — ширина  $f$ -зоны. Чтобы получить экспериментальное значение  $b_f$ , необходимо брать  $V \sim 0,3$  эВ,  $c \sim 0,6$ ; при этом  $J_f \sim 10^{-3}$  эВ,  $\delta \sim 0,05$  эВ, что представляется вполне разумным.

Сдвиг  $g$ -фактора можно оценить как  $\Delta g = b_d + \gamma b_f$ ; появление множителя  $\gamma = [J(J+1)/(3/4)]^{1/2}$  связано с вырождением состояния  $\text{Sm}^{3+}$  с  $J(\text{Sm}^{3+}) = 5/2$ . При найденных выше значениях  $b_i$  величина  $\Delta g \approx -0,08$  и совпадает с наблюдаемым сдвигом.

5. Изложенные результаты свидетельствуют, что щель в  $\text{SmB}_6$  возникает когерентным образом, при конечной температуре  $T_c$  порядка 150 К. Возможно, механизм образования щели не чисто экситонный, так как  $T_c$  значительно превышает величину щели  $\Delta(0) \sim 50 \text{ К}$ .

#### Литература

1. Frankowsky I., Wachter P. Sol. St. Comm., 1982, 41, 885.
2. Travaglini G., Wachter P. Phys. Rev., 1984, B29, 893.
3. Peña O., Lysak M., MacLaughlin D.E., Fisk Z. Sol. St. Comm., 1981, 40, 539.
4. Mott N.F. Phil. Mag., 1974, 30, 403.
5. Kasuya T., Takegahara K., Fujita T., Tanaka T., Banno E. J. Phys. Colloq., 1979, 40, C5-308.
6. Хомский Д.И. УФН, 1979, 129, 443.
7. Kojima K., Kasaya M., Koi Y. J. Phys. Soc. Jap., 1978, 44, 1124.
8. Maki K., Nakanishi K. J. Low Temp. Phys., 1971, 5, 55.