

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

на правах рукописи

УДК 537.632, 537.653

Пронин Алексей Алексеевич

НИЗКОЧАСТОТНЫЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В СИСТЕМАХ С  
СИЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КВАЗИЧАСТИЦ

Специальность: 01.04.07 “Физика конденсированного состояния”

Диссертация на соискание  
учёной степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
профессор С.В. Демишев

МОСКВА

2001 г.

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>8</b>
1.1. Модели сред с дисперсией.....	8
1.1.1. Проводимость свободных носителей на переменном токе.....	10
1.1.2. Дисперсия диэлектрической проницаемости.....	12
1.1.3. Динамические свойства сегнетоэлектриков.....	15
1.1.4. Механизмы переноса в неупорядоченных полупроводниках.....	20
1.1.5. Динамический отклик в диапазоне 1-1000 МГц.....	25
1.2. Основные физические свойства исследованных объектов.....	27
1.2.1. Аморфный антимонид галлия (a-GaSb).....	28
1.2.2. Соединения с сильным электрон - электронным взаимодействием SmB <sub>6</sub> и FeSi.....	32
1.2.3. Низкоразмерные магнитные системы CuGeO <sub>3</sub> и $\alpha'$ -NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	34
1.2.4. Карбины, синтезированные закалкой под давлением.....	36
<b>2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....</b>	<b>39</b>
2.1. Измерения импеданса в диапазоне 1-1000 МГц.....	39
2.1.1. Учёт влияния линии связи.....	39
2.1.2. Измеритель импеданса на основе рефлектометра HP4191A.....	43
2.1.3. Оборудование для низкотемпературных измерений.....	49
2.2. Другие методы характеристики образцов.....	52
2.3. Автоматизированная система регистрации.....	55
2.4. Погрешности измерений.....	58
<b>3. ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В АМОРФНОМ АНТИМОНИДЕ ГАЛЛИЯ.....</b>	<b>63</b>

3.1. Определение параметров локализованных состояний методом моттовской спектроскопии.....	64
3.2. Низкочастотная динамическая проводимость $\alpha$ -GaSb.....	66
3.3. Обсуждение экспериментальных результатов.....	69
<b>4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК <math>\text{SmB}_6</math> И <math>\text{FeSi}</math>.....</b>	<b>83</b>
4.1. Динамический отклик $\text{SmB}_6$ .....	84
4.2. Механизмы токопереноса в $\text{SmB}_6$ .....	89
4.3. Обсуждение результатов.....	96
4.4. Моносилицид железа $\text{FeSi}$ .....	98
<b>5. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ <math>\text{CuGeO}_3</math> И <math>\alpha'</math>-<math>\text{NaV}_2\text{O}_5</math>.....</b>	<b>105</b>
5.1. Диэлектрические свойства $\text{CuGeO}_3$ и $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .....	106
5.2. Универсальное критическое поведение в $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .....	109
<b>6. 1D-3D КРОССОВЕР В ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ КАРБИНОВ.....</b>	<b>118</b>
6.1. Проблема одномерной прыжковой проводимости.....	118
6.2. Транспортные свойства карбинов на постоянном и переменном токе.....	119
6.3. 1D-3D кроссовер в прыжковой проводимости карбинов.....	124
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>130</b>
<b>ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>135</b>

## Введение.

Задачей спектроскопии в наиболее общем смысле является изучение частотного отклика исследуемого объекта, причём в идеале диапазон частот электромагнитного излучения должен быть максимально большим. В случае твердотельных объектов наиболее распространены исследования в оптическом (включая дальний ИК) диапазоне и в области "радиотехнических" частот  $1 \div 10$  МГц. Исторически значительный промежуточный интервал, составляющий почти десять декад по частоте, заполнялся различными методами сантиметровой, миллиметровой и субмиллиметровой спектроскопии, которые, как правило, ограничены диапазоном частот  $\nu \geq 10$  ГГц. При этом интервал частот от нескольких десятков мегагерц до нескольких гигагерц оказывается достаточно трудным для экспериментального исследования, поскольку, с одной стороны, длина волны излучения уже сравнима с размерами различных элементов измерительной схемы, что сильно затрудняет выделение полезного сигнала от образца - объекта исследования, а с другой - ещё недостаточно мала для эффективного использования волноводной техники и резонаторных методов. При проведении опытов в условиях низких температур возникает дополнительная сложная экспериментальная задача выделения полезного сигнала от образца на фоне многократно его превосходящего вклада от измерительной линии, необходимой для выполнения измерений в криостате и имеющей длину порядка метров.

С фундаментальной точки зрения рассматриваемый диапазон частот представляет интерес для исследования прыжкового токопереноса в неупорядоченных средах, где дисперсионные зависимости проводимости вида  $\sigma(\omega) \sim \omega^s$  ( $\omega = 2\pi\nu$ ) могут быть прослежены на интервале частот, охватывающем

до 10 порядков [1]. Однако такие исследования, за единичными исключениями, до сих пор были ограничены диапазоном  $\nu \leq 10$  МГц, а интервал  $1-10 \text{ МГц} \leq \nu \leq 1 \text{ ГГц}$  оставался практически неисследованным. Так как длина прыжка на переменном токе  $R_\omega \sim \ln(\nu_0/\omega)$  уменьшается с ростом частоты  $\omega$ , то условие применимости парного (дипольного) приближения  $R_{\text{opt}} > R_\omega$  [2] (где  $R_{\text{opt}}$  - длина прыжка на постоянном токе) должно улучшаться с увеличением частоты, и эксперименты в высокочастотной области должны позволить выполнить более точную проверку существующих теорий прыжковой проводимости.

Помимо исследований прыжковой проводимости, рассматриваемый диапазон частот представляет интерес для различных твердотельных объектов, характеризующихся сильным квазичастичным взаимодействием, доминирующем при низких температурах. При этом дисперсия динамического отклика может возникать как в результате "прямого попадания" характерной частоты системы в исследуемый интервал, так и на "хвосте" более высокочастотной особенности  $\sigma(\omega)$ . В любом случае, получение информации о поведении проводимости в диапазоне  $1-10 \text{ МГц} \leq \nu \leq 1 \text{ ГГц}$  необходимо для адекватного восстановления спектра  $\sigma(\omega)$  или  $\epsilon(\omega)$  в широком интервале от  $\omega=0$  (статические измерения на постоянном токе) до субмиллиметрового или ИК-диапазона, а также для проведения расчётов с помощью соотношений Крамерса-Кронига. Такая методология представляется весьма плодотворной для исследования систем с тяжёлыми фермионами, где большая эффективная масса носителей заряда приводит к заметному уменьшению характерных частот в системе.

Ещё один важный пример возникновения дисперсии в области относительно низких частот связан с фазовыми переходами и наличием мягких

мод. Классическим примером таких систем являются сегнетоэлектрики [3, 4]. Возможными "кандидатами", интересными с точки зрения низкочастотной спектроскопии, могут оказаться и различные низкоразмерные неорганические спин-Пайерлсовские соединения, которые интенсивно исследуются начиная с начала 90-х годов [5]. Действительно, для возникновения спин-Пайерлсовской неустойчивости теория требует сильного смягчения фононных мод, что может обусловить появление низкочастотной дисперсии.

Из приведённого рассмотрения следует, что исследование низкочастотного (1 МГц÷1 ГГц) динамического отклика в системах с сильным взаимодействием квазичастиц представляет собой актуальную методическую и фундаментальную задачу, которая интересна для широкого класса экспериментальных объектов, интенсивно изучаемых в современной физике конденсированного состояния.

В настоящей диссертационной работе, обобщающей исследования автора, выполненные в Институте общей физики РАН в период с 1996 по 2001 гг., решение данной задачи было выполнено на примере аморфного антимонида галлия и карбинов (прыжковая проводимость), гексаборида самария и моносилицида железа (соединения с тяжёлыми фермионами, Кондо-изоляторы), а также спин-Пайерлсовских соединений  $\text{CuGeO}_3$  и  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ .

Структурно диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором кратко рассматриваются основные модели сред, обладающих низкочастотной дисперсией; анализируется экспериментальная ситуация, характеризующая

диапазон частот 1 МГц÷1 ГГц, и приводятся основные сведения об известных физических свойствах исследуемых объектов.

Во второй главе подробно излагается созданная в настоящей работе оригинальная методика эксперимента, а также описываются использованные дополнительные методы характеристики образцов.

Главы с третьей по шестую посвящены изложению и обсуждению полученных экспериментальных данных. В заключении к диссертации приведены основные выводы. Заканчивает работу список публикаций автора по теме диссертации и список цитированной литературы.

# 1. Литературный обзор.

## 1.1. Модели сред с дисперсией.

Исследование динамического отклика относится к числу важнейших экспериментальных методов, позволяющих получать интересную и важную информацию о диэлектрических свойствах конденсированных сред, природе процессов переноса и динамике одночастичных и коллективных состояний в твёрдых телах. Как известно [6, 7, 8], начиная с определённых значений частоты  $\omega$  вследствие инерционности носителей заряда динамический отклик начинает зависеть от частоты, причём для учёта возникающего запаздывания удобно считать его комплексной величиной, например, для проводимости  $\sigma(\omega)$  можно записать  $\sigma = \sigma' + i\sigma''$ , а для диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ . При этом вследствие линейности и причинной связи между электрическим полем и поляризуемостью действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости не являются независимыми, а связаны соотношениями Крамерса-Кронига:

$$\varepsilon'(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(x)}{x - \omega} dx, \quad (1.1)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon'(x) - 1}{x - \omega} dx + 4\pi\sigma(0) / \omega. \quad (1.2)$$

Отметим, что аналогичные соотношения можно записать для комплексной проводимости  $\sigma(\omega)$ , а также для магнитной проницаемости.

Рассмотрим изотропную, немагнитную ( $\mu=1$ ) среду, помещённую в переменное электрическое поле  $E(\omega) = E_0 e^{-i\omega t}$ . Если пренебречь эффектами,

связанными с возможным наличием пространственной дисперсии, в пределе слабых полей связь между усреднённой по "физически малому" объёму плотностью тока и полем будет линейной:

$$\langle j \rangle = J_{cond} + J_{pol} = (\sigma(\omega) - i\omega\alpha(\omega))E. \quad (1.3)$$

В этом уравнении член  $J_{cond} = \sigma(\omega)E$  учитывает ток проводимости, обусловленный свободными зарядами в проводящей среде, например, зонными электронами в металлах или полупроводниках. Ток поляризации  $J_{pol} = -i\omega\alpha(\omega)E$  (где  $\alpha$  - диэлектрическая восприимчивость), возникающий в результате наличия "связанных" зарядов, имеет смысл рассматривать в случае слабо проводящих материалов - полупроводников и диэлектриков [6, 7]. Для удобства описания динамического отклика часто используются обобщённые комплексные проводимость и диэлектрическая проницаемость  $\tilde{\sigma}, \tilde{\epsilon}$  [6], определяемые выражениями

$$\tilde{\sigma} = \sigma(\omega) + i(\sigma''(\omega) - \omega\alpha(\omega)), \quad (1.4)$$

$$\tilde{\epsilon} = 1 + 4\pi\alpha(\omega) + 4\pi i\sigma(\omega)/\omega. \quad (1.5)$$

Вообще говоря, разделение вкладов "свободных" и "связанных" зарядов достаточно формально и определяется видом записи материальных уравнений и удобством анализа конкретной атомно-микроскопической модели исследуемого вещества [6]. Далее будут рассмотрены наиболее распространённые и хорошо изученные механизмы возникновения частотной дисперсии и приведены конкретные выражения для  $\sigma(\omega)$ ,  $\epsilon(\omega)$  в рамках этих моделей.

### 1.1.1. Проводимость свободных носителей на переменном токе.

Запишем уравнение движения свободных электронов проводимости для классической электронной теории Друде-Лоренца в следующем виде:

$$m\ddot{r} + m/\tau \dot{r} = eE, \quad (1.6)$$

где  $m$ ,  $e$  и  $\tau$  - соответственно масса, заряд и время свободного пробега носителей. Можно легко получить следующие формулы [6, 7, 4]:

$$\text{проводимость на постоянном токе: } \sigma_0 = Ne^2 \tau / m, \quad (1.7)$$

$$\text{обобщённая проводимость: } \tilde{\sigma}(\omega) = \sigma_0 / (1 - i\omega\tau), \quad (1.8)$$

$$\text{диэлектрическая проницаемость: } \tilde{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi i \sigma_0}{\omega(1 - i\omega\tau)}. \quad (1.9)$$

Простейшие оценки с помощью (1.7)-(1.9) и справочных данных из [9] позволяют сделать вывод, что вплоть до частот субмиллиметрового и дальнего инфракрасного диапазона ( $10^{11} \div 10^{13}$  Гц), соответствующих временам свободного пробега, дисперсия проводимости в приближении слабо взаимодействующих носителей для нормальных металлов и полупроводников, типа германия или кремния, практически отсутствует. Тем не менее, измеряемый импеданс образца может достаточно сильно зависеть от  $\omega$  и в низкочастотной ( $\leq 1$  ГГц) области вследствие частотной зависимости глубины проникновения поля в образец (скин - эффект).

В качестве другой распространённой причины возникновения низкочастотной дисперсии импеданса стоит назвать максвелловскую релаксацию, которая имеет место при выполнении условия  $\omega \sim 1/\tau_m = \sigma/\epsilon$ . Обычно такая ситуация возникает в случае полупроводников, для которых время релаксации  $\tau_m$  сильно зависит от температуры и может принимать очень

широкий диапазон значений [8]. Источником низкочастотной дисперсии также может являться возникновение коллективных возбуждений типа волн зарядовой плотности в системах с пониженной размерностью, в которых наблюдается дисперсия вплоть до частот порядка 1 Гц [10, 11].

Следует подчеркнуть, что модель Друде-Лоренца основана на предположениях о характере движения электронов проводимости, заимствованных из кинетической теории идеальных газов. Корректный учёт взаимодействия приводит к значительно более сложной теории; например, в работе [12] для динамической проводимости простых металлов в рамках "модели желе" было получено следующее выражение:

$$\sigma(\omega) = \frac{i\omega_p^2}{4\pi[\omega + M(\omega)]}, \quad (1.10)$$

где  $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m$  - плазменная частота, а  $M(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega)$  - комплексная релаксационная функция, конкретный вид которой довольно сложен и определяется механизмом рассеяния. В случае не слишком высоких частот выражение (1.10) сводится к т.наз. обобщённой модели Друде-Лоренца, для которой в формулах (1.7), (1.8) в качестве  $m$  фигурирует эффективная масса носителей

$$m^*(\omega) = m(1 + M'(\omega)/\omega), \quad (1.11)$$

а частотная зависимость времени релаксации  $\tau$  определяется формулой

$$\tau(\omega) = \frac{1 + \frac{\partial M'(\omega)}{\partial \omega}}{M''(\omega)}. \quad (1.12)$$

Аномальная низкочастотная дисперсия  $m^*(\omega)$  и  $\tau(\omega)$  наблюдалась в самых различных материалах, например, в [13] сообщается о частотной зависимости

$\tau(\omega)$  при низких температурах в тяжелофермионном соединении  $U_{0.2}Y_{0.8}Pd_3$ . В экспериментах по циклотронному резонансу в органическом проводнике  $(BEDO-TTF)_2ReO_4(H_2O)$  также была обнаружена частотная дисперсия эффективной массы и времени релаксации [14].

### 1.1.2. Дисперсия диэлектрической проницаемости.

В предыдущем параграфе были кратко рассмотрены дисперсионные явления, обусловленные рассеянием свободных носителей, без учёта влияния "связанных" зарядов. Проанализируем теперь основные классические модели диэлектрической дисперсии, которые, несмотря на свою простоту, с успехом используются для описания динамического отклика многих реальных диэлектриков [4].

Как известно [6,7,8], существуют три базовых механизма поляризуемости: электронный, ионный и дипольный (ориентационный). Электронный механизм связан со смещением электронной оболочки атома относительно ядра, ионный обусловлен относительным смещением атомов в кристаллах с ионным типом связи, а дипольный возникает в материалах, молекулы которого имеют дипольный момент в отсутствие внешнего поля и могут при наличии поля менять ориентацию.

Неполярные диэлектрики описываются моделью квазиупругих диполей, в которой движение зарядов описывается уравнением осциллятора:

$$m\ddot{r} + \frac{m}{\tau}\dot{r} + m\omega_0^2 r = eE(\omega), \quad (1.13)$$

где  $\omega_0$  - собственная частота осциллятора. Комплексная диэлектрическая проницаемость в этой модели (без учёта поправки Лоренц-Лоренца) даётся следующим выражением:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau)}. \quad (1.14)$$

В большинстве реальных кристаллов обычно имеется целый спектр взаимодействующих осцилляторов с различными частотами и относительными интенсивностями [4,6,7,8]. Так, электронная поляризация приводит к возникновению дисперсии диэлектрической проницаемости в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, а при ионном механизме происходит взаимодействие электромагнитного поля с оптическими ветвями фононного спектра, лежащими, как правило, в инфракрасной области частот. Исключения составляют мягкие моды решёточных колебаний, частоты которых сильно зависят от температуры и могут смещаться в субмиллиметровый и даже в СВЧ диапазоны. Более подробно этот вопрос будет обсуждаться в §1.1.3.

В полярных диэлектриках внешнее электрическое поле стремится упорядочить ориентацию обладающих дипольным моментом молекул вещества, которые направлены хаотически вследствие теплового движения. В теории диэлектрической релаксации Дебая считается, что при включении поля поляризация изменяется по экспоненциальному закону:

$$P(t) = P_0(1 - \exp(-t/\tau)). \quad (1.15)$$

В этом выражении  $P_0 = \alpha_0 E_0$  - установившееся значение поляризации,  $\tau$  - время релаксации, а для статической поляризуемости  $\alpha_0$  справедлива формула  $\alpha_0 = N p_0^2 / 3k_B T$  ( $p_0$  - дипольный момент молекулы,  $N$  - концентрация). Выражение для диэлектрической проницаемости имеет следующий вид:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi\alpha_0}{1 - i\omega\tau}. \quad (1.16)$$

Модель Дебая достаточно хорошо описывает дисперсионные явления в жидкостях и газах, при этом значения постоянной времени релаксации могут варьироваться в очень широких пределах: от  $10^{-2}$  до  $10^{-11}$  с [6,9]. Кроме того, она широко применяется и для объяснения механизмов дисперсии в твёрдых телах [6,8,9,10]. Тем не менее, далеко не всегда удаётся интерпретировать экспериментальные данные с помощью простой экспоненциальной релаксации типа (1.15), (1.16). В таких случаях обычно применяют более сложные многопараметрические модели, например, формулу Коула-Коула [15]

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha_0}{1 + (i\omega\tau)^\beta}, \quad (1.17)$$

или предложенную в [16] обобщённую релаксационную функцию вида

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\gamma}, \quad (1.18)$$

где  $\tau$  - усреднённое время релаксации,  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_s$  - действительные части диэлектрической проницаемости при частотах  $\omega\tau \gg 1$  и  $\omega\tau \ll 1$ , а индексы  $\alpha$  и  $\gamma$  учитывают соответственно симметричное и несимметричное уширение релаксационного максимума.

Физическая природа релаксационных механизмов может быть достаточно разнообразной и далеко не исчерпывается релаксацией молекулярных диполей в духе теории Дебая [8]. В качестве примера можно привести обширный класс дисперсионных явлений, связанных с различными микронеоднородностями типа дислокаций, магнитных (и электрических) доменов, упомянутую в §1.1.1 максвелловскую релаксацию на барьерных слоях в полупроводниках и т.д. Часто наблюдается целый спектр времён релаксации,

который может непрерывно занимать достаточно широкий интервал частот; обычно такое поведение связано с наличием разупорядочения.

На рис. 1.1 суммированы характерные особенности поведения частотных зависимостей диэлектрического отклика для рассмотренных выше "классических" дисперсионных моделей. Кривые а)-в) соответствуют отклику свободных электронов в теории Друде, на кривых г)-е) изображены компоненты диэлектрической функции в модели осциллятора: г),д)-слабое затухание, е)- сильное затухание. На рис. 1.1 ж)-и) изображена частотная зависимость диэлектрической проницаемости для дебаевского релаксатора, причем график и) является т.наз. диаграммой Коула-Коула, на котором функция  $\epsilon''(\epsilon')$  имеет вид полуокружности, что следует из формулы (1.16).

### 1.1.3. Динамические свойства сегнетоэлектриков.

Эффекты диэлектрической дисперсии, связанные с мягкими модами, ярко проявляются в сегнетоэлектрических материалах, у которых при изменении температуры происходят фазовые превращения, сопровождающиеся возникновением спонтанной поляризации. Такие специфические свойства сегнетоэлектриков, как чрезвычайно высокое значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon (>10^3)$  и сильная зависимость  $\epsilon$  от температуры, частоты и напряжённости электрического поля, представляют большой научный и практический интерес.

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках хорошо описываются феноменологической теорией фазовых переходов второго рода Ландау [3, 7], которая позволяет правильно предсказать основные черты критического

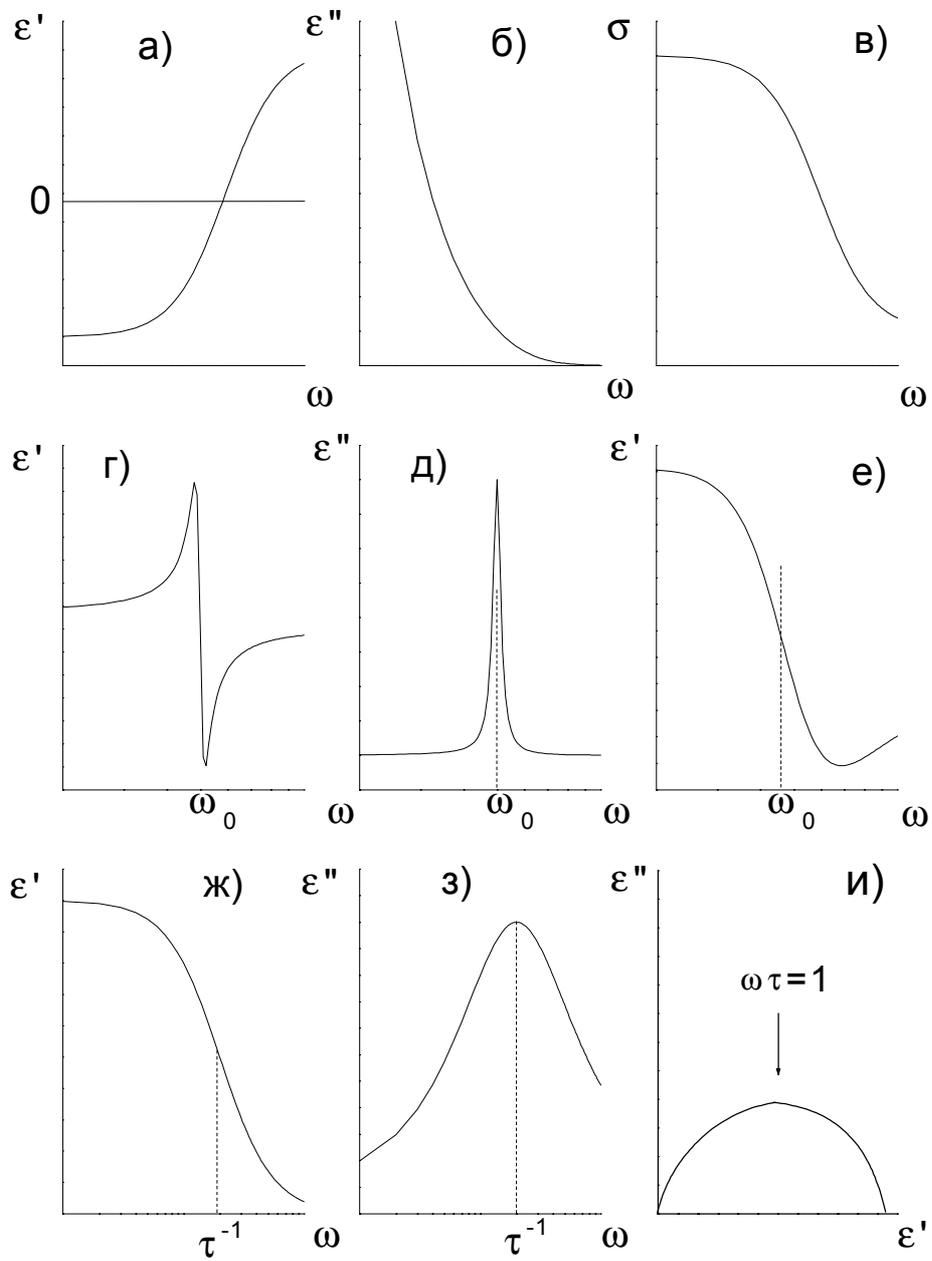


Рис. 1.1. Дисперсионные кривые для моделей Друде-Лоренца (а-в), осциллятора (г-е) и релаксатора (ж-и). Пояснения см. в тексте.

поведения различных физических величин вблизи точки перехода. В частности, для статической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  должен выполняться закон Кюри-Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{C_K}{T - T_C}, T > T_C, \quad (1.19a)$$

$$\varepsilon = \frac{C_K}{2(T_C - T)}, T < T_C. \quad (1.19б)$$

Отметим, что существуют несобственные сегнетоэлектрики, у которых группы преобразований симметрии параметра порядка и вектора спонтанной поляризации различаются. Их отличительной особенностью является аномальная (значительно более слабая) по сравнению с (1.19) температурная зависимость  $\varepsilon(T)$ , а также малая величина спонтанной поляризации [3, 7].

Характерным свойством сегнетоэлектриков являются разнообразные дисперсионные явления в широком частотном диапазоне [3,17]. Можно показать [3], что в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода типа порядок-беспорядок должна иметь место релаксационная частотная зависимость диэлектрической проницаемости (1.16), причём время релаксации  $\tau$  расходится в точке фазового перехода:

$$\left. \begin{aligned} \tau &= \frac{\tau_0}{T - T_C}, T > T_C \\ \tau &= \frac{\tau_0}{2(T_C - T)}, T < T_C \end{aligned} \right\}. \quad (1.20)$$

Так как статическая диэлектрическая проницаемость (1.19), в свою очередь, имеет особенность при  $T=T_C$ , то на температурной зависимости динамической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega, T)$  может быть два максимума при температурах выше и ниже  $T_C$ , для которых выполняется условие  $\omega\tau(T)=1$ . В

качестве иллюстрации можно привести заимствованный из [3] рис. 1.2, на котором изображены температурные зависимости  $\varepsilon(\omega, T)$  в кристалле  $\text{RbHSO}_4$  для ряда частот в диапазоне  $\omega/2\pi = 10 \text{ кГц} \div 10 \text{ ГГц}$ .

Для переходов типа смещения уравнение движения параметра порядка приобретает вид, характерный для осциллятора с затуханием (1.13). Как и в предыдущем случае, величины, входящие в соответствующие выражения для комплексной диэлектрической проницаемости (1.14), оказываются зависящими от температуры, например, частота осциллятора обращается в нуль при  $T=T_C$  [3]:

$$\omega_0^2 \approx (T - T_C), T > T_C. \quad (1.21)$$

Такие колебания называются мягкими модами и относятся к числу наиболее фундаментальных свойств сегнетоэлектриков. Как правило, вблизи  $T_C$  затухание осциллятора достаточно велико, и различие между релаксационной и резонансной дисперсией становится незначительным [3,17].

Подчеркнём, что феноменологическая теория Ландау, в рамках которой были получены формулы (1.19)-(1.21), основана на достаточно общих предположениях о характере термодинамического потенциала и не может объяснить всего разнообразия диэлектрических свойств сегнетоэлектриков. Тем не менее можно утверждать, что ключевые особенности данных материалов, например, такие, как зависящая от температуры значительная диэлектрическая дисперсия в широком частотном диапазоне, обусловлены, главным образом, возникновением решёточной неустойчивости.

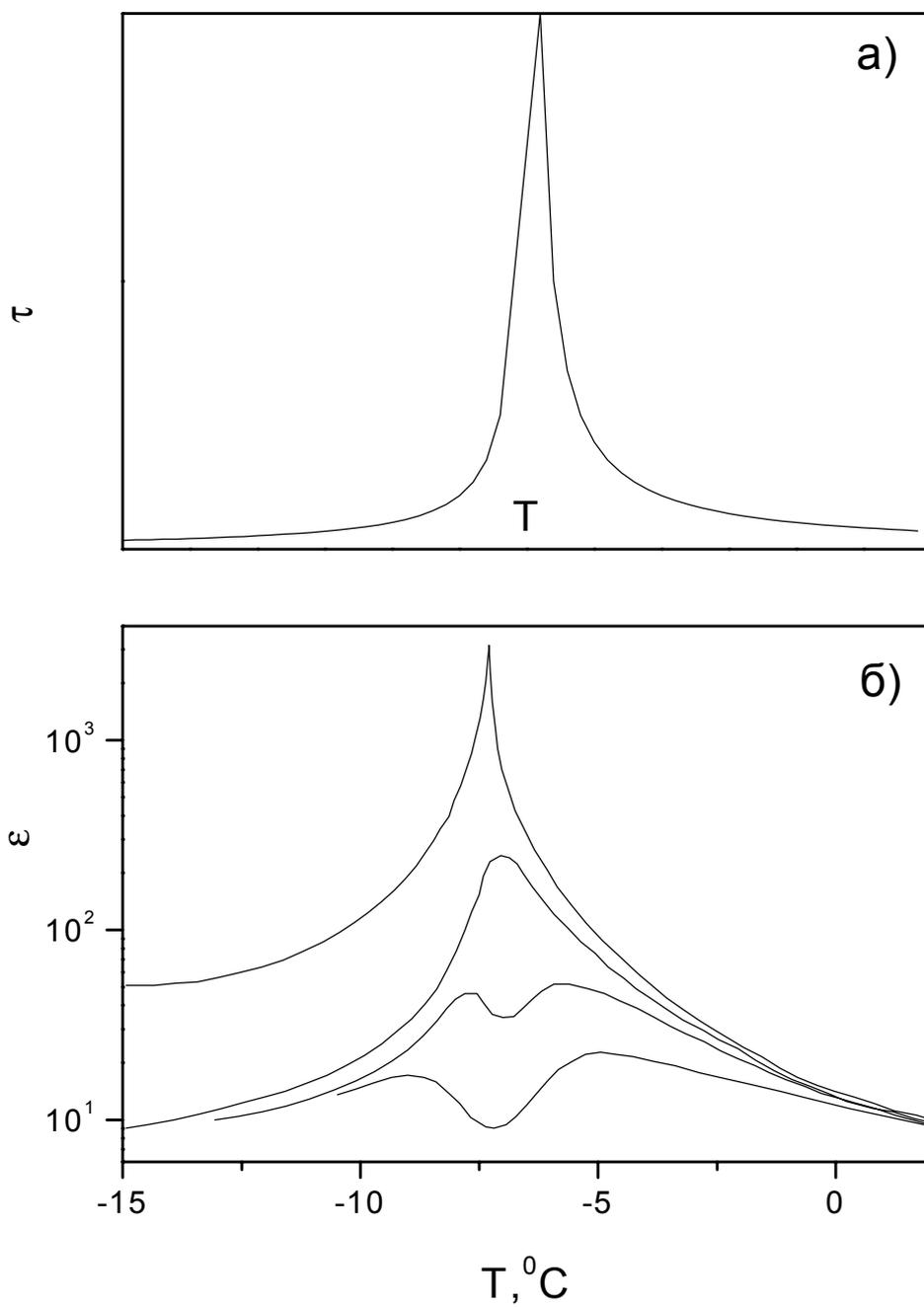


Рис. 1.2. Температурные зависимости времени релаксации параметра порядка  $\tau$  (а) и действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (б) в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода (из работы [3]).

#### 1.1.4. Механизмы переноса в неупорядоченных полупроводниках.

Основным фактором, влияющим на кинетику носителей в неупорядоченных полупроводниках, является отсутствие трансляционной симметрии решётки. При этом многие особенности энергетического спектра сохраняются и при отсутствии дальнего порядка [1, 2, 18], так как они обусловлены локальными свойствами потенциальной энергии электронов в решётке, а локальная структура определяется, в основном, взаимодействиями между соседними атомами. Вместе с тем, взаимодействие носителей со случайным потенциалом в неупорядоченных системах уже нельзя считать малой поправкой, что приводит к существенному изменению характера электронных состояний. Волновые функции электронов становятся локализованными, и в области низких температур, когда можно пренебречь вкладом носителей, термически активированных на порог подвижности, проводимость осуществляется путём туннелирования электронов между локализованными состояниями (прыжковая проводимость).

Классическим примером подобного механизма токопереноса по локализованным состояниям является прыжковая проводимость моттовского типа. С теоретической точки зрения этот случай сводится к задаче  $R$ - $\epsilon$  протекания на случайной сетке сопротивлений Миллера-Абрахамса [2,19], и удельная проводимость  $\sigma(T)$  на постоянном токе дается формулой

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^n\right). \quad (1.22)$$

Показатель степени  $n$  для трёхмерного пространства и постоянной плотности состояний на уровне Ферми  $g(E_F) \approx \text{const}$  оказывается равным  $1/4$ , а параметр  $T_0$  определяется следующим выражением:

$$T_0 = 17.6 / (g(E_F) a^3 k_B), \quad (1.23)$$

где  $a$  - радиус локализации волновой функции. При этом положительная часть магнитосопротивления, обусловленная сжатием волновой функции в магнитном поле  $H$ , имеет вид [19]

$$\ln[\rho(H) / \rho(0)] = \frac{5}{2016} a^4 H^2 (T_0 / T)^{3/4} / (c^2 \hbar^2). \quad (1.24)$$

Из формул (1.22)-(1.24) следует, что одновременное измерение температурных зависимостей проводимости и положительного вклада в магнитосопротивление позволяет независимо найти плотность состояний и радиус локализации, осуществляя таким образом "моттовскую спектроскопию" локализованных состояний [20].

Перейдём к рассмотрению проводимости неупорядоченных полупроводников на переменном токе. Как следует из экспериментальных данных, для самых различных материалов этого класса действительная часть динамической проводимости часто зависит от частоты (и температуры) по степенному закону [1, 2], который обычно записывают в виде

$$Re\sigma(\omega) = AT^\alpha \omega^s, \quad (1.25)$$

причём показатель степени  $s$  в большинстве случаев не превосходит 1. Зависимость вида (1.25) сохраняется для очень широкого диапазона частот, от десятков и сотен Гц до десятков ГГц, и нередко рассматривается как серьёзное указание на то, что процессы переноса в системе определяются именно электронными прыжками.

Частотная зависимость мнимой части проводимости может быть получена из соотношений Крамерса-Кронига (1.1), (1.2), причём для степенной зависимости (1.25) при  $s < 1$  имеет место следующее соотношение [2]:

$$\frac{|\operatorname{Im} \sigma(\omega)|}{\operatorname{Re} \sigma(\omega)} = \operatorname{tg} \frac{\pi s}{2} \approx \frac{2}{\pi(1-s)}. \quad (1.26)$$

Можно также показать [2], что степенная частотная зависимость проводимости соответствует степенному закону релаксации переходного тока  $j(T)$  с тем же значением показателя степени  $s$ :

$$j(T) = \operatorname{const} * t^s, \quad t > 0, \quad s < 1. \quad (1.27)$$

Однако, согласно [2], наблюдение частотной зависимости вида (1.25) свидетельствует лишь о широком разбросе темпов переходов, дающих вклад в проводимость, и не позволяет сделать однозначных выводов о конкретных деталях механизма переноса. Поэтому для установления конкретной природы носителей заряда и типа переходов желательно проводить комплексные исследования, сопоставляя данные частотных, температурных и полевых зависимостей на постоянном и переменном токе с предсказаниями существующих теоретических моделей. Далее мы рассмотрим несколько основных механизмов, которые могут давать вклад в проводимость на переменном токе в неупорядоченных средах.

При вычислении  $\sigma(\omega)$ , как правило, используется парное, или двухузельное приближение [21], в котором рассматривается дипольная релаксация изолированных пар центров, между которыми совершаются переходы. Это предположение справедливо при достаточно высоких частотах, когда за время одного периода колебаний поля  $2\pi/\omega$  электрон успевает совершить не более одного прыжка, и при не слишком высокой концентрации центров [2, 22, 23].

Переходы, обуславливающие прыжковую проводимость на постоянном токе, происходят с участием фононов, поэтому для  $\omega=0$  проводимость при  $T \rightarrow 0$

обращается в нуль (1.22). В случае конечных частот, как было показано Моттом [1], оказывается возможным существование бесфононной, или резонансной проводимости:

$$\text{Re}(\sigma) = \frac{\pi e^2}{3} g(E_F)^2 \hbar \omega^2 a R_\omega^4, \quad (1.28a)$$

$$R_\omega = a \ln(2I_0 / \hbar \omega). \quad (1.28b)$$

Подчеркнём, что теоретическая зависимость (1.28), вообще говоря, отличается от эмпирической (1.25). Тем не менее, функции вида  $\omega^m \ln^n(\omega_0/\omega)$  хорошо аппроксимируются степенным законом (1.25) с показателем степени

$$s = \frac{\partial \ln \text{Re}(\sigma)}{\partial \ln \omega} = m - \frac{n}{\ln(\omega_0 / \omega)}. \quad (1.29)$$

Можно ожидать, что квадратичная частотная зависимость (1.28) будет преобладать при достаточно высоких частотах и низких температурах [2]. Однако, как отмечается в [23], в экспериментах значения  $s > 1$ , соответствующие бесфононному механизму (1.28), наблюдаются достаточно редко. Как правило, значения показателей  $\alpha$  и  $s$  в асимптотической формуле (1.25) удовлетворяют условиям  $\alpha > 0$ ,  $0 < s < 1$ , поэтому оказывается необходимым рассматривать туннелирование при участии фононов. При отсутствии корреляций в парном приближении  $\sigma'(\omega)$  описывается формулой Поллака-Джебалла [1, 2, 22, 23]:

$$\text{Re}(\sigma) = \frac{\pi^4}{24} a e^2 k_b T g(E_F)^2 \omega R_\omega^4, \quad (1.30)$$

где  $R_\omega = (a/2) \ln(v_{ph} / \omega)$  - длина прыжка, а  $v_{ph}$  - характерная фононная частота.

С учётом кулоновского взаимодействия электронов (1.30) принимает вид:

$$\text{Re}(\sigma) = \frac{\pi^4 e^2}{384} g(E_F)^2 a^5 \omega \ln^4 \left( \frac{v_{ph}}{\omega} \right) \left[ k_b T + \frac{8e^2}{\pi^2 a \varepsilon} \ln^{-1} \left( \frac{v_{ph}}{\omega} \right) \right]. \quad (1.31)$$

Из формулы (1.31) следует, что межэлектронное взаимодействие ослабляет температурную зависимость в (1.30) в области низких температур.

Туннелирование электронов может приводить к локальной деформации решётки и образованию поляронов. Для поляронного механизма переноса формула (1.30) остаётся справедливой, если в качестве длины прыжка  $R_\omega$  использовать следующее выражение [22, 23]:

$$R_\omega = \frac{a}{2} \left[ \ln \frac{v_{ph}}{\omega} - \frac{W_H}{k_B T} \right], \quad (1.32)$$

где  $W_H$  - энергия активации поляронных прыжков. Выражение (1.32) справедливо для поляронов малого радиуса; если размер поляронов достаточно велик по сравнению с характерным расстоянием между соседними центрами  $R$ , то  $W_H$  начинает зависеть от радиуса полярона  $r_0$ :  $W_H = W_{H0}(1 - r_0/R)$ . В работах [22, 24] было показано, что в этом случае проводимость описывается следующими соотношениями:

$$\text{Re}(\sigma) = \frac{\pi^4}{12} e^2 (k_B T)^2 g(E_F)^2 \frac{\omega R_\omega^4}{2k_B T / a + W_{H0} r_0 / R_\omega^2}, \quad (1.33)$$

$$R_\omega = \frac{a}{4} \left[ \ln \left( \frac{v_{ph}}{\omega} \right) - \frac{W_{H0}}{k_B T} \right] + \left\{ \left[ \ln \left( \frac{v_{ph}}{\omega} \right) - \frac{W_{H0}}{k_B T} \right]^2 + \frac{8r_0 W_{H0}}{k_B T} \right\}^{1/2}. \quad (1.34)$$

В [22, 24], формулы (1.33), (1.34) были использованы для интерпретации частотных и температурных зависимостей динамической проводимости в аморфном германии.

В заключение отметим, что формулы (1.28)-(1.34) были получены в рамках парного приближения, которое применимо только для достаточно высоких частот. В низкочастотной области может возникнуть более сложный с точки зрения теоретического анализа режим многократных перескоков [2], при

котором электроны, дающие основной вклад в проводимость, успевают совершить за время  $\pi/\omega$  более одного прыжка. Исходя из представления об изолированных квазиравновесных кластерах, определяющих области сетки Миллера-Абрахамса, где происходят многократные прыжки, в [2, 25] для  $\sigma'(\omega)$  было получено следующее выражение:

$$\operatorname{Re}\sigma(\omega)=A(T)\omega\ln^{-\xi}(B(T)\omega), \quad (1.35)$$

где  $A(T)\sim T^\alpha$ ,  $B(T)\sim T^{-\beta}\exp[(T_0/T)^{1/4}]$ . Показатели  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\xi$  в (1.35) определяются следующим образом:  $\alpha=(\nu+2-\Delta)/4$ ,  $\beta=(\Delta-1)/4$ ,  $\xi=\Delta-\nu+1$ , где  $\nu\approx 0.9$  и  $\Delta\approx 2.2$  - критические индексы, характеризующие функцию распределения квазиравновесных кластеров по размерам [2].

#### 1.1.5. Динамический отклик в диапазоне 1-1000 МГц.

Изучение взаимодействия вещества с электромагнитным полем в широком спектральном диапазоне, которое в конечном итоге сводится к получению частотных, температурных и полевых зависимостей проводимости и диэлектрической проницаемости, позволяет исследовать разнообразные кинетические явления для обширного класса материалов. Особый интерес представляет ситуация, в которой динамический отклик оказывается зависящим от частоты, т.е. имеет место частотная дисперсия. Анализ частотной зависимости комплексной проводимости (или диэлектрической проницаемости) даёт возможность сделать выводы о механизме переноса и определить характеристики носителей заряда.

С точки зрения теории наиболее простым является случай слабо взаимодействующих носителей, в частности, классические модели свободных

электронов Друде-Лоренца для проводящих материалов и гармонического осциллятора с затуханием для диэлектриков. В рамках простейшего анализа уравнений движения носителей заряда (электронов и/или ионов) можно получить выражения для  $\sigma(\omega)$  и  $\varepsilon(\omega)$ , причём вследствие малой инерционности процессов с участием микрочастиц дисперсионные явления для этих механизмов обычно наблюдаются в оптическом диапазоне частот.

Более сложным для интерпретации является релаксационное поведение  $\sigma(\omega)$  и  $\varepsilon(\omega)$ . Релаксационные максимумы на частотных зависимостях оказываются достаточно широкими, что затрудняет количественный анализ экспериментальных данных и не всегда позволяет однозначно судить о природе механизма релаксации. Характерные времена для таких процессов в зависимости от типа релаксатора могут принимать значения в широком диапазоне ( $10^3 \div 10^{-12}$  с), что обусловлено разнообразием связанных с ними дисперсионных явлений.

Особый характер релаксационные механизмы приобретают в тех ситуациях, когда они связаны с наличием в системе разупорядочения. Как правило, при этом имеется широкий спектр времён релаксации, и простые феноменологические модели, аналогичные рассмотренным в §1.1.2, часто не позволяют адекватно интерпретировать экспериментальные данные. В ряде случаев, например при описании динамической проводимости аморфных полупроводников в парном приближении (§1.1.4), представление о релаксирующих диполях вообще лишено физического смысла и, по сути, является формальным математическим приёмом.

Хотя изучение динамического отклика в диапазоне низких частот ( $\leq 1$  ГГц) может служить эффективным инструментом исследования

разнообразных релаксационных механизмов, тем не менее, сведения об исследовании динамического отклика в диапазоне частот  $1 \div 1000$  МГц для многих экспериментальных систем в литературе отсутствуют. На наш взгляд, это не в последнюю очередь связано с методическими сложностями проведения измерений в этом частотном диапазоне, особенно при низких температурах и/или в сильных магнитных полях. В качестве иллюстрации можно привести опубликованный в [23] обзор экспериментальных данных по динамической проводимости аморфных полупроводников: подавляющее большинство измерений было выполнено на частотах  $\leq 10^5$  Гц. Поскольку диапазон частот  $1 \text{ МГц} \leq \nu \leq 1 \text{ ГГц}$  представляет собой своего рода "белое пятно", одной из целей настоящей работы была разработка методики измерения импеданса в широком диапазоне частот ( $1 \div 1000$  МГц), температур ( $1.8 \div 300$  К) и магнитных полей (до 7Т), подробное описание которой приведено в следующей главе.

## **1.2. Основные физические свойства исследованных объектов.**

Задача исследования  $\sigma(\omega)$  в диапазоне частот  $1 \div 1000$  МГц решалась нами на примере следующих соединений: объёмного аморфного антимонида галлия (a-GaSb), соединений с сильным электрон-электронным взаимодействием  $\text{SmB}_6$  и  $\text{FeSi}$ , низкоразмерных магнитных систем  $\text{CuGeO}_3$  и  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  и линейного квазиодномерного углеродного полимера - карбина. Указанные материалы в настоящее время являются объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований и позволяют изучать различные аспекты влияния разупорядочения и взаимодействия квазичастиц на динамический отклик.

### 1.2.1. Аморфный антимонид галлия (a-GaSb).

Аморфные полупроводники, синтезируемые методом закалки в условиях высокого давления (АПВД) [26], являются относительно новым классом некристаллических материалов. В отличие от традиционных аморфных полупроводниковых плёнок, получаемых различными методами напыления, осаждения или ионной имплантации [27, 28], аморфное состояние в этих объектах возникает вследствие релаксации метастабильной фазы высокого давления. Интенсивные исследования, выполненные за последнее десятилетие [26, 29, 30, 31, 32, 33] показали, что данной группе аморфных материалов присущи весьма необычные свойства, в частности, индуцированная аморфизацией сверхпроводимость и целый ряд других аномалий электрофизических характеристик.

В настоящей работе изучались объёмные образцы аморфного антимонида галлия (a-GaSb), технология получения и физические свойства которых к настоящему времени исследованы наиболее подробно [31, 32]. Схема синтеза образцов a-GaSb [31] изображена на рис. 1.3а. Исходный образец GaSb давлением переводится через линию фазового перехода GaSbI - GaSbII и фиксируется при  $p_{syn}$ . После выдержки при  $T_{syn}$  (точка А) образец закаливается к комнатной температуре (точка В), а затем давление снимается. При переходе образца из металлической фазы высокого давления (GaSbII) со структурой  $\beta$ -Sn и координационным числом  $Z=6$  в тетраэдрическую фазу низкого давления (GaSbI) наблюдается сильное разупорядочение структуры образцов GaSb [31].

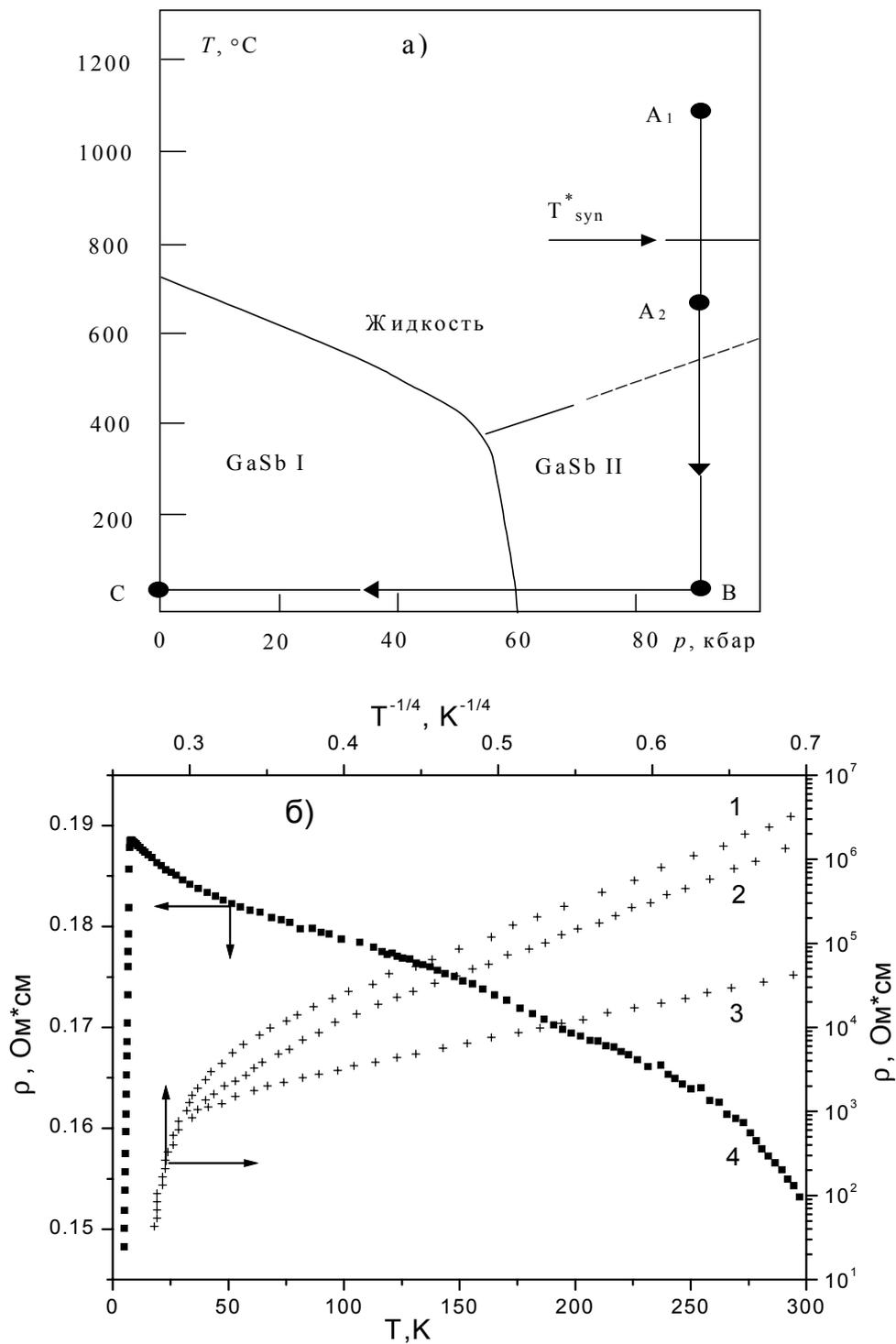


Рис. 1.3. Схема синтеза (а) и температурные зависимости удельного сопротивления для различных температур синтеза  $T_{syn}$  (б) образцов a-GaSb (1- $T_{syn}=350^\circ\text{C}$ , 2- $T_{syn}=450^\circ\text{C}$ , 3- $T_{syn}=670^\circ\text{C}$ , 4- $T_{syn}=1100^\circ\text{C}$ ).

Исследования влияния условий синтеза на электрофизические свойства  $\alpha$ -GaSb [31, 32, 34] показали, что определяющее влияние на характеристики получаемых образцов оказывает температура синтеза под давлением, причём изменение  $T_{syn}$  индуцирует у  $\alpha$ -GaSb переход металл-изолятор (ПМИ). При  $T_{syn} > 800$  °C образцы имеют квазиметаллический тип проводимости (рис. 1.3б, кривая 4); кроме того, структура образцов оказывается существенно неоднородной - согласно данным рентгеноструктурного анализа [31], образец содержит небольшую примесь кристаллической фазы, а также области локального нарушения стехиометрии с характерным размером  $\sim 200$  Å, отвечающие за возникновение метастабильной сверхпроводимости [31, 32, 35].

На диэлектрической стороне перехода ( $100 < T_{syn} < 800$  °C) образец представляет собой практически однородную аморфную сетку  $\alpha$ -GaSb. При понижении температуры (рис. 1.3б, кривые 1-3) вначале наблюдается полупроводниковый тип проводимости  $\sigma \sim \exp(-E_a/k_B T)$  с энергией активации  $E_a \sim 0,2$  эВ, который при  $T \leq 100$  К переходит в закон Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (1.22). Параметр  $T_0$  в (1.23), определяющий наклон линейных в координатах  $\ln \rho = f(T^{-1/4})$  участков кривой  $\rho(T)$ , уменьшается от  $T_0 \sim 3 \cdot 10^4$  К при  $T_{syn} = 350$  °C до  $T_0 \sim 2,3 \cdot 10^2$  К при  $T_{syn} = 670$  °C. Такой характер температурных зависимостей удельного сопротивления хорошо согласуется с известными представлениями об энергетическом спектре и токопереносе в аморфных материалах [1], согласно которым в запрещённой зоне аморфных полупроводников находится полоса локализованных состояний, по которым при низких температурах осуществляется прыжковая проводимость. При этом изменению  $T_0$

соответствует изменение параметров локализованных состояний при приближении  $T_{syn}$  к точке ПМИ.

Как уже отмечалось в §1.1.4 выше, одновременное измерение температурных зависимостей проводимости и магнитосопротивления позволяет с помощью формул (1.22)-(1.24) независимо найти радиус локализации и плотность состояний в окрестности уровня Ферми. Реализация данной процедуры применительно к a-GaSb позволила авторам [20] определить параметры локализованных состояний  $a \sim 20 \text{ \AA}$  и  $g(E_F) \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$  и их эволюцию в процессе пошагового изотермического отжига. Было установлено, что в исходном образце корреляционная длина аморфной сетки и радиус локализации практически совпадают, а отжиг приводит к значительному росту как  $a$ , так и  $g(E_F)$ , что может быть связано с увеличением концентрации собственных дефектов в процессе релаксации локально напряжённых областей.

Кроме того, в [20] было показано, что хаббардовские корреляции не приводят к существенной перенормировке параметров локализованных состояний. Таким образом, диэлектрические образцы a-GaSb является удобным модельным объектом для изучения моттовской прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При этом а priori можно ожидать, что динамическая проводимость окажется близкой к предсказываемой в теории Поллака-Джебалла. Именно поэтому образцы a-GaSb были выбраны для исследования прыжковой проводимости на переменном токе.

### 1.2.2. Соединения с сильным электрон - электронным взаимодействием $\text{SmB}_6$ и $\text{FeSi}$ .

В некоторых соединениях эффекты межэлектронного взаимодействия оказывают значительное влияние на кинетику и энергетический спектр носителей заряда, что обуславливает целый ряд необычных свойств этих материалов, особенно при низких температурах. В §1.1.1 уже отмечалось, что взаимодействие может приводить не только к частотной дисперсии и перенормировке параметров носителей, но и к возникновению специфических для такого основного состояния многочастичных эффектов.

Типичным примером являются соединения с промежуточной валентностью [36], к которым относится гексаборид самария ( $\text{SmB}_6$ ). Энергия электронов внутренней 4f оболочки атома Sm в этом материале оказывается достаточно близкой к энергии зонных электронов, и в результате гибридизации атомоподобных 4f-состояний и делокализованных d-состояний в энергетическом спектре возникает щель на уровне Ферми. Более того, вследствие быстрых ( $10^{-12} \div 10^{-13}$  с) межконфигурационных флуктуаций среднее значение валентности атома Sm получается нецелым ( $\nu_{\text{Sm}}=2.6$ ) [37].

Несмотря на то, что первое детальное исследование  $\text{SmB}_6$  было выполнено более 30 лет назад [38], до сих пор не существует общепринятой интерпретации низкотемпературных аномалий физических параметров  $\text{SmB}_6$ . Исследования этого соединения затрудняются зависимостью характеристик образца от способа подготовки поверхности [39] и от его предыстории [40]. Принято считать, что  $\text{SmB}_6$  относится к классу узкозонных полупроводников, причём величина щели в спектре элементарных возбуждений, найденная различными экспериментальными методами, варьируется от 3÷5 мэВ до

10÷20 мэВ [37, 41]. Температурная зависимость статической проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  у  $\text{SmB}_6$  ниже 70К носит активационный характер, однако, начиная с  $T \approx 5\text{К}$ , проводимость выходит на насыщение и практически постоянна вплоть до очень низких температур  $T \approx 50\text{ мК}$  [42]. Измерения низкотемпературной динамической проводимости  $\sigma_{ac}(\omega)$  в субмиллиметровом диапазоне [43] показали, что микроволновая проводимость превосходит  $\sigma_{dc}$  почти на два порядка, что позволяет сделать вывод о наличии значительной дисперсии  $\sigma_{ac}(\omega)$  в диапазоне радиочастот.

Поведение транспортных характеристик другого узкозонного полупроводника, моносилицида железа ( $\text{FeSi}$ ), исследованного в настоящей работе, во многом напоминает  $\text{SmB}_6$ : близкая к активационной ( $E_a \approx 60\text{ мэВ}$ ) температурная зависимость проводимости на постоянном токе  $\sigma_{dc}(T)$  насыщается при  $T \leq 7\text{К}$  [44], что сопровождается сильной микроволновой дисперсией  $\sigma_{ac}(\omega)$  при гелиевых температурах [45]. Формальная аналогия ряда характеристик  $\text{FeSi}$  и других представителей семейства Кондо-изоляторов позволила авторам [44, 46] сделать предположение, что в этом соединении также может возникать гибридная щель при перекрытии 3d и s / p зон.

Однако, в отличие от  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{FeSi}$  обладает необычными магнитными свойствами: например, магнитная восприимчивость  $\text{FeSi}$  при повышении температуры от 100К до 500К монотонно возрастает, а при  $T > 500\text{К}$  подчиняется закону Кюри-Вейсса [44, 46]. Кроме того, в работе [44] наблюдалось аномальное поведение холловского сопротивления при низких температурах, хотя данные по нейтронному рассеянию [47, 48], эффекту Мессбауэра и сдвигу Найта [49] показали отсутствие магнитного упорядочения в области температур вплоть до 0.04 К.

Таким образом, можно заключить, что изучение транспортных характеристик при низких температурах, в том числе динамической проводимости, может дать необходимую информацию о характере электрон - электронного взаимодействия, механизме межконфигурационных флуктуаций и особенностях коррелированных состояний в этих необычных материалах.

### 1.2.3. Низкоразмерные магнитные системы $\text{CuGeO}_3$ и $\alpha\text{'-NaV}_2\text{O}_5$ .

Соединения, содержащие квазиодномерные цепочки спинов с антиферромагнитным взаимодействием, демонстрируют целый ряд примечательных свойств, среди которых прежде всего следует упомянуть т.наз. спин-Пайерлсовский (SP) переход. Согласно существующим теоретическим представлениям [50], взаимодействие магнитных моментов с трёхмерной фононной подсистемой может вызвать при понижении температуры нестабильность решётки с последующим удвоением её периода (димеризацией), что приводит к возникновению щели в спектре магнитных возбуждений.

Несмотря на то, что впервые SP-переход был обнаружен почти 30 лет назад в сложных металлоорганических комплексах, особенности работы с этими веществами затрудняли их подробное изучение, поэтому открытие в 1993г. первого неорганического спин-Пайерлсовского соединения  $\text{CuGeO}_3$  [5] привлекло к этой проблеме значительное внимание. В частности, были подробно изучено специфическое для SP-соединений температурное поведение намагниченности [5] и определена магнитная фазовая диаграмма  $\text{CuGeO}_3$  [51, 52]. Рентгеноструктурные исследования и эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов [53, 54] позволили установить возникновение модуляции решётки с вектором  $\mathbf{k}_{sp}=(1/2,0,1/2)$  ниже температуры SP-перехода  $T_c\approx 14\text{K}$ .

Отметим, что большая часть работ посвящена изучению магнитных свойств  $\text{CuGeO}_3$ , в то время как диэлектрический отклик в этом соединении исследован значительно менее подробно [55].

Выполненные сравнительно недавно измерения магнитной восприимчивости и ЭПР в другом низкоразмерном металлооксидном соединении,  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , позволили авторам [56, 57] предположить, что при температуре  $T=T_c \sim 35$  К в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  имеет место SP-переход. Измерения температурных зависимостей теплоёмкости  $c(T)$  [58, 59], скорости распространения ультразвука  $V(T)$  [60], коэффициента температурного расширения  $\alpha(T)$  [59], магнитных потерь  $\chi''(T)$  в микроволновом диапазоне [57] и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  в диапазоне частот 0.1÷100 кГц [61] показали наличие  $\lambda$ -аномалий при  $T \sim 35$  К, характерных для фазового перехода второго рода.

Однако целый ряд экспериментов продемонстрировал значительные отклонения от спин-Пайерлсовского поведения (см., например, [58]). Более того, детальные структурные исследования [62] показали, что все атомы ванадия эквивалентны выше температуры перехода и имеют средний заряд +4.5. Поэтому было поставлено под сомнение наличие цепочек спинов  $S=1/2$ , отвечающих ионам  $\text{V}^{4+}$  и существенно необходимых для возникновения спин-Пайерлсовской неустойчивости [63], и, в результате, предложенная в [56, 57] интерпретация низкотемпературного магнитного перехода оказалась под вопросом. В [64] была предложена модель, согласно которой  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  следует считать не чистым спин-Пайерлсовским материалом, а "спиновой лестницей" с заполнением  $1/4$ , в которой цепочки спинов  $S=1/2$  могут возникать в

результате локализации электронов в узлах и на "перекладинах" спиновой лестницы.

В любом случае магнитная аномалия, наблюдаемая в системе типа спиновой лестницы при  $T=T_c$ , позволяет предположить, что наряду со спиновым упорядочением, значительную роль может играть процесс зарядового упорядочения, поэтому изучение диэлектрических свойств  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  представляется существенным для понимания природы перехода у  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

#### 1.2.4. Карбины, синтезированные закалкой под давлением.

Исследования углеродных материалов представляют собой большую самостоятельную область физики конденсированного состояния. Интенсивно изучаются не только различные полиморфные модификации углерода [65], относящиеся к двум основным аллотропным формам - алмазу и графиту, но и многочисленные неупорядоченные фазы, структура которых в разной степени приближается к структуре графита, а также сферические (фуллерены) и линейные атомные кластеры на основе углерода [66], которые иногда выделяют в самостоятельные аллотропные формы. В настоящей работе мы рассмотрим физические свойства весьма необычной и сравнительно мало исследованной аллотропной модификации углерода - карбина [67], по существу объединяющей целую группу кристаллических и аморфных структур, обладающих линейным (цепочечным) строением.

Наиболее удобная и корректная система классификации углеродных материалов основывается на разделении их по типам химической связи, т.е. по типам гибридизации валентных орбиталей [68]. Хорошо известно, что углерод может существовать в трёх валентных состояниях, соответствующих  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и

*sp*-гибридизации атомных орбиталей. Таким образом, в рамках предложенной в [68] классификации, алмазу соответствует преимущественно трёхмерная ориентация валентных связей ( $sp^3$ ), графиту - двумерная (плоскости  $sp^2$ -связей), а карбину - одномерная (цепочки *sp*-связей), причём существуют две модификации карбина, различающиеся типом связи в углеродных цепочках: полииновая ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ ) и кумуленовая ( $=C=C=C=C=$ ).

Отметим, что в отличие от других аллотропных модификаций, для которых возможен синтез совершенных монокристаллов, в цепочки карбинов изначально «вмонтирован» беспорядок, обусловленный, по-видимому, неустойчивостью больших линейных кластеров углерода [69]. Хотя общепринятая модель структуры карбина до сих пор отсутствует, принято считать, что в карбинах линейные *sp*-участки полимерной молекулы углерода чередуются с атомами углерода, находящимися в  $sp^2$  состоянии [68, 69]. Появление  $sp^2$ -центров приводит к излому цепочек, а свободная связь в месте излома может быть использована для присоединения примесных атомов или образования межцепочечных связей (в отсутствие  $sp^2$ -дефектов углеродные цепочки связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами). При этом углеродные цепочки в образце могут образовывать сложную глобулярную структуру. Следует особо отметить, что синтезируемые образцы карбинов находятся в "рентгеноаморфном" состоянии, что существенно осложняет расшифровку их структуры с помощью традиционных методов.

Использование метода термобарической закалки позволяет в условиях синтеза под давлением варьировать относительное содержание атомов в гибридных  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и *sp*-состояниях, что открывает принципиально новые возможности исследования карбинов [70, 71]. Так, в работе [71] было

обнаружено, что изменение температуры синтеза под давлением  $P \sim 70$  кбар от  $600^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  индуцирует изменение удельного сопротивления образцов при  $T=100\text{ K}$  в  $10^7$  раз (от  $10^6$  до  $10^{-1}$  Ом·см). Интересно, что при низких температурах  $T < 100\text{ K}$  проводимость карбина имеет прыжковый характер (1.22), причём показатель степени  $n$  в формуле (1.22) возрастает при уменьшении температуры синтеза от значений  $n=1/4$ , соответствующих закону Мотта в трёхмерном случае, до значения  $\infty$ , характерного для двумерной прыжковой проводимости.

Подчеркнём, что несмотря на продолжительную историю изучения данного класса материалов, систематические исследования их транспортных характеристик фактически отсутствуют. Поскольку характер прыжковой проводимости чрезвычайно чувствителен к топологии и структуре сетки сопротивлений Миллера-Абрахамса, детальное исследование влияния условий синтеза образцов карбина, получаемых методом закалки в условиях высокого давления, на их транспортные характеристики, и в первую очередь, изучение прыжковой проводимости карбинов на постоянном и переменном токе при низких температурах, могут дать новую интересную информацию о взаимосвязи структуры и механизмов токопереноса в этом необычном материале.

## **2. Методика эксперимента.**

### **2.1. Измерения импеданса в диапазоне 1-1000 МГц.**

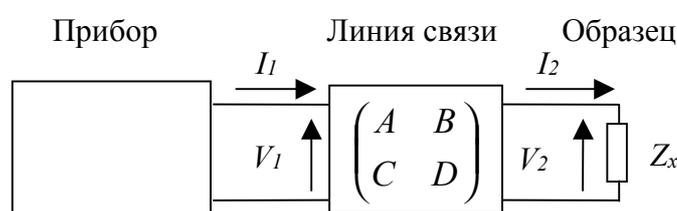
#### **2.1.1. Учёт влияния линии связи.**

Измерения в диапазоне радиочастот (1 МГц÷1000 МГц) традиционно считаются методически сложными, а немногие существующие методы измерений импеданса [72, 73] основаны на использовании резонаторной техники. Главная методическая проблема связана с тем, что в этом частотном диапазоне перестаёт выполняться условие квазистационарности, поскольку длина волны измерительного сигнала становится соизмеримой с геометрическими размерами экспериментальной установки, элементы которой, и в первую очередь провода, соединяющие измерительные приборы с образцом (линию связи), уже нельзя считать электрической цепью с сосредоточенными параметрами. В то же время, использование методов волноводной техники в данном диапазоне частот также не представляется возможным из-за малого размера образцов и ограничений, накладываемых конструкцией криогенного оборудования и магнитных систем.

В настоящее время фирмой "Hewlett-Packard" выпускаются высокоточные, полностью автоматизированные, высокопроизводительные измерительные приборы, такие как HP4191A и HP4194A, позволяющие проводить измерения импеданса в широком частотном диапазоне, перекрывающем несколько порядков. К сожалению, указанные приборы предназначены, в основном, для изучения свойств радиокомпонентов и слабо приспособлены к исследованию материалов и измерениям в широком диапазоне

температуры и магнитного поля. Именно для проведения таких исследований приходится использовать достаточно длинные линии связи, и, следовательно, становится чрезвычайно важным учёт их влияния на процесс измерения импеданса.

Проанализируем эту ситуацию теоретически, используя для описания нашей системы теорию четырёхполюсников [74]. Рассмотрим следующую схему:



В случае линейного пассивного (неавтономного) четырёхполюсника уравнение связи выражается через комплексную матрицу передачи следующим образом:

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ I_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_2 \\ I_2 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Если  $Z_x$  - импеданс образца, то с учётом соотношения  $Z_x = V_2/I_2$  прибор будет показывать значение

$$Z = \frac{V_1}{I_1} = \frac{AV_2 + BI_2}{CV_2 + DI_2} = \frac{AZ_x + B}{CZ_x + D} \quad (2.2)$$

Обозначая волновое сопротивление прибора  $Z_i$ , введём коэффициент отражения

$$\Gamma = \frac{Z - Z_i}{Z + Z_i}. \quad (2.3)$$

Определим также импедансы холостого хода  $Z_0 = Z(Z_x = \infty) = A/C$  и короткого замыкания  $Z_S = Z(Z_x = 0) = B/D$ . Если четырёхполюсник является обратимым и симметричным (мы следуем терминологии, принятой в [74]), то для него  $A=D$  и после несложных преобразований находим:

$$Z_x = \frac{Z_s - Z}{Z/Z_0 - 1}. \quad (2.4)$$

Формула (2.4) является основой для широко применяемого в промышленных приборах алгоритма "Open-Short" (OS) компенсации [75], когда для устранения вклада линии связи перед началом измерений проводится калибровка, заключающаяся в измерении импедансов  $Z_0$  и  $Z_s$ .

При проведении широкодиапазонных измерений необходимо учитывать тот факт, что  $Z_0$  и  $Z_s$ , вообще говоря, являются сложными функциями частоты. В этом случае, как правило, создаётся калибровочная таблица путём измерений  $Z_0$  и  $Z_s$  для дискретного набора частот, а в промежутках используется интерполяция. Если четырёхполюсник является обратимым, но несимметричным, то для учёта влияния линии требуется знать уже не два, а три параметра [74, 75], и процедура калибровки несколько усложняется: обычно используют измерение высокостабильного прецизионного резистора с очень небольшой реактивной составляющей импеданса, сопротивление которого выбирается равным волновому сопротивлению прибора.

Рассмотрим ещё один практически важный случай. Коэффициент отражения  $\Gamma_x$  для рассмотренного выше обратимого симметричного четырёхполюсника можно вычислить с помощью формул (2.2), (2.3):

$$\Gamma_x = \frac{Z_x - Z_i}{Z_x + Z_i} = \frac{Z(A + CZ_i) - Z_i(A + B/Z_i)}{Z(A - CZ_i) + Z_i(A - B/Z_i)}. \quad (2.5)$$

Видно, что если выполняется условие

$$B/C = Z_0 Z_s = Z_i^2, \quad (2.6)$$

то формула (2.5) приводится к виду

$$\Gamma_x = \frac{X + Y}{X - Y} \Gamma, \quad \text{где } \Gamma = \frac{Z - Z_i}{Z + Z_i}, \quad X = A = D, \quad CZ_i = \frac{B}{Z_i} = Y.$$

Таким образом, оказывается возможным учесть влияние линии связи при помощи одного комплексного параметра - эффективного коэффициента отражения линии  $\Gamma_0(\omega)$ :

$$\Gamma_X = \Gamma_0(\omega) \Gamma \quad (2.7)$$

Соотношение (2.7) лежит в основе алгоритма  $\Gamma$ -компенсации, который, как мы увидим далее, может быть эффективно использован в том случае, когда в качестве линии связи используется коаксиальный кабель.

Известно [74, 75], что для коаксиальной линии матрица передачи принимает вид:

$$A = \begin{pmatrix} ch \gamma l & Z_i sh \gamma l \\ \frac{sh \gamma l}{Z_i} & ch \gamma l \end{pmatrix}, \text{ где} \quad (2.8a)$$

$$\gamma = \sqrt{(R + i\omega L)(G + i\omega C)} - \quad (2.8б)$$

постоянная распространения, а

$$Z_i = \sqrt{\frac{R + i\omega L}{G + i\omega C}} - \quad (2.8в)$$

волновое сопротивление. В формулах (2.8a)-(2.8в)  $l$  - длина кабеля,  $\omega$  - круговая частота, а  $R, L, G, C$  - погонные сопротивление, индуктивность, проводимость (обусловленная, в основном, потерями в диэлектрике на высоких частотах) и ёмкость кабеля соответственно. Если  $Z_i$  равняется волновому сопротивлению прибора, то условие (2.6) выполнено, и можно записать:

$$\Gamma_X = \Gamma e^{-2\gamma l} \quad (2.9)$$

Следовательно, для компенсации вклада коаксиального кабеля можно использовать простое соотношение (2.7) с  $\Gamma_0 = \exp(-2\gamma l)$ . Однако в реальной ситуации и коэффициент передачи, и волновое сопротивление для

распространённых в лабораторной практике типов кабелей являются достаточно сложными функциями частоты, поскольку из-за наличия дисперсии в диэлектрике и скин - эффекта величины  $R, G, L, C$ , в свою очередь, зависят от частоты сигнала. Кроме того, при низкотемпературных измерениях вдоль соединительной линии возникает градиент температуры, индуцирующий неоднородность её параметров. В результате нарушается условие обратимости эквивалентного четырёхполюсника и резко усложняется теоретический анализ.

Таким образом, при измерениях импеданса в диапазоне радиочастот необходимо самым тщательным образом учитывать вклад от линии связи. Соединительный кабель должен быть максимально коротким и иметь в требуемом диапазоне частот незначительные потери (желательно использовать воздушные линии), а перед измерениями требуется проведение калибровки.

### 2.1.2. Измеритель импеданса на основе рефлектометра HP4191A.

Существует целый ряд методов измерения импеданса, каждому из которых присущи свои достоинства, а также ограничения и недостатки. При выборе подходящего метода приходится учитывать такие факторы, как диапазон частот, порядок измеряемых значений импеданса, точность измерений и производительность. Кратко рассмотрим основные характеристики наиболее употребительных схем.

1. *I-V метод*, в котором измеряются ток и падение напряжения на образце, наиболее прост в реализации, но достаточно редко используется в практике частотных измерений, так как для него характерны невысокая точность и ограниченный частотный диапазон. Основная область применения этого метода - измерения на постоянном токе.

2. **Мостовая схема.** Это наиболее распространённый метод измерения импеданса, которому свойственны высокая точность измерений при относительной простоте реализации. К недостаткам относятся невысокая предельная частота (наиболее распространены мостовые схемы в диапазоне частот до 10 МГц) и необходимость балансировки моста. Для повышения производительности измерений обычно используют "автобалансирующиеся" мосты, не нуждающиеся в подстройке за счёт применения специальной схемотехники.

3. **Резонансные методы** применяются, главным образом, для измерения добротности, так как им присущи такие недостатки, как невысокая точность измерений, ограничения по диапазону измеряемых величин, необходимость в настройке и сложная процедура анализа резонансных кривых.

4. **Рефлектометрия** (измерение коэффициента отражения). Этому методу свойственна средняя точность измерений, которая, однако, сильно зависит от соотношения измеряемого импеданса и некоторого характеристического импеданса (волнового сопротивления, см. §2.1.1), что обуславливает специфические для данного метода ограничения по диапазону измеряемых значений импеданса. В то же время, у этого метода есть одно очень важное преимущество: с его помощью можно проводить измерения в широком диапазоне частот, ограниченном скорее снизу, чем сверху. Поэтому в анализаторе импеданса HP4191A фирмы Hewlett-Packard, на основе которого в настоящей работе была создана установка для измерений импеданса в диапазоне частот 1÷1000 МГц, применяется именно этот метод.

Упрощённая схема измерений [76], использованная в рефлектометре HP4191A, изображена на рис. 2.1. Сигнал заданной частоты с синтезатора 1

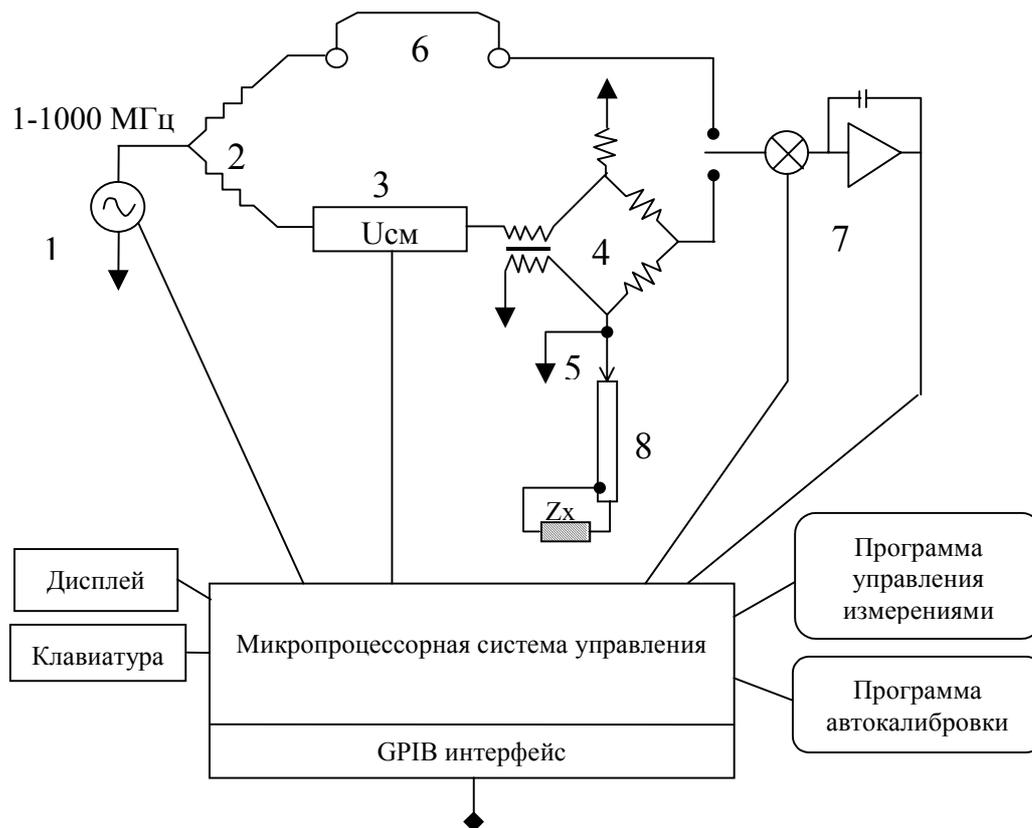


Рис. 2.1. Блок-схема анализатора импеданса HP4191A. 1-синтезатор частоты, 2-делитель, 3-устройство подачи напряжения смещения, 4-направленный мост, 5-входной порт, 6-компенсатор электрической длины, 7-фазочувствительный детектор и АЦП, 8-линия связи.

разделяется на тестовый и опорный каналы при помощи делителя 2. Тестовый сигнал через устройство подачи напряжения смещения 3 поступает на направленный мост 4, к которому через входной порт 5 и линию связи 8 подключается измеряемый образец, характеризующийся импедансом  $Z_x$ . Отражённый от образца тестовый сигнал с моста и опорный сигнал поступают на фазочувствительный детектор 7, который вырабатывает напряжения, пропорциональные действительной и мнимой частям коэффициента отражения. Эти напряжения оцифровываются при помощи АЦП и пересчитываются в импеданс, который отображается на дисплее прибора, а также может быть считан через интерфейс GPIB.

Необходимо отметить ряд особенностей, возникающих при измерении образцов, подключаемых к входному порту прибора 5 через линию связи 8, в качестве которой нами был использован отрезок полужёсткого коаксиального кабеля с волновым сопротивлением 50 Ом и затуханием  $\leq 2$  дБ/м в рабочем диапазоне частот. Как следует из §2.1.1, для корректного измерения импеданса необходимо компенсировать вклад линии связи. Для этого нами было использовано несколько способов.

Во-первых, необходимо устранить паразитный фазовый сдвиг сигнала на линии связи 8, достигающий на верхней границе диапазона нескольких тысяч градусов (см. рис. 2.2, кривая 1 и формулу (2.9)). Сделать это чисто программным способом, используя формулы (2.4) или (2.7) хотя и возможно в теории, но неосуществимо на практике из-за шумов и конечной величины разрядности АЦП. Поэтому конструкцией прибора предусмотрено подключение в опорный канал специального кабеля 6 - компенсатора электрической длины

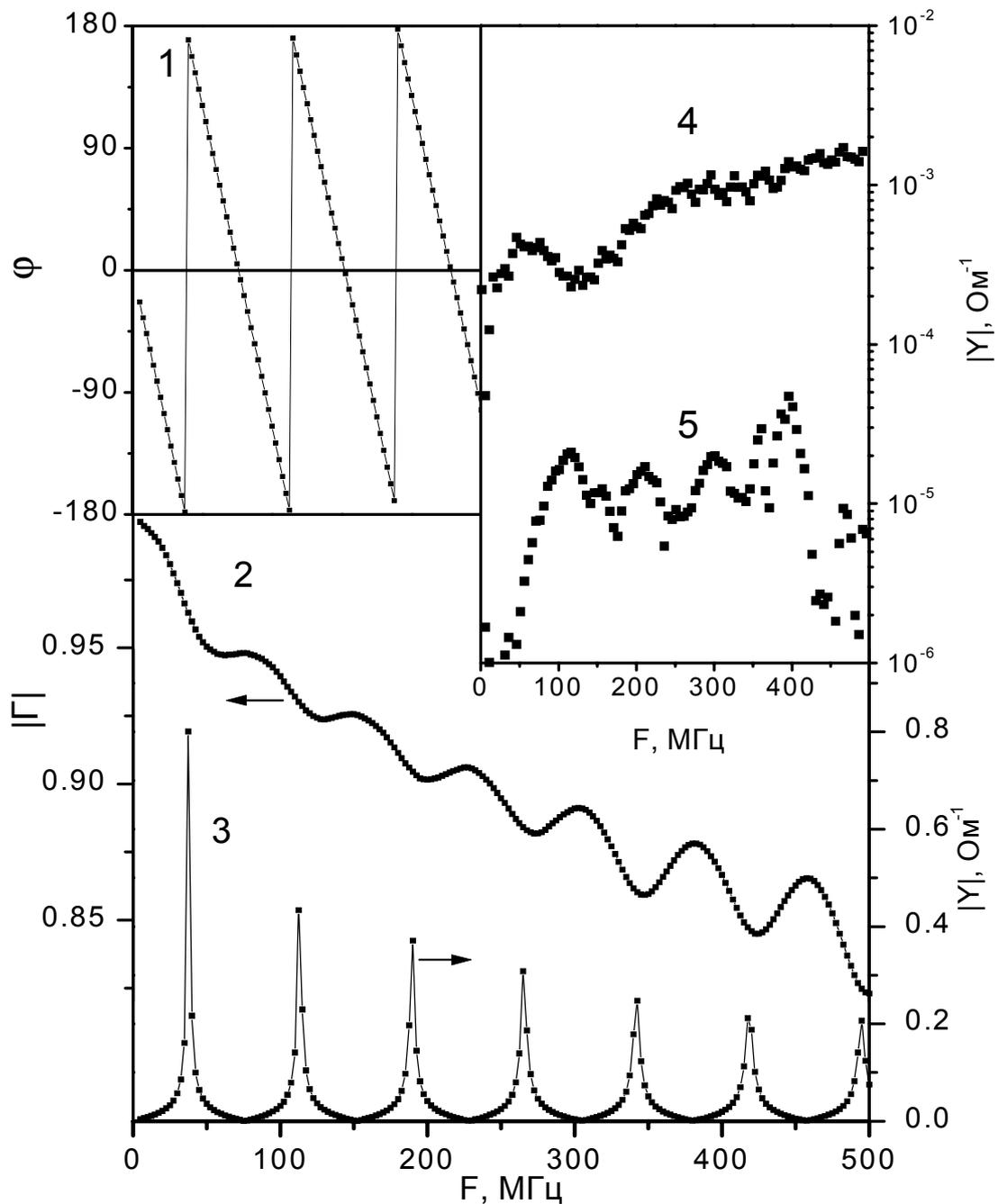


Рис. 2.2. Частотные зависимости параметров разомкнутой линии: фазы и модуля коэффициента отражения (кривые 1 и 2), а также модуля комплексной проводимости в отсутствие компенсации (кривая 3) и при наличии аппаратной и программной компенсации (кривые 4 и 5 соответственно).

линии. Подбирая длину компенсатора примерно равной удвоенной длине линии, удаётся уменьшить набег фазы до рекомендуемого в [76] значения  $|\Delta\varphi_{\max}| < 30^\circ$ .

Как следует из формул (2.8), волновое сопротивление и постоянная распространения кабеля сильно зависят от частоты, что приводит к сложной осциллирующей частотной зависимости модуля коэффициента отражения линии (кривая 2 на рис. 2.2). Особенно ярко этот эффект проявляется в частотной зависимости модуля комплексной проводимости разомкнутой линии (кривая 3 на рис. 2.2). Видно, что проводимость чрезвычайно сильно зависит от частоты, изменяясь в очень широких пределах - от  $\approx 1 \text{ Ом}^{-1}$  практически до нуля; причём, как будет показано ниже, сходный характер частотной зависимости сохраняется в широком интервале значений импеданса нагрузки.

К этим проблемам следует добавить паразитные отражения от разъёмов и неконтролируемых неоднородностей линий. Поэтому для повышения точности измерений, наряду с аппаратной компенсацией  $\beta$ , применялась также программная, заключающаяся в автоматической коррекции измеряемого значения при помощи калибровочных процедур, подробно описанных в §2.1.1. В результате, как следует из данных тестовых измерений (кривые 4,5 на вставке на рис. 2.2), удаётся почти на два порядка повысить чувствительность установки.

Таким образом, описанные меры позволяют достаточно надёжно измерять импеданс образцов в широком температурном диапазоне (1.7÷300 К) и в магнитном поле до 7 Т, хотя точность измерений оказывается несколько хуже, чем при отсутствии линии. Более подробно анализ погрешностей измерений импеданса будет приведен в §2.4.

### 2.1.3. Оборудование для низкотемпературных измерений.

При разработке оборудования для низкотемпературных измерений импеданса на радиочастотах необходимо учитывать целый комплекс требований, зачастую противоречащих друг другу. Например, для повышения точности измерений импеданса крайне желательно сделать как можно меньше длину линии связи, соединяющей измерительный прибор и образец. Короткая линия связи с низкими потерями должна иметь значительный диаметр проводников при малой длине; в то же время, она должна иметь низкую теплопроводность, иначе не удаётся охладить образец до требуемой температуры. Кроме того, необходимо обеспечить конструктивную совместимость с имеющимся в лаборатории криогенным оборудованием и магнитными системами. С этой целью, для проведения измерений при низких температурах ( $1.7 \div 300$  К) автором совместно с М.С. Карасёвым и Б.П. Шурухиным был спроектирован и изготовлен специальный криостат прокачного типа, схематично изображённый на рис. 2.3.

Вакуумный объём 1 откачивался форвакуумным насосом до давлений порядка  $3 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст., дальнейшая откачка проводилась адсорбционным угольным насосом 2. Для уменьшения теплоподвода от стенок использовался экран 3. Жидкий гелий из транспортного дьюара 4 прокачивался вакуумным насосом в гелиевый объём 5 через дроссель 6, что позволило получать температуры ниже точки кипения гелия при атмосферном давлении (4.2 К). Гелиевый объём был изолирован от вакуумного объёма с помощью холодного индиевого уплотнения 7. Два других уплотнения 8 вакуумного объёма находятся при температурах, близких к комнатной, и поэтому их прокладки

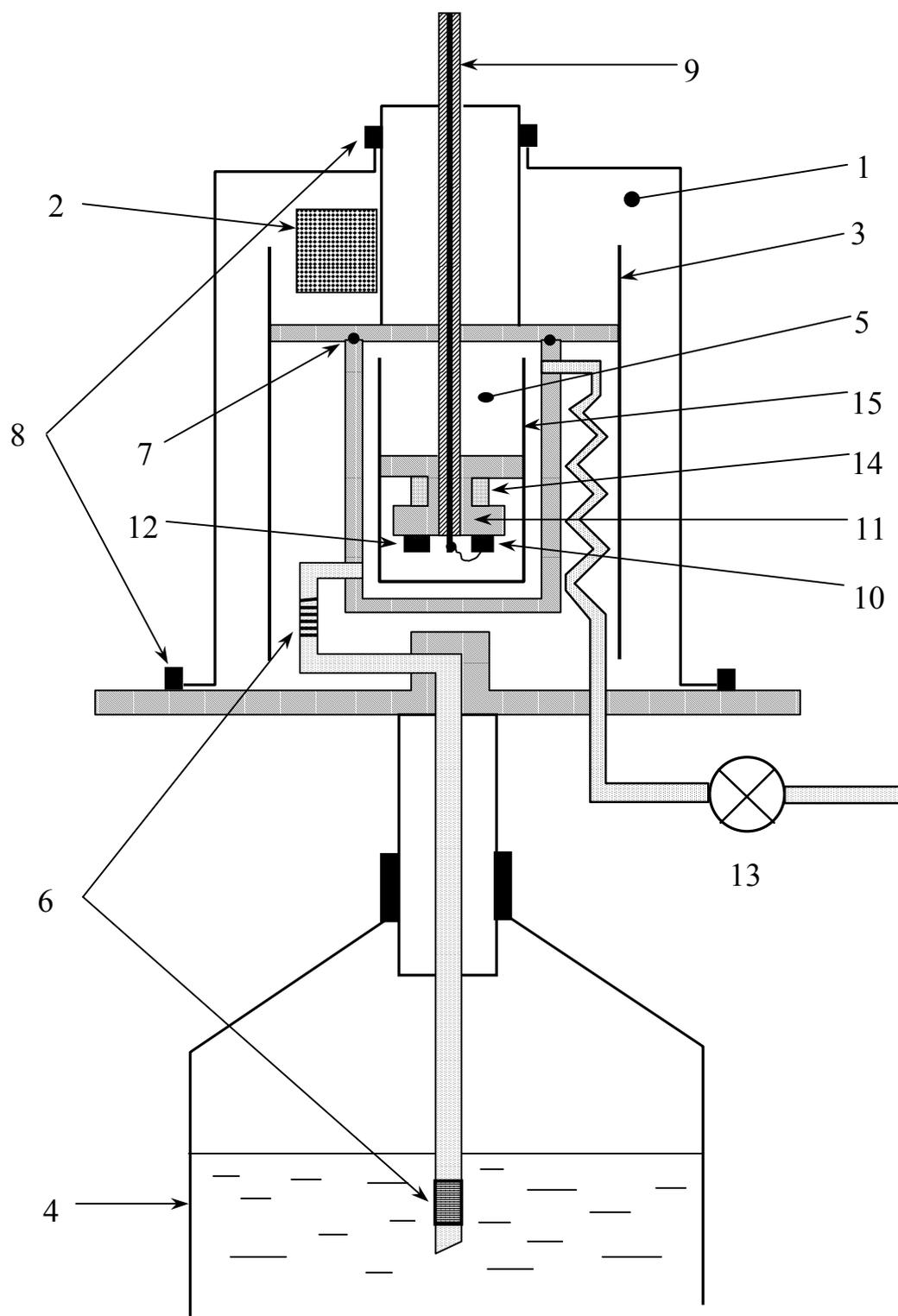


Рис. 2.3. Устройство прокачного криостата для измерений импеданса (см. текст).

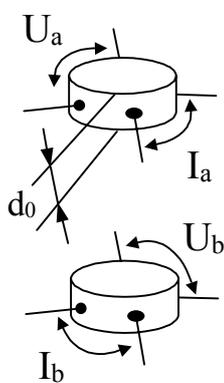
были изготовлены из вакуумной резины. Отметим, что в данной конструкции отпадает необходимость в откачке линии 9 до высокого вакуума, что существенно снижает требования к кабелю. Образец 10 монтируется на медном столике 11 в непосредственной близости от центрального проводника коаксиального кабеля 9. Там же располагается термометр 12, в качестве которого использовался угольный резистор типа ТВО, что обеспечивает хороший тепловой контакт и высокую точность измерения температуры. Для плавной перестройки и стабилизации температуры, наряду с вентилем 13 регулировки скорости откачки гелия, использовался нагреватель 14, подключаемый к температурному контроллеру. Медный стакан 15 предназначен для снижения пульсаций температуры при высокой интенсивности прокачки паров гелия.

Использование в качестве линии связи относительно короткого ( $\approx 1$  м) отрезка полужесткого кабеля и описанной выше конструкции криостата позволили, наряду со стандартными измерениями частотных зависимостей, осуществить прецизионные измерения температурных зависимостей импеданса для различных фиксированных значений частоты в широком частотном диапазоне. Кроме этого, в данной работе проводились измерения импеданса при низких температурах в магнитном поле до 7 Т, создаваемом сверхпроводящим соленоидом. Для этого использовалась вставка, совместимая с криомагнитными системами, подключаемая к измерителю импеданса с помощью гибкого кабеля типа РК50-7. Оборудование, использованное при измерениях электрофизических, гальваномагнитных и других свойств исследованных образцов, более подробно описано в §2.2.

## 2.2. Другие методы характеристики образцов.

В рамках данной работы, наряду с оригинальной методикой измерения импеданса в диапазоне радиочастот, использовался достаточно широкий комплекс методов измерения разнообразных параметров, характеризующих физические свойства исследуемых образцов. К ним относятся температурные и полевые зависимости электропроводности, коэффициент Холла, термоЭДС, а также резонансное микроволновое магнитопоглощение и фотопроводимость. Отметим основные особенности измерения указанных величин применительно к изученным в настоящей работе образцам.

Удельное сопротивление  $\rho(T, H)$  на постоянном токе проводящих материалов, таких, как аморфный полупроводник a-GaSb, соединение с промежуточной валентностью SmB<sub>6</sub> и других образцов, измерялось в широком диапазоне температур (1.7÷300 К) и магнитных полей (0÷7 Т) при помощи



метода Ван-дер-Пау, подробно описанного в [77, 78]. К

преимуществам данного метода относится, прежде всего,

возможность измерения образцов сложной геометрической формы и малых размеров, затрудняющих точные измерения

абсолютной величины  $\rho$  с помощью стандартного

четырёхконтактного метода. Это достигается измерением

токов и напряжений на образце с использованием коммутации токовых и

потенциальных контактов (см. рисунок) и последующим вычислением

абсолютных значений  $\rho$  путём численного решения уравнения

$$\rho = \pi d_0 \frac{R_a + R_b}{2} f, \quad \operatorname{ch} \left( \frac{1}{f} \frac{R_a / R_b - 1}{R_a / R_b + 1} \right) = \exp \left( \frac{1}{f} \right) / 2, \quad (2.10)$$

где  $R_a=U_a/I_a$ ,  $R_b=U_b/I_b$  - сопротивления образца для двух состояний коммутатора, а  $d_0$  - единственный геометрический размер, равный толщине образца. Следует отметить, что измерение сопротивления высокоомных образцов (например, при гелиевых температурах сопротивление образцов a-GaSb достигает  $10^{10}$  Ом) с помощью выпускаемых промышленностью цифровых приборов, таких как Ц300/Ц31, оказывается практически невозможным из-за ограничений по входному сопротивлению. Для решения этой проблемы автором совместно с Д.Г. Лунцем и Н.А. Самариним был изготовлен многофункциональный автоматизированный коммутатор с матрицей ключей 4x4 на реле РЭС65 и операционных усилителях типа ОРА111 фирмы Burrbrown (США), позволяющий за счёт применения специальных схемотехнических приёмов надёжно измерять сопротивления до 10 ГОм.

При измерениях коэффициента Холла наряду со стандартными методами, описанными в [78, 79], было использовано оригинальное устройство, разработанное в Лаборатории низких температур ИОФРАН. Устройство, управляемое при помощи компьютера, с помощью шагового двигателя позволяло вращать образец, размещённый в полости сверхпроводящего соленоида вокруг оси, перпендикулярной к направлению магнитного поля. В такой геометрии эксперимента нормальная к поверхности образца компонента поля и э.д.с. Холла изменяются по гармоническому закону, и, следовательно, коэффициент Холла можно вычислить по амплитуде изменения сигнала. Для уменьшения паразитных вкладов от термоЭДС проводов и наводок от магнитных систем была использована коммутация направления тока измеряемых сигналов.

Измерения резонансного магнитопоглощения микроволнового излучения в диапазоне частот  $37\div 120$  ГГц, а также измерения фотопроводимости были выполнены на оборудовании и по методике, подробно описанной в работе [80]. Измерения термоЭДС были выполнены совместно с М.В. Кондриным по оригинальной методике, изложенной в [81].

Охлаждение образцов до гелиевых температур осуществлялось при помощи набора криостатов различных конструкций, описанных в [79, 80]. Измерения температурных зависимостей в диапазоне температур  $4.2 < T < 300$  К проводились путём постепенного охлаждения помещённого на вставку держателя с образцом в парах гелия, а для достижения температур ниже 4.2 К использовалась откачка паров гелия из внутреннего объёма криостата. В тех случаях, когда требовалась стабилизация температуры, теплоподвод к образцу ограничивался при помощи вакуумируемой ампулы или специальных теплоизолирующих насадок, а температура держателя с образцом регулировалась посредством нагревателя, соединяемого с температурным контроллером, и изменением интенсивности откачки хладагента. Для измерений температуры использовались калиброванные по прецизионному термометру угольные резисторы типа ТВО.

Магнитное поле создавалось при помощи сверхпроводящих соленоидов, изготовленных в ИАЭ им. Курчатова. Измерение значений магнитного поля проводилось образцовым датчиком Холла или рассчитывалось по измеряемому значению тока через соленоид с использованием известных калибровочных коэффициентов или таблиц. Для питания сверхпроводящего соленоида постоянным током автором был разработан специальный стабилизированный источник тока, позволяющий плавно изменять и стабилизировать ток соленоида

с точностью не хуже  $10^{-4}$  в интервале  $0 \div 100$  А, и очень небольшими ( $\leq 1$  мА) пульсациями с частотой напряжения сети. Такие высокие требования к источнику питания определяются необходимостью проведения спектроскопических исследований, а также в целом значительно повышают точность измерений в магнитном поле.

### ***2.3. Автоматизированная система регистрации.***

Для решения различных многоплановых экспериментальных задач автором было создано программное обеспечение для комплексной автоматизации эксперимента. Заметим, что хотя число возможных конфигураций измерительных систем для различных методик неопределённо и достаточно велико, при их сборке обычно используются одни и те же универсальные приборы и оборудование, номенклатура которого достаточно стабильна. Следовательно, с учётом современных тенденций в проектировании информационных систем [82], представляется обоснованным широкое использование клиент - серверных технологий и реализация системы в виде совокупности компонентов, взаимодействующих посредством стандартных коммуникационных протоколов и принятых в промышленности форматов хранения и передачи данных. Кроме того, разделение системы на модули, выполняющие определённую функциональную нагрузку, и наличие стандартизованного межмодульного интерфейса позволяют модифицировать отдельные части программного комплекса без риска нарушить работоспособность других частей, что обеспечивает лёгкость и удобство сопровождения и поэтапное наращивание функциональных возможностей.

Для проведения исследований в рамках данной работы, вне зависимости от конкретной методики, была использована одна и та же универсальная система автоматизации эксперимента, упрощённая блок - схема которой изображена на рис. 2.4. В состав измерительной установки включалось требуемое количество цифровых измерительных приборов и другое необходимое оборудование, такое, как коммутаторы, ЦАП, источники тока, генераторы и т.п., соединяемое с персональным компьютером с помощью стандартных интерфейсов RS232 и IEEE488 (GPIB). Каждому физическому устройству соответствует отдельный программный модуль, объединяющий функции драйвера и компонента пользовательского интерфейса, обеспечивая последовательный и "прозрачный" интерфейс как со стороны оператора, так и со стороны других модулей. Специальные модули содержат стандартные алгоритмы расчёта и интерфейсные элементы для наиболее часто измеряемых в ходе эксперимента физических величин, таких, как магнитное поле, температура, частота, проводимость, и т.д. Специфические для каждой методики алгоритмы также реализованы в виде дополнительного модуля, что гарантирует высокую производительность и не накладывает дополнительных функциональных ограничений.

Сформированный клиентским модулем поток данных передаётся универсальной серверной программе, которая служит для накопления и визуализации информации в удобной для экспериментатора форме, а также позволяет проводить обработку и анализ данных, в том числе и непосредственно в ходе эксперимента. В состав системы входит также "электронный лабораторный журнал", автоматически сохраняющий в базе



Рис. 2.4. Блок - схема системы автоматизации эксперимента.

данных информацию об исследуемых образцах, условиях проведения эксперимента, настройках оборудования и других параметрах.

Продолжительный успешный опыт эксплуатации данного программного обеспечения показывает, что использование при проектировании иерархической компонентной модели наиболее адекватно отражает структуру современной многофункциональной системы регистрации, а также существенно упрощает интерфейс пользователя. Автоматизация экспериментальной установки позволила значительно улучшить точность измерений и, как следствие, повысить достоверность полученных результатов.

#### ***2.4. Погрешности измерений.***

Анализ погрешностей измерений комплексной проводимости (или диэлектрической проницаемости) на переменном токе в диапазоне радиочастот оказывается, вообще говоря, достаточно нетривиальной проблемой и сводится к решению двух взаимосвязанных задач: собственно оценке погрешности измерения импеданса и учёту паразитных вкладов от измерительной ячейки и контактов к изучаемому образцу.

Погрешности измерения импеданса определяются, в свою очередь, базовой точностью измерительного прибора и погрешностями, вносимыми линией связи. Основные метрологические характеристики анализатора импеданса HP4191A, использованного в данной работе, приведены в таблице 2.1 [76].

Таблица 2.1. Основные метрологические характеристики анализатора импеданса HP4191A.

Измерительный сигнал	Частота: 1÷1000 МГц, шаг 100 Гц Мощность: -20 dBm ( $R_H=50$ Ом)
Базовая точность (зависит от частоты)	$ \Gamma $ : не хуже $0.007+0.000005 * F$ (МГц)
Диапазоны измеряемых величин (зависят от частоты)	$ Z , R, X$ : 1МОм ÷ 100 кОм $ \Gamma $ : 0.0001 ÷ 1.0000 $\Theta$ : $-180^\circ \div 180^\circ$
Напряжение смещения	$\pm 40$ В, шаг 10 мВ, макс. ток 7.2 мА

Относительная точность измерения, как уже отмечалось в §2.1.2, сильно зависит от величины измеряемого параметра и от частоты (рис. 2.5) и может достигать значений порядка  $10^{-4}$ . Поэтому для достижения максимальной точности измерения желательно использовать такую конфигурацию измерительной ячейки, чтобы в требуемом диапазоне частот и температур модуль импеданса образца оказывался как можно ближе к входному сопротивлению прибора (50 Ом). Благодаря применению описанных в §2.1.1 калибровочных процедур, наличие измерительной линии незначительно (в 2÷3 раза) снижает чувствительность прибора, причём её влияние на частотные зависимости заметно выше, чем на температурные, для которых при использовании программной обработки данных вполне достижима максимальная относительная погрешность порядка 0.01%.

Влияние геометрии измерительной ячейки и качества контактов к образцу зачастую является наиболее трудно поддающимся анализу фактором. Это обусловлено, в первую очередь, малыми размерами исследованных

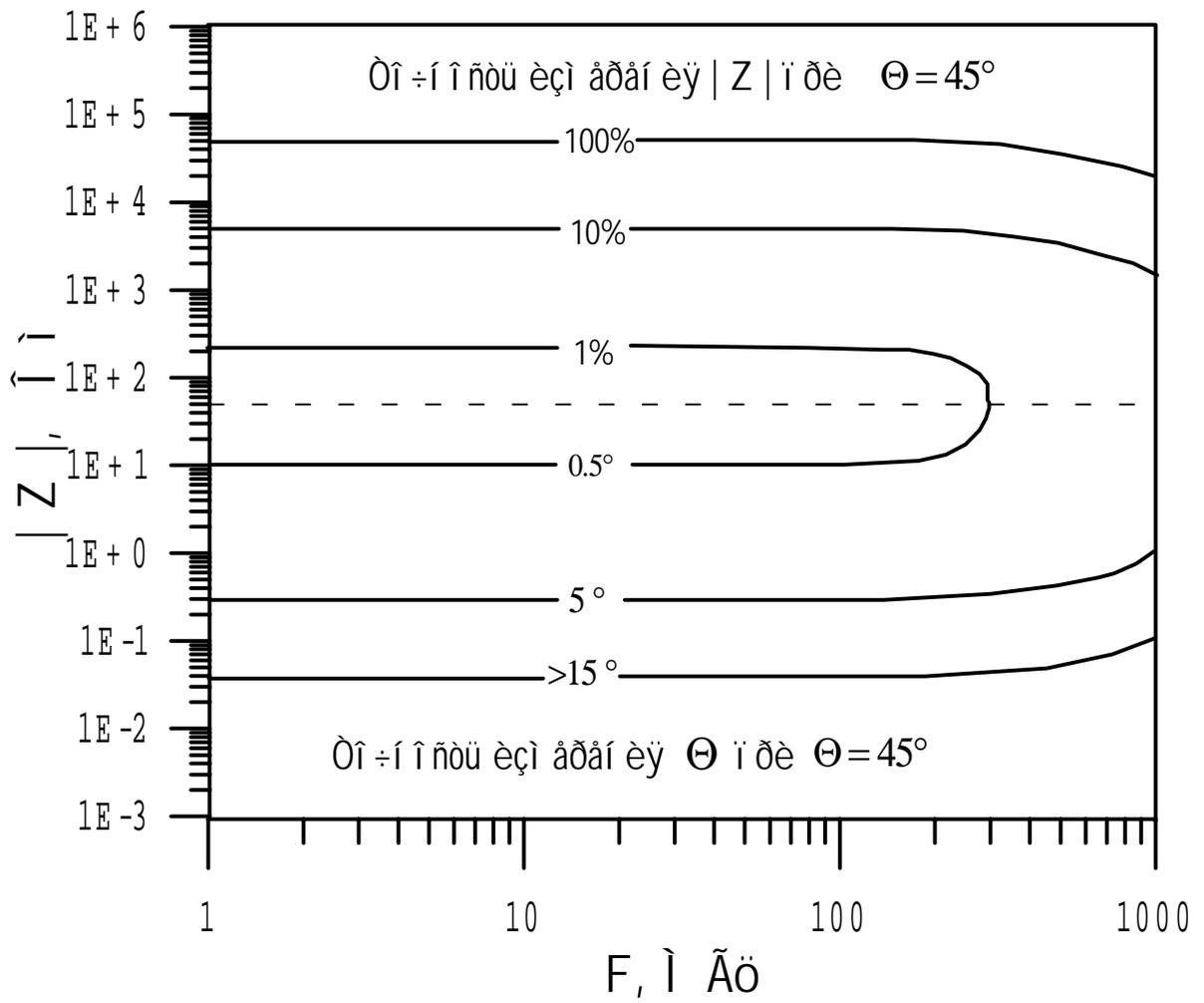


Рис. 2.5. Зависимость точности измерения импеданса от значения  $|Z|$  и частоты.

образцов (обычно порядка 1 мм и менее), и целым рядом других сложностей технологического характера. Дополнительная специфика возникает при измерениях на переменном токе, так как приходится учитывать поправки на паразитные ёмкости и индуктивности коротких (2÷3 мм) проводников, которыми образец подключается к линии, контактные сопротивления (используемая методика не рассчитана на четырёхзондовую схему подключения), краевые эффекты в ячейках конденсаторного типа и т.д. В этом случае для оценки паразитных вкладов выполнялись измерения в нескольких конфигурациях ячейки или использовались тестовые измерения образцов с известными параметрами. Как правило, относительная точность измерения динамической проводимости (и диэлектрической проницаемости) оказывается существенно лучше, чем абсолютная; в силу упомянутых выше обстоятельств, она различается в разных экспериментах и поэтому будет отдельно рассмотрена в каждом конкретном случае при описании соответствующих экспериментальных данных.

Остановимся на погрешностях определения других физических величин. Частота сигнала при измерениях импеданса могла задаваться с очень высокой относительной точностью до  $10^{-7}$  [76], хотя долговременная нестабильность частоты оказывалась несколько хуже, около  $3 \cdot 10^{-6}$ .

Точность измерения температуры определялась чувствительностью использованных датчиков и обычно составляла при комнатной температуре около 0.1 К, а ниже 50 К существенно возрастала до значений примерно  $10^{-3}$  К. Реальная систематическая погрешность определения температуры образца определялась градиентом температуры в измерительной ячейке и не превышала,

по нашим оценкам, 1%. Такую же точность обеспечивал температурный контроллер, использованный для стабилизации температуры.

Ошибки измерения магнитного поля, ввиду малых размеров образцов по сравнению с характерным масштабом неоднородности поля в соленоиде, определялись, в основном, погрешностью в калибровке поля и не превышали 0.1%.

При измерениях гальваномагнитных характеристик образцов на постоянном токе основные погрешности связаны с невысокой точностью определения геометрических размеров образцов и конечным размером контактов. Поэтому абсолютная погрешность измерения электропроводности, магнитосопротивления и коэффициента Холла, как правило, оказывалась в пределах 10%. Относительная погрешность, гораздо более существенная с точки зрения анализа экспериментальных данных, благодаря использованию прецизионных цифровых измерительных приборов, оказывалась существенно меньше и не превышала ( $0.05 \div 0.1\%$ ).

Погрешности определения физических величин, получаемых в результате обработки данных, обсуждаются при описании соответствующих алгоритмов вычислений.

### 3. Прыжковая проводимость на переменном токе в аморфном антимониде галлия.

Прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка неоднократно исследовалась как теоретически, так и в экспериментально (см. §1.1.4). Из формул (1.22)-(1.24), (1.28)-(1.31) следует, что в случае  $g(E_F)=\text{const}$  проводимость на постоянном и переменном токе может быть описана при помощи всего двух параметров: плотности состояний на уровне Ферми  $g(E_F)$  и радиуса локализации волновой функции  $a$ . Следовательно, выполнив измерения температурных, частотных и полевых зависимостей проводимости на одних и тех же образцах, можно осуществить независимую экспериментальную проверку описанных в §1.1.4 существующих теоретических моделей.

Несмотря на то, что предложенная программа выглядит очень простой, она до сих пор не была реализована в полном объеме, что может быть отчасти связано с значительными методическими трудностями при проведении подобных исследований [20]. Более того, оказывается, что попытки такого рода расчетов для тетраэдрических материалов типа а-Ge дают величины плотности состояний, которые могут отличаться более чем на два порядка для статических (формулы (1.22)-(1.24)) и динамических (формулы (1.28), (1.30)) измерений [1, 22, 83]. К тому же, в экспериментах часто наблюдается более слабая температурная зависимость  $\sigma'(\omega, T)$  [24, 22] по сравнению с предсказаниями теории Поллака-Джебалла.

Указанная проблема была сформулирована более чем десятилетие назад [1, 22, 24] и до сих пор, насколько нам известно, не получила удовлетворительного решения. Одной из наиболее вероятных причин

наблюдаемых противоречий, на наш взгляд, может являться нарушение условий применимости парного (дипольного) приближения [2], на котором основан вывод формул (1.28)-(1.34) для динамической проводимости. Поэтому, как уже отмечалось в §1.1.4, представляется целесообразным проведение измерений динамической проводимости на достаточно высоких частотах.

Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование проблемы согласованного описания статических и динамических характеристик, для чего нами изучались температурные зависимости проводимости и магнитосопротивления  $\sigma(T, H)$  и диэлектрические потери  $\sigma(\omega, T)$   $\alpha$ -GaSb в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка моттовского типа.

### **3.1. Определение параметров локализованных состояний методом моттовской спектроскопии.**

Для исследования прыжковой проводимости в настоящей работе использовались образцы  $\alpha$ -GaSb, полученные методом закалки в условиях высокого давления при температуре синтеза  $T_{syn} \approx 700$  °С, обладающие полупроводниковым типом проводимости (см. §1.2.1). Экспериментальные данные по прыжковой проводимости на постоянном токе представлены на рис. 3.1.

Температурная зависимость удельного сопротивления (рис. 3.1а) в интервале температур  $150 \leq T \leq 300$  К демонстрирует активационное поведение с

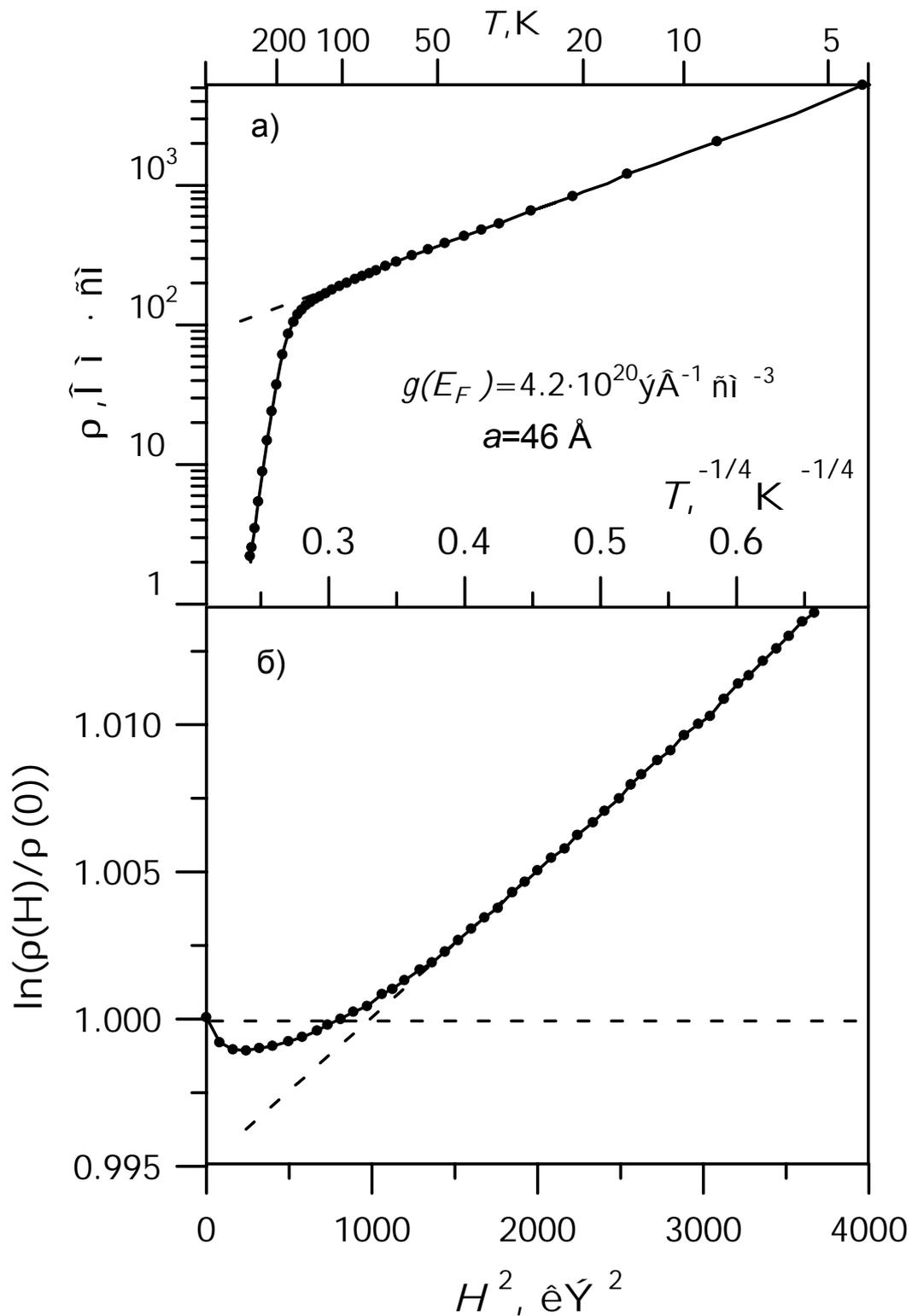


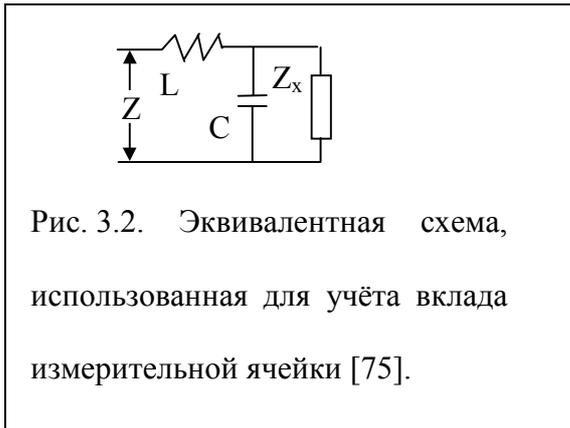
Рис. 3.1. Температурная зависимость удельного сопротивления (а) и полевая зависимость магнитосопротивления (б) при  $T=4.2 \text{ K}$ , использованные для определения параметров локализованных состояний у образца a-GaSb.

$E_a \approx 210$  мэВ, которое при дальнейшем понижении температуры  $T \leq 100$  К переходит в закон Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (1.22) с  $n=1/4$ . При гелиевых температурах полевая зависимость магнитосопротивления (рис. 3.1б) оказывается немонотонной: в слабых полях наблюдается небольшое отрицательное магнитосопротивление, обусловленное квантовыми интерференционными эффектами [20, 84]. В сильных полях зависимость  $\rho(H)$  определяется сжатием волновой функции и положительное магнитосопротивление следует квадратичному закону (1.24).

Такое поведение температурных и полевых зависимостей проводимости находится в полном соответствии с литературными данными [20, 26], а наличие протяжённых линейных участков  $\ln \rho \sim H^2$ ,  $\ln \rho \sim T^{-1/4}$  позволяет использовать для определения параметров локализованных состояний предложенную в [20] процедуру "моттовской спектроскопии" (§1.1.4). Расчет по формулам (1.22)-(1.24) дает значения  $g(E_F) = 4.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$  и  $a = 46 \text{ \AA}$ , которые также хорошо согласуются с результатами [20].

### **3.2. Низкочастотная динамическая проводимость *a*-GaSb.**

Измерения частотных и температурных зависимостей действительной и мнимой частей динамической проводимости,  $\sigma'(\omega, T)$  и  $\sigma''(\omega, T)$ , были выполнены в диапазоне частот  $\nu = \omega / 2\pi = 1 \div 500$  МГц и температур  $4.2 \leq T \leq 300$  К для тех же самых образцов *a*-GaSb по методике, описанной в §2.1. С целью повышения точности и достоверности результатов измерения проводились для нескольких конфигураций измерительной ячейки. При вычислении удельной



электропроводности  $\sigma(\omega) \sim Z_x$  по измеренному значению импеданса  $Z$  вклад измерительной ячейки учитывался с помощью формулы  $Z_x = [(Z - i\omega L)^{-1} - i\omega C]^{-1}$ , отвечающей изображённой на рис. 3.2

эквивалентной схеме, причем значения паразитных индуктивности контактов  $L$  и ёмкости сборки  $C$  определялись путём проведения калибровочных измерений. Данная процедура обработки результатов эксперимента позволила надёжно измерять динамическую проводимость  $\sigma(\omega, T)$  в широком диапазоне частот и температур с абсолютной погрешностью не более  $5 \div 10\%$  (рис. 3.3).

Традиционно данные  $\sigma(\omega, T)$  для неупорядоченных сред представляют в асимптотически точном виде (1.25), (1.29). Из рис. 3.3 следует, что у a-GaSb при  $T=300$  К показатель степени  $s$  составляет  $0.91 \div 0.94$ , а в области прыжковой проводимости уменьшается до  $s \approx 0.8 \div 0.7$  ( $T=77$  К) и  $s \approx 0.76 \div 0.64$  ( $T=4.2$  К). Отметим, что в нашем случае с точностью  $5 \div 10\%$  выполняется условие связи (1.26), следующее из соотношения Крамерса-Кронига для степенных зависимостей. Такое согласие оказывается вполне удовлетворительным, учитывая приближенный характер формулы (1.25). Значение индекса  $\alpha$  для всей области прыжковой проводимости практически постоянно и составляет  $\alpha \approx 0.3$  (см. вставку на рис. 3.3).

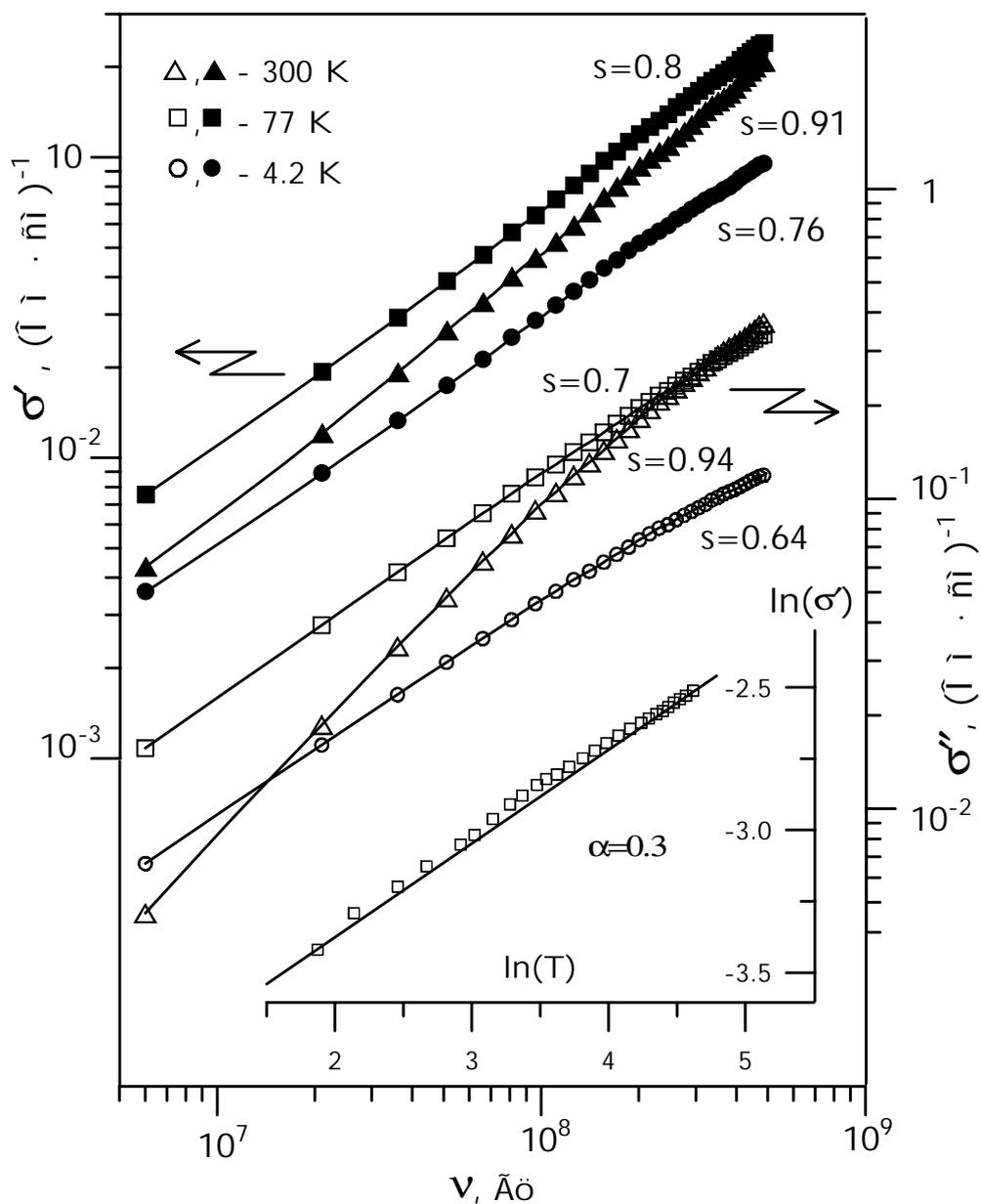


Рис. 3.3. Действительная и мнимая части высокочастотной проводимости образца a-GaSb при различных температурах. На вставке показана температурная зависимость проводимости для частоты 100 МГц.

### 3.3. Обсуждение экспериментальных результатов.

Сравнивая результаты рис. 3.3 с литературными данными [1, 22, 23] можно заключить, что поведение частотных и температурных зависимостей динамической проводимости у a-GaSb оказывается достаточно типичным для тетраэдрических аморфных полупроводников. В частности, можно сделать вывод, что бесфононное (резонансное) туннелирование (1.28) не вносит заметный вклад в диэлектрические потери, так как в этом случае должно быть  $\alpha=0$ ,  $s>1$ , что противоречит экспериментальным данным.

Механизму термически активированного туннелирования, который описывается формулой Поллака-Джебалла (1.30), соответствует близкое к наблюдаемому в эксперименте значение  $s=1-4/\ln(v_{ph}/\omega)$ , хотя величина индекса  $\alpha$ , исходя из данных рис. 3.3, существенно отличается от теоретического значения  $\alpha=1$ . Таким образом, как и в случае a-Ge [24], температурная зависимость высокочастотной прыжковой проводимости оказывается более слабой по сравнению с предсказанием (1.30). Следует отметить, что учёт кулоновского взаимодействия электронов не может привести к значительному ослаблению температурной зависимости, так как непосредственная оценка по формуле (1.31) показывает, что влияние корреляционных поправок для температур выше 20 К незначительно. Кроме того, доминирование кулоновских корреляций должно привести к величине  $n=1/2$  в формуле (1.22) [19], в то время как эксперимент даёт значение  $n=1/4$  (рис. 3.1).

Сравним теперь экспериментальные данные для статической  $\sigma'(\omega=0, T) \equiv \rho(T)^{-1}$  и динамической  $\sigma'(\omega, T)$  проводимости на частоте  $\nu=100$  МГц с результатами модельного расчета по формуле Поллака-Джебалла с параметрами  $g(E_F)$  и  $a$ , определенными из статических измерений, и фононной

частотой  $\nu_{ph} \sim (4 \div 5) * 10^{13} \text{ c}^{-1}$ , выбранной из условия соответствия наблюдаемым индексам  $s$  (см. рис. 3.4, кривые 1-3 соответственно). Видно, что  $\sigma'(\omega, T)$  хотя и возрастает в  $75 \div 20$  раз для  $T \leq 100 \text{ K}$  по сравнению со случаем статической проводимости (рис. 3.4, кривые 1 и 2), но все же не настолько сильно, как должно было бы быть согласно формуле (1.30). Таким образом, в случае a-GaSb отмеченное выше расхождение теоретических и экспериментальных значений в теории Поллака-Джебалла составляет два порядка величины и оказывается существенно больше ошибки, возникающей в результате экспериментальной погрешности в определении  $g(E_F)$  и  $a$ .

Несколько лучшее описание температурной зависимости динамической проводимости можно получить в рамках поляронной модели, предложенной в работах [22, 24] для интерпретации диэлектрических потерь в аморфном германии. Результаты соответствующего модельного расчета  $\sigma'(\omega, T)$  по формуле (1.33) приведены на рис. 3.5. Значения параметров  $g(E_F)$  и  $a$  в формулах (1.33), (1.34) определялись по методике, описанной в §3.1, а для диэлектрической проницаемости использовалось известное из литературных данных значение  $\epsilon \approx 15$ . Величины  $\nu_{ph}$ ,  $W_0$  и  $r_0$  выполняли функцию подгоночных параметров и оказались равны соответственно  $(3 \div 8) * 10^{12} \text{ c}^{-1}$ ,  $17 \pm 5 \text{ мэВ}$  и  $220 \pm 20 \text{ \AA}$ , а поправочный коэффициент  $k$ , определяемый соотношением  $\sigma'_{теор} = k * \sigma'_{эксп}$  и учитывающий возможные систематические ошибки, варьировался в пределах  $k = 15 \div 20$ . Из данных рис. 3.5 следует, что хотя формулы (1.33), (1.34) и позволяют правильно воспроизвести форму частотных и температурных зависимостей  $\sigma'(\omega, T)$  на качественном уровне, в этом случае также имеет место значительное (более чем на порядок) завышение расчётных значений динамической проводимости.

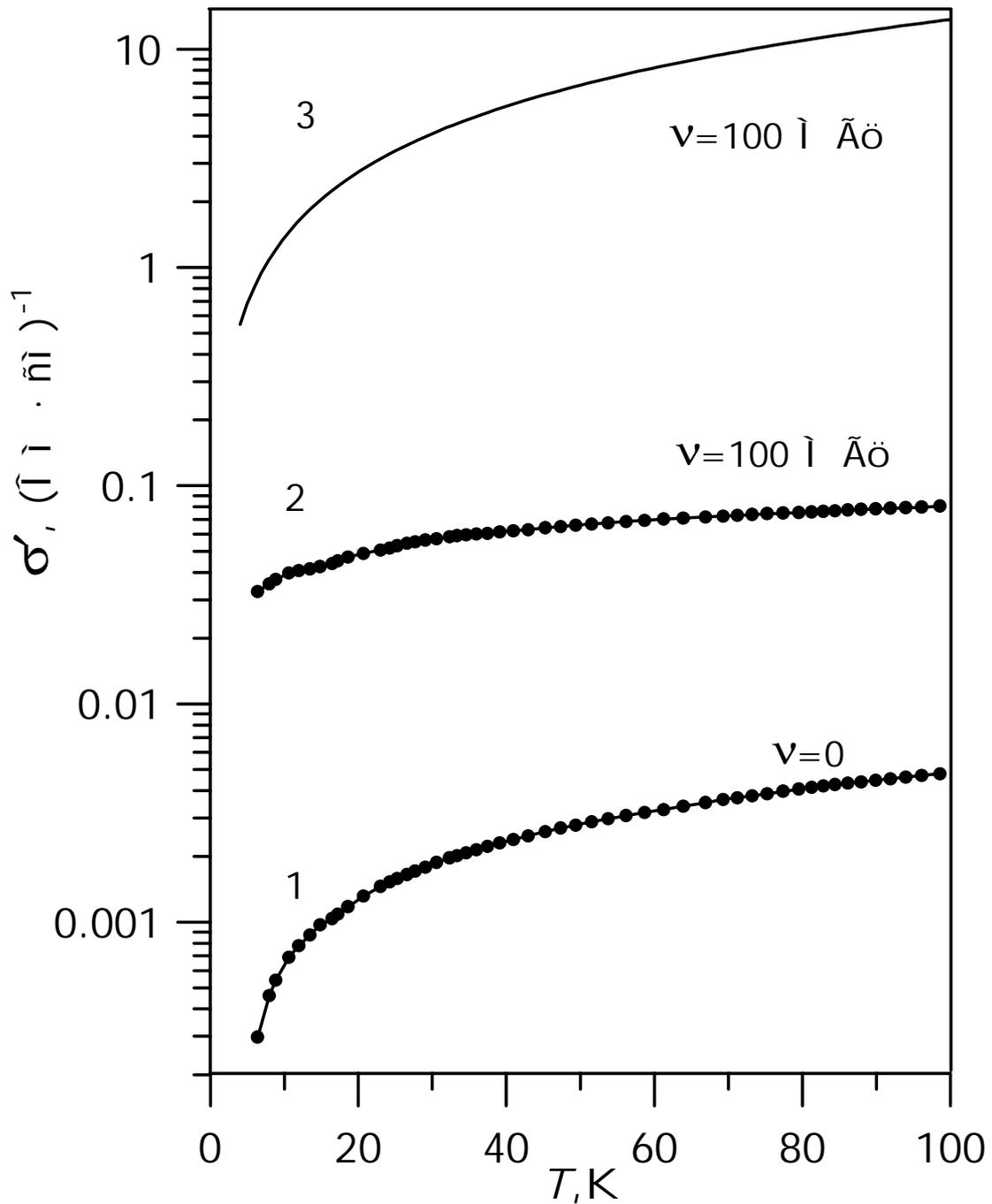


Рис. 3.4. Сравнение статической (кривая 1) и динамической (кривая 2) прыжковой проводимости с расчетом по формуле Поллака-Джебалла (кривая 3) для экспериментальных параметров локализованных состояний (рис. 3.1).

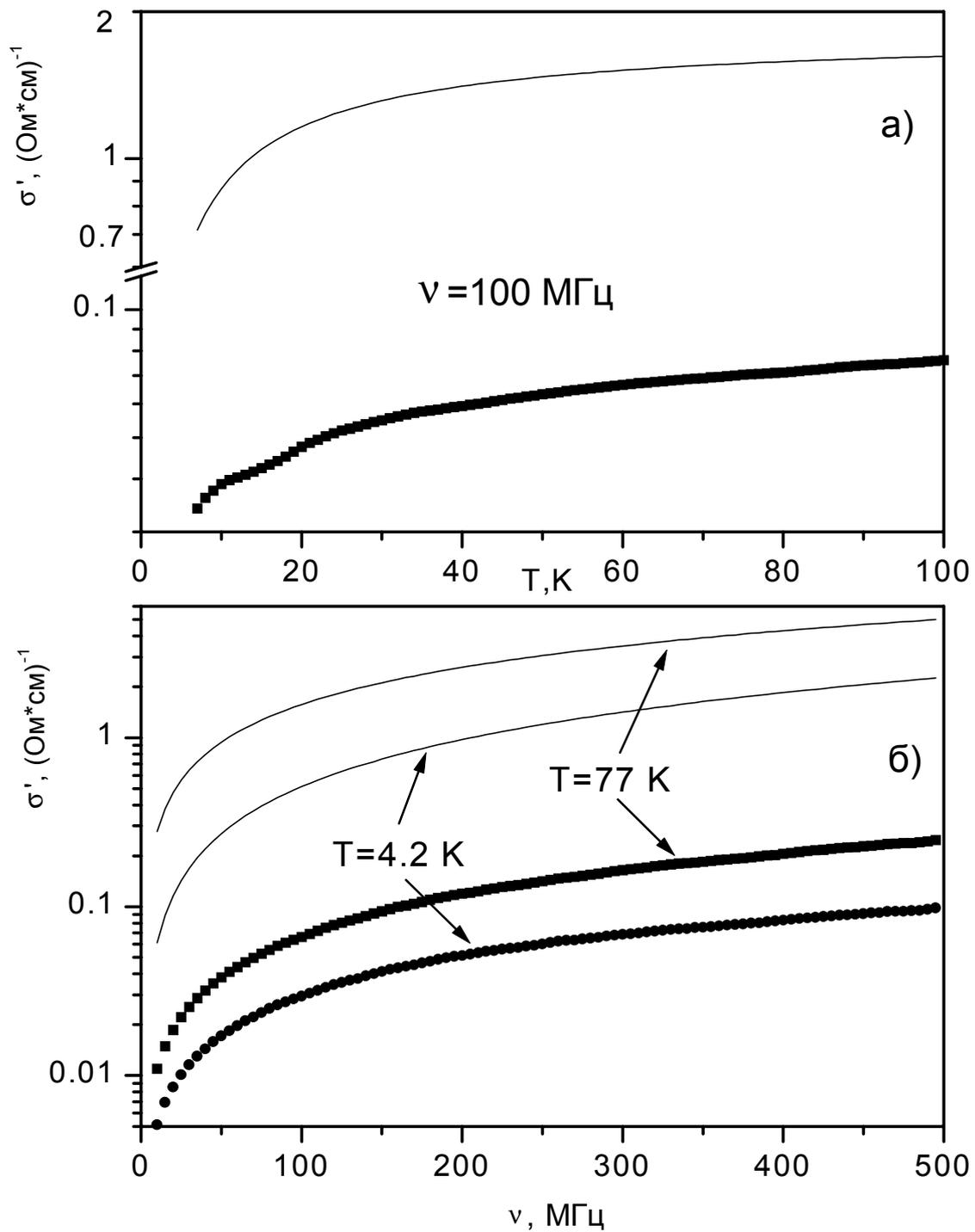


Рис. 3.5. Сравнение температурных (а) и частотных (б) зависимостей действительной части динамической прыжковой проводимости  $\sigma'_{\text{эксн}}$  (точки) с расчётом  $\sigma'_{\text{теор}}$  по формуле (1.33) для полярной модели (линии).

Кроме того, следует отметить, что использование поляронной модели для интерпретации данных динамической проводимости  $\alpha$ -GaSb нельзя совместить с одновременным наблюдением закона Мотта (1.22) для проводимости на постоянном токе. Конечно, а priori можно представить себе ситуацию, когда проводимость на постоянном токе осуществляют электроны, а за потери на переменном токе ответственны поляроны, которые дают слабый вклад в статическую проводимость, причём в этом случае естественно ожидать значений плотности состояний и радиуса локализации, никак не связанных с результатами статических измерений и определяющих  $\sigma'(\omega, T)$  для поляронных прыжков. Однако данные рис. 3.4 практически исключают такую интерпретацию. Действительно, если поляроны и не вносят вклада в перенос на постоянном токе в силу их более сильной локализации, то электроны будут заведомо давать вклад и в статическую, и в динамическую проводимость, причём величина  $\sigma'(\omega, T)$ , оцененная по формуле Поллака-Джебалла для экспериментальных параметров сетки сопротивлений Миллера-Абрахамса (рис. 3.4, кривая 3), существенно превышает гипотетический поляронный вклад, который следует сопоставлять с наблюдаемыми данными (рис. 3.4, кривая 2). Таким образом, реальной проблемой является не привлечение дополнительного поляронного вклада, а объяснение того факта, что электроны, участвующие в прыжках, дают величину  $\sigma'(\omega, T)$  значительно меньше ожидаемой исходя из формул (1.30)-(1.34).

Проанализируем теперь возможные причины расхождения статических и динамических характеристик. Данные рис. 3.6 позволяют сравнить частотные и

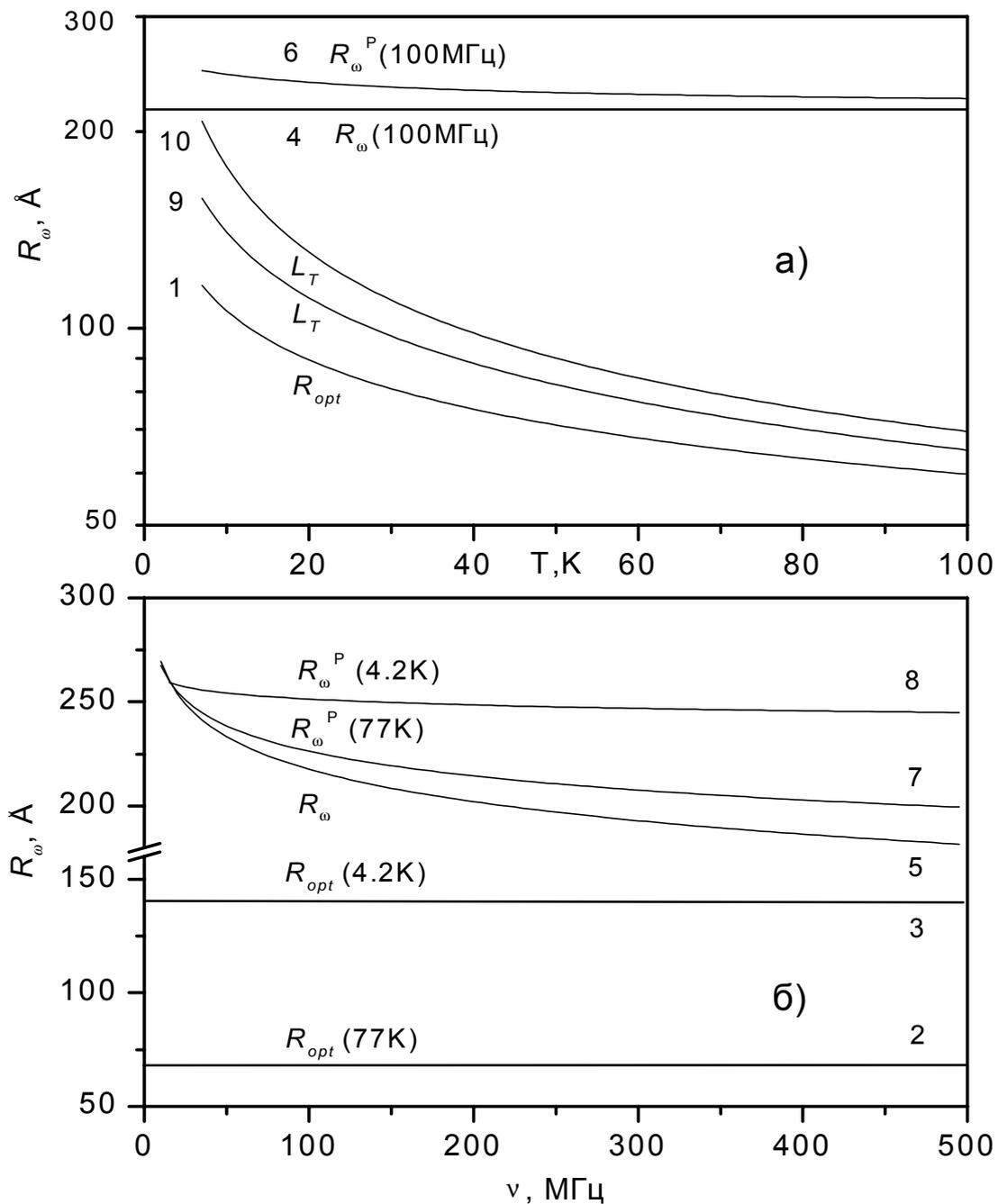


Рис. 3.6. Температурные (а) и частотные (б) зависимости длины прыжка, рассчитанные для экспериментальных параметров локализованных состояний в рамках различных моделей. 1-3 - Моттовская оптимальная длина прыжка на переменном токе  $R_{opt}$  (формула (3.1)); 4,5 - длина прыжка  $R_\omega$  в модели Поллака-Джебалла (формула (1.30)); 6-8 - длина прыжка  $R_\omega^P$  в поляронной модели (формула (1.34)); 9 - длина когерентности фазы волновой функции  $L_T \sim T^{-1/3}$  (стр. 77); 10 - расчёт  $L_T$  по формуле (3.12) ( $L_T \sim T^{-1/2}$ ).

температурные зависимости длины прыжка на переменном токе  $R_\omega$ , рассчитанные по формулам (1.30), (1.34) в парном приближении с оптимальной длиной прыжка на постоянном токе  $R_{opt}$ , которая определяется выражением [1]

$$R_{opt}=(a/2)(T_0/T)^{1/4}. \quad (3.1)$$

Видно, что во всём частотном и температурном интервале как в теории Поллака-Джебалла (1.30), так и для поляронного механизма (1.34) оказывается справедливым неравенство  $R_\omega \geq R_{opt}$  и условие применимости парного (дипольного) приближения нарушается.

Согласно существующим теоретическим представлениям, в случае  $R_\omega \geq R_{opt}$  реализуется режим многократных прыжков [2, 25] и для динамической проводимости окажется справедливым выражение (1.35). Расчёт  $\sigma'(\omega, T)$  по формуле (1.35) с использованием предложенных в [25] значений критических индексов  $\alpha \approx 0.17$ ,  $\beta \approx 0.3$ ,  $\xi \approx 2.3$  позволяет удовлетворительно описать поведение частотных зависимостей динамической проводимости, в то время как для температурных зависимостей согласие с экспериментом оказывается неудовлетворительным. В нашей недавней работе [85] было показано, что наилучшая аппроксимация экспериментальных данных достигается при использовании эмпирических зависимостей вида  $A(T)=const$ ,  $B(T) \sim T^{-1}$  для функций  $A(T)$  и  $B(T)$ , входящих в формулу (1.35) (см. рис. 3.7). Однако, несмотря на приемлемую точность описания экспериментальных данных с помощью модифицированной формулы (1.35), теоретическая мотивация для указанного выбора функций  $A(T)$ ,  $B(T)$  отсутствует.

Таким образом, выполненный нами анализ показывает, что известные из литературы модели динамической проводимости не позволяют дать адекватного описания экспериментальных данных для a-GaSb.

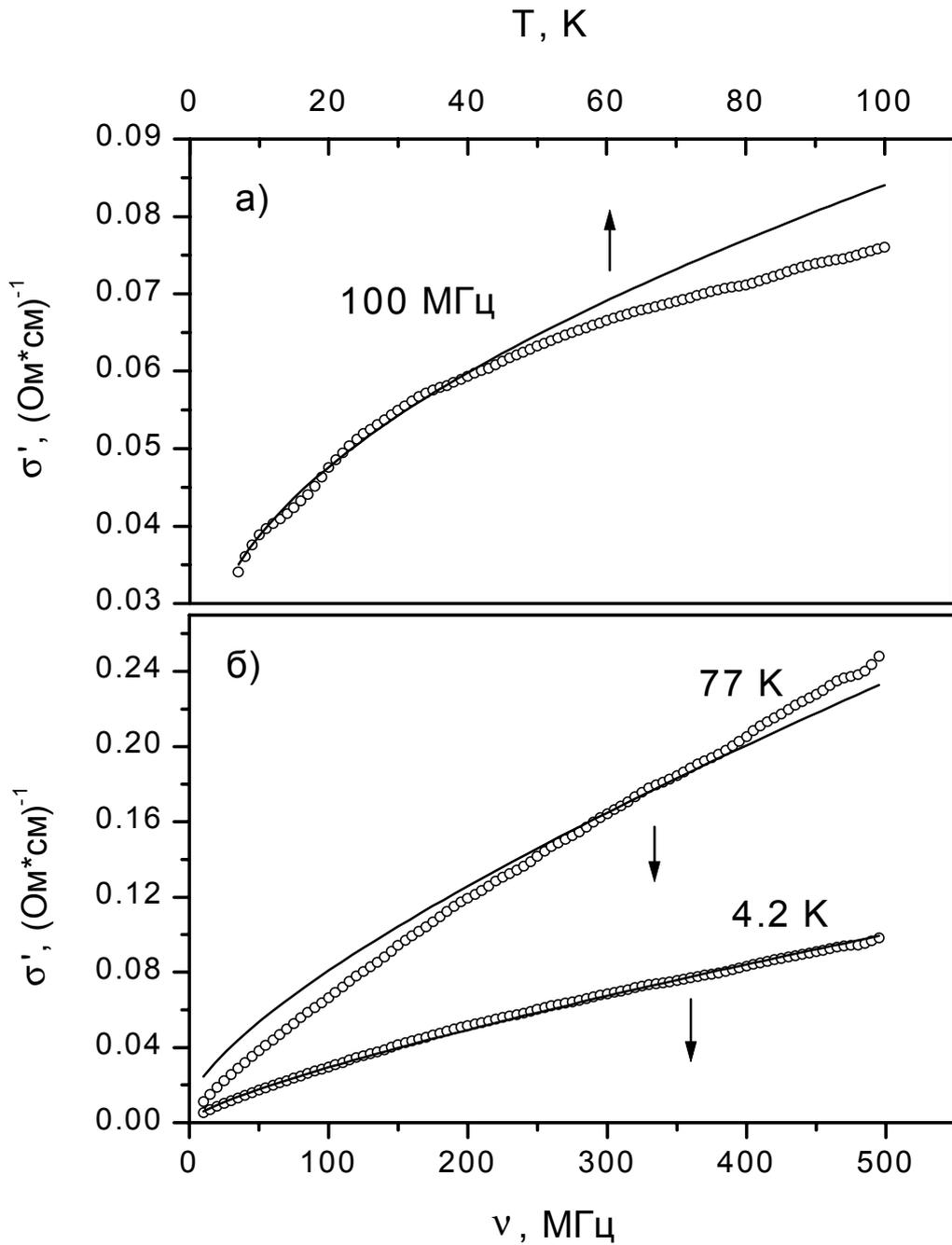


Рис. 3.7. Сравнение экспериментальных температурных (а) и частотных (б) зависимостей действительной части динамической прыжковой проводимости (точки) с расчётом по формуле (1.35) в модели многократных прыжков (линии) с использованием эмпирических зависимостей  $A(T)$  и  $B(T)$  (см. текст).

В работе [86] был развит альтернативный подход, основанный на рассмотрении неоптимальных прыжков [87] при сохранении описания  $\sigma'(\omega, T)$  в парном (дипольном) приближении. Согласно [87], при конечных температурах существует длина когерентности фазы волновой функции  $L_T$ , обусловленная неупругим взаимодействием с фононами. В результате, огибающую волновой функции  $\psi(R) \sim \exp(-R/a)$  локализованного центра некорректно рассматривать на расстояниях  $R \geq L_T$ , и параметр  $L_T$  играет роль предельной длины прыжка [87]. В частности, наблюдение закона Мотта (1.22) возможно только при условии  $R_{opt} \leq L_T$ . Для величины  $L_T$  можно предложить различные теоретические оценки [87]; в простейшем случае  $L_T = (g(E_F)k_B T)^{-1/3}$  [87]. Используя известную величину плотности состояний, находим, что у a-GaSb в диапазоне  $4.2 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$  характерные пространственные масштабы лежат в пределах  $190 \text{ \AA} \geq L_T \geq 65 \text{ \AA}$  и  $130 \text{ \AA} \leq R_{opt} \leq 60 \text{ \AA}$ , то есть условие  $R_{opt} \leq L_T$  для  $T \leq 100 \text{ K}$  заведомо выполняется (см. рис. 3.6). Однако для динамической проводимости длина прыжка будет  $R_\omega = (a/2) \ln(v_{ph}/\omega) = (a/2)(4/(1-s)) \approx 200 \text{ \AA}$ , и в рассматриваемом случае справедливо соотношение  $R_{opt} \leq L_T \leq R_\omega$ , то есть для прыжков на постоянном токе реализуется моттовский режим, а для прыжков на переменном - режим неоптимальных прыжков. Основная качественная идея [86] состоит в том, что электрон, который в идеальной ситуации должен был бы прыгнуть на расстояние  $R_\omega \geq L_T$ , в действительности не может сместиться под действием электрического поля на расстояние, большее длины когерентности. Поскольку  $\sigma'(\omega, T)$  растет с увеличением длины прыжка (формула (1.30)), то обрезание  $R_\omega$  на уровне  $L_T$  должно приводить к заметному уменьшению проводимости по сравнению с результатом Поллака-Джебалла, что и наблюдается экспериментально (рис. 3.4).

Произведем теперь количественную оценку. Следуя [23], запишем выражение для  $\sigma'(\omega, T)$  для парного приближения в виде

$$\sigma' = \left\langle \frac{e^2 R^2}{12k_B T} ch^{-2} \left( \frac{\Delta}{2k_B T} \right) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \omega \right\rangle. \quad (3.2)$$

Согласно стандартным теориям [2, 22, 23], в парном приближении усреднение следует проводить с учётом корреляции дипольного момента  $e^2 R$  и дебаевского

фактора  $\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$ :

$$\sigma' = \left\langle \frac{e^2 R^2}{12k_B T} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \omega \right\rangle \left\langle ch^{-2} \frac{\Delta}{2k_B T} \right\rangle \quad (3.3)$$

или дебаевского фактора и множителя, учитывающего энергетический разброс

уровней  $ch^{-2} \left( \frac{\Delta}{2k_B T} \right)$ :

$$\sigma' = \left\langle \frac{e^2 R^2}{12k_B T} \right\rangle \left\langle \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \omega \right\rangle \left\langle ch^{-2} \frac{\Delta}{2k_B T} \right\rangle. \quad (3.4)$$

Отметим, что формуле Поллака-Джебалла соответствует случай (3.3). Можно предположить, что в режиме неоптимальных прыжков корреляция между различными сомножителями в (3.2) будет ослаблена и эти величины следует усреднять независимо:

$$\sigma' = \left\langle \frac{e^2 R^2}{12k_B T} \right\rangle \left\langle \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \omega \right\rangle \left\langle ch^{-2} \frac{\Delta}{2k_B T} \right\rangle. \quad (3.5)$$

Действительно, в силу условия  $R_\omega > L_T$  дипольный момент ограничен сверху величиной  $eL_T$ , которая в первом приближении не зависит от частоты, то есть

$$\left\langle \frac{e^2 R^2}{12k_B T} \right\rangle = \frac{e^2 L_T^2}{12k_B T}. \quad (3.6)$$

Поскольку неоптимальный прыжок может произойти на *любом* центре, для которого выполняется условие  $\omega\tau=1$ , максимизирующее дебаевский фактор, то

величину  $\left\langle \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \right\rangle$  можно оценить как

$$\left\langle \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \right\rangle \sim \frac{4\pi}{3} R_D^3(\omega) g(E_F) \cdot 2k_B T, \quad (3.7)$$

где  $R_D$  определяется из условия

$$\omega\tau \equiv \omega v^{-1} e^{2\frac{R_D(\omega)}{a}} = 1. \quad (3.8)$$

Так как фактор, учитывающий разброс уровней, оценивается стандартным образом [2, 22, 23]

$$ch^{-2} \left( \frac{\Delta}{2k_B T} \right) = g(E_F) 2k_B T, \quad (3.9)$$

то из формул (3.5)-(3.9) следует выражение для  $\sigma'$  вида

$$\sigma' = \frac{e^2 L_T^2}{12k_B T} \frac{4\pi}{3} \left( \frac{a}{2} \ln \frac{v}{\omega} \right)^3 (2k_B T)^2 g(E_F)^2 \omega. \quad (3.10)$$

Следуя [87], будем считать, что в режиме неоптимальных прыжков характерная фононная частота равна

$$v_{ph} = k_B T / \hbar, \quad (3.11)$$

а  $L_T$  в прыжковой области более точно выражается через эффективный коэффициент диффузии  $D^*$  [87]:

$$L_T = \sqrt{\hbar D^* / k_B T}. \quad (3.12)$$

Тогда из (3.10)-(3.12) находим:

$$\sigma' = \frac{\pi}{18} \hbar e^2 D^* g(E_F)^2 a^3 \omega \left( \ln \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^3. \quad (3.13)$$

Из формулы (3.13) следует, что индексы  $\alpha$  и  $s$  в (1.25) связаны соотношением  $\alpha+s\approx 1$ , которое неплохо выполняется для a-GaSb (рис. 3.3). Кроме того, из явного выражения для  $s = 1 - 2 / \ln(k_B T / \hbar \omega)$  вытекает, что этот индекс в режиме неоптимальных прыжков будет уменьшаться с температурой, что и наблюдается экспериментально (рис. 3.3).

Выражение для  $\sigma'(\omega, T)$  содержит единственный неизвестный параметр  $D^*$ , который может быть найден из сравнения зависимости (3.13) и экспериментальных данных (рис. 3.8). Видно, что формула (3.13) неплохо аппроксимирует как температурные, так и частотные зависимости  $\sigma$  при  $D^* = 2.5 \div 3.5 \text{ см}^2/\text{с}$ . По-видимому,  $D^*$  достаточно сложно вычислить из первых принципов [87], однако можно предложить независимую оценку. Если  $T^* \approx 100 \text{ К}$  отвечает началу участка прыжковой проводимости (рис. 3.1), то при этой температуре должно выполняться условие  $R_{opt} \approx L_T$  [87], откуда следует значение  $D^* = 5 \text{ см}^2/\text{с}$ , достаточно близкое к оцененному выше исходя из формулы (3.13). Отметим, что величина  $L_T$ , рассчитанная по формуле (3.12), также удовлетворяет условию  $R_{opt} \leq L_T \leq R_\omega$  (рис. 3.6).

Таким образом, мы видим, что представление об обрезании прыжка на переменном токе на длине  $L_T$  позволяет не только качественно, но и количественно объяснить экспериментальные данные по частотным и температурным зависимостям динамической прыжковой проводимости. При этом достигается существенно более полное соответствие эксперименту по сравнению с моделью многократных прыжков (см. рис. 3.7). Тем не менее, приведенный расчёт носит оценочный характер и основан на двух "сильных" допущениях.

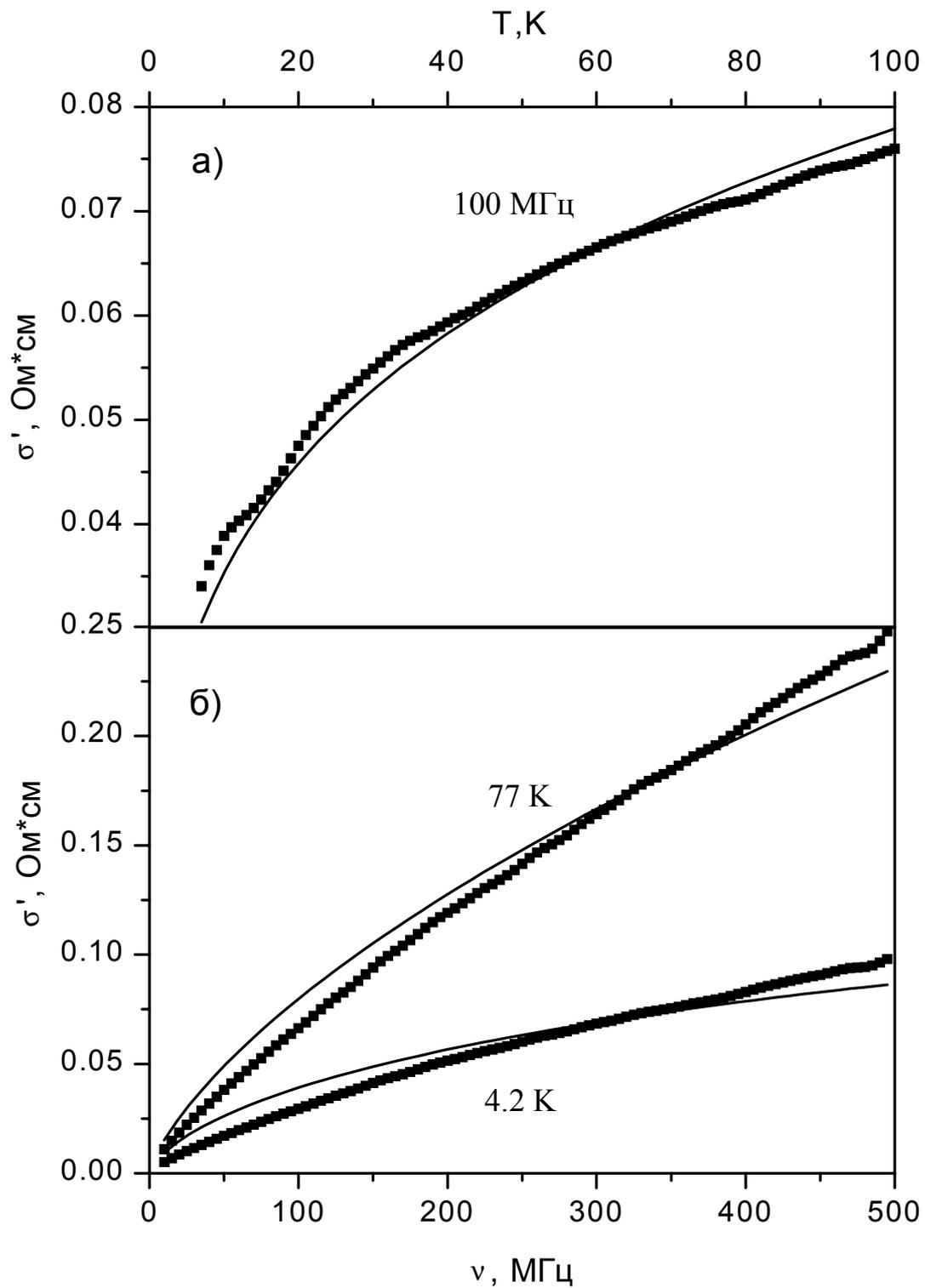


Рис. 3.8. Сравнение экспериментальных температурных (а) и частотных (б) зависимостей действительной части динамической прыжковой проводимости (точки) с расчётом по формуле (3.13) (линии).

Во-первых, в отличие от стандартных теорий предполагается, что характерная фононная частота даётся формулой (3.11) и для условий нашего эксперимента оказывается порядка  $\nu \approx 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Во-вторых, мы предполагаем, что число пар, между которыми осуществляются переходы, зависит от полного объёма  $\frac{4}{3}\pi R_D^3(\omega)$ , в соответствии с тем, что внешнее электромагнитное поле "выбирает" резонансные пары центров, для которых  $\omega\tau=1$ , а неупругие процессы взаимодействия с фононами приводят к тому, что фактический прыжок происходит на другой центр, расположенный на расстоянии  $L_T \leq R_D(\omega)$  от исходного. В результате прыжковый перенос на переменном токе зависит не от одной, как в стандартном парном приближении, а от двух характерных длин  $L_T$  и  $R_D(\omega)$ . Оба этих предположения не могут быть строго доказаны, хотя и оправдываются удачным сопоставлением формулы (3.13) с экспериментом.

По нашему мнению, дальнейшее развитие теории динамической прыжковой проводимости с учётом неоптимальных прыжков является весьма перспективным и должно привести к последовательному и непротиворечивому количественному объяснению статической и динамической прыжковой проводимости. В рамках существующих теорий такое объяснение часто оказывается невозможным, что хорошо иллюстрирует случай  $\alpha\text{-GaSb}$ . Однако сформулированная теоретическая задача представляет собой предмет обширного самостоятельного исследования и выходит за рамки настоящей работы.

## 4. Низкотемпературные аномалии транспортных характеристик $\text{SmB}_6$ и $\text{FeSi}$ .

Несмотря на то, что история исследований гексаборида самария  $\text{SmB}_6$  и моносилицида железа  $\text{FeSi}$  насчитывает несколько десятилетий, целый ряд необычных свойств этих объектов, среди которых следует особо выделить упомянутые в §1.2.2 выше аномалии транспортных характеристик при гелиевых и промежуточных температурах, до сих пор не получили удовлетворительного объяснения.

В отсутствие единой общепринятой интерпретации низкотемпературного поведения этих объектов и, в частности, особенностей их электронной структуры, наиболее популярной и часто используемой моделью является модель "Кондо-изоляторов" [37, 88, 89]. В зависимости от соотношения различных энергетических параметров (энергии  $f(d)$  электронных состояний, положения уровня Ферми, величин кулоновского и гибридизационного взаимодействия) в подобных соединениях реализуются различные основные состояния, среди которых могут быть как металлические (тяжелофермионные системы), так и диэлектрические (системы с гибридизационной щелью), к которым, в частности, относятся рассматриваемые в данной работе  $\text{SmB}_6$  и  $\text{FeSi}$ . Более того, при изменении внешних условий (температуры, давления и др.) в них часто наблюдаются различные фазовые превращения, причём не исключается возможность формирования коллективных электронных состояний [36, 37].

В такой ситуации детальное исследование поведения низкотемпературной динамической проводимости  $\text{SmB}_6$  и  $\text{FeSi}$  в сочетании с

измерениями транспортных характеристик на постоянном токе, выполненное на одних и тех же монокристаллах высокого качества, позволяет ответить на ряд вопросов о характере многочастичных взаимодействий, роли зарядовых и спиновых флуктуаций, природе и механизмах низкотемпературной проводимости в этих системах [90]. В рамках подхода, используемого в настоящей работе, особый интерес при проведении комплексного исследования обусловлен тем обстоятельством, что в  $\text{SmB}_6$ , также как и в  $\text{FeSi}$ , согласно литературным данным [43, 45], имеет место значительная (до двух порядков величины) дисперсия проводимости  $\sigma(\omega)$  в радиочастотном диапазоне.

#### **4.1. Динамический отклик $\text{SmB}_6$ .**

Гексаборид самария  $\text{SmB}_6$ , является соединением с промежуточной валентностью и относится к классу узкозонных полупроводников [37, 91, 92], причём величина щели  $E_g$  в спектре элементарных возбуждений  $\text{SmB}_6$ , найденная различными экспериментальными методами, варьируется от 3÷5 мэВ до 10÷20 мэВ [37, 41, 43]. Выполненные недавно в работе [43] непосредственные измерения низкотемпературной динамической проводимости  $\sigma(\omega)$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$  в диапазоне энергий 0.6÷4.5 мэВ, позволили установить наличие не прямой щели величиной  $E_g \sim 19$  мэВ в спектре электронных состояний. Кроме того, свойства гексаборида самария при низких температурах, интерпретированные в [43] в рамках простейшего полупроводникового феноменологического подхода (см. §1.1), по мнению авторов, могут быть обусловлены существованием дополнительной узкой зоны

примесных (донорных) состояний, расположенной на 3 мэВ ниже дна зоны проводимости.

Измерения  $\sigma'(\omega, T)$  показали, что проводимость  $\text{SmB}_6$  при гелиевых температурах почти не зависит от частоты вплоть до  $\nu \approx 100$  МГц, причём дальнейшее увеличение частоты до  $\nu = 1000$  МГц, максимально достижимой при использовании описанной в гл. 2 экспериментальной установки, приводит к заметной дисперсии динамической проводимости (рис. 4.1а). Отметим, что в силу активационной зависимости проводимости гексаборида самария от температуры эксперименты по измерению динамической проводимости были ограничены "высокоомной" областью  $T \leq 15$  К, в которой характерное сопротивление образца составило  $R \geq 1$  Ом, так как при более высоких температурах сопротивление образца заметно уменьшалось, что приводило к увеличению погрешности измерений и затрудняло достоверное выделение отклика образца на фоне измерительной ячейки. Температурные зависимости статической проводимости  $\sigma_{DC}$  и динамической проводимости  $\sigma'_{AC}$  для  $\nu = 900$  МГц показаны на рис. 4.1б. Видно, что  $\sigma'_{AC}$  существенно превышает  $\sigma_{DC}$ , хотя значение энергии активации проводимости в диапазоне температур  $5 \leq T \leq 15$  К (см. §4.2) оказывается практически одинаковым.

Представляет интерес сравнить полученное в настоящей работе поведение  $\sigma'(\omega, T)$  с литературными данными (рис. 4.2), которые позволяют проанализировать поведение низкотемпературной динамической проводимости в достаточно широком интервале частот, превышающем десять порядков. Помимо значений  $\sigma'(\omega, T)$  и  $\sigma_{DC} = \sigma'(0, T)$ , полученных автором, на рис. 4.2а представлены результаты экспериментов В.В. Глушкова для  $\nu \leq 100$  кГц и данные работ [93, 43] для миллиметрового, субмиллиметрового и дальнего ИК

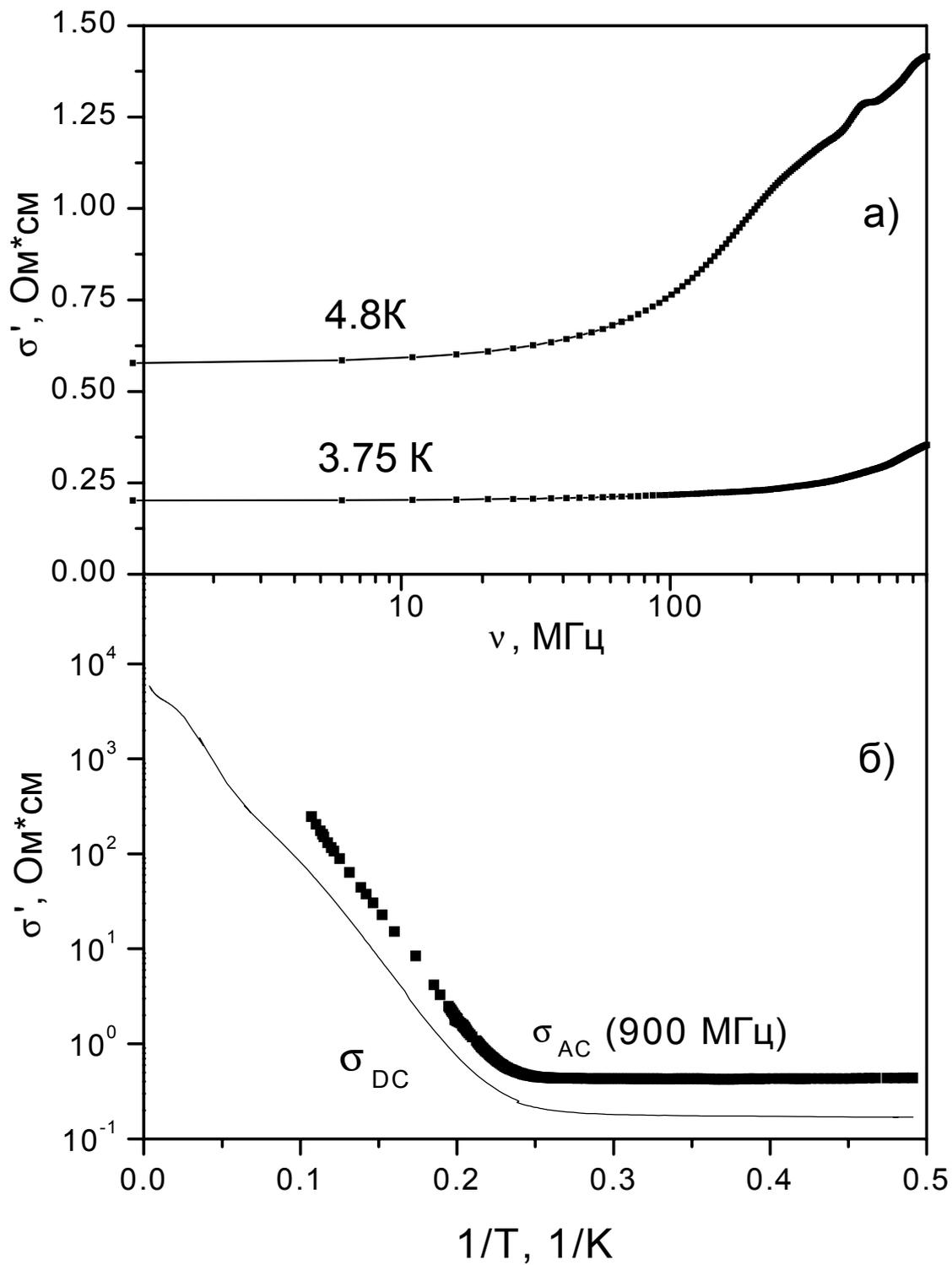


Рис. 4.1. Частотные (а) и температурные (б) зависимости динамической проводимости гексаборида самария.

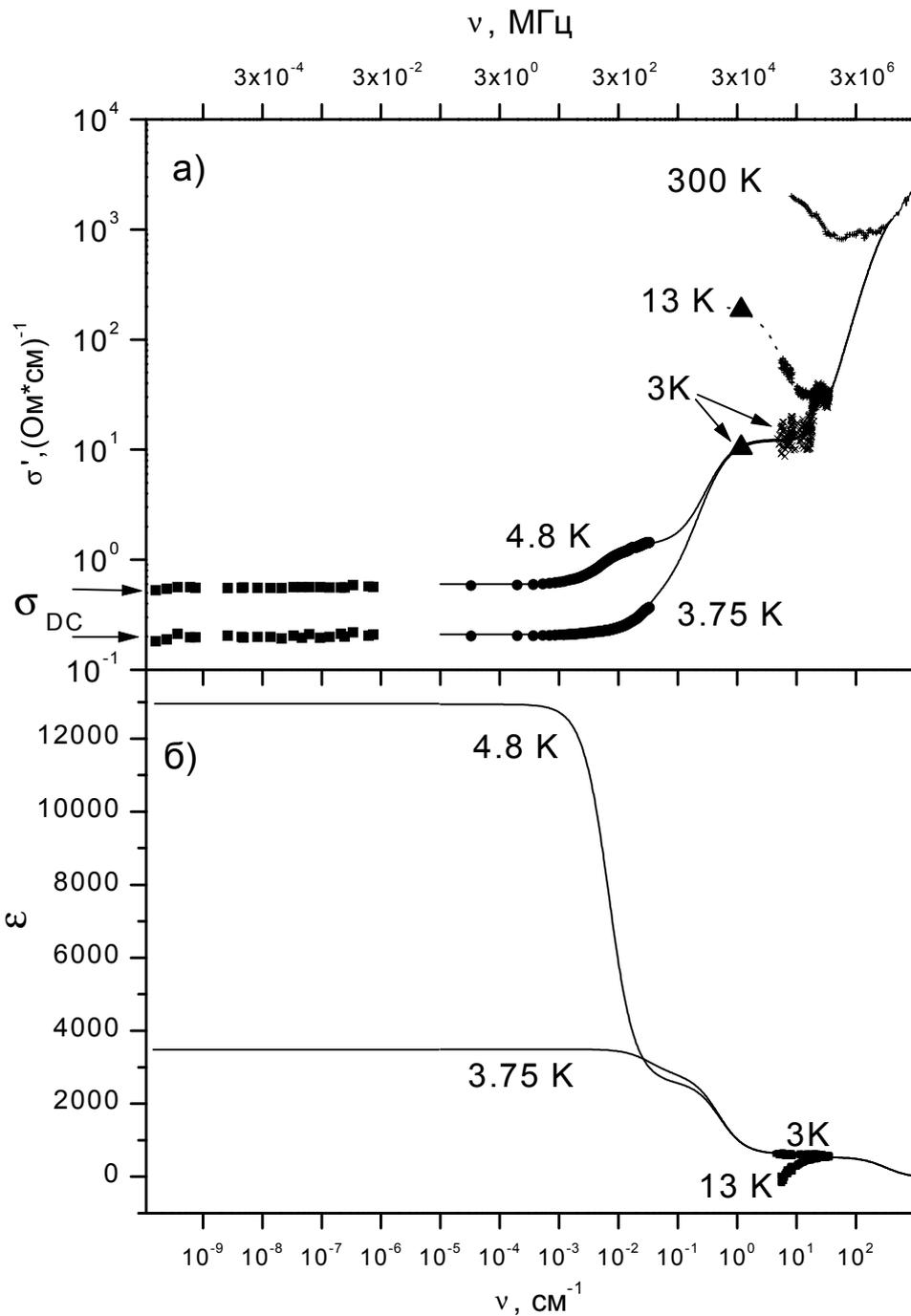


Рис. 4.2. Экспериментальные данные и модельный расчёт действительной части динамической проводимости  $\sigma'(\omega)$  (а) и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(\omega)$  (б) для SmB<sub>6</sub> (• - настоящая работа, рис. 4.1; ■ - эксперименты В.В. Глушкова, ▲ - работа [93], остальные данные взяты из [43]). Сплошные линии - расчёт с параметрами, представленными в таблице 4.1.

диапазонов. На основании данных рис. 4.2 может быть сделан вывод о том, что наиболее сильные изменения проводимости происходят в относительно узком частотном интервале  $1 \div 10$  ГГц, что практически исключает возможность интерпретации аномального поведения низкотемпературной проводимости  $\text{SmB}_6$  в рамках представлений о прыжковом транспорте по примесным состояниям. Действительно, как следует из рассмотренных в §1.1.4 теоретических моделей и результатов гл. 3, в этом случае было бы более естественным ожидать близкого к степенному поведения  $\sigma'(\omega) \sim \omega^s$  в достаточно широком частотном диапазоне, что явно противоречит экспериментальным результатам (рис. 4.2).

В данной ситуации для анализа частотных зависимостей  $\sigma(\omega)$  более адекватным представляется использование моделей дисперсии, обсуждавшихся ранее в §1.1.1, §1.1.2. Во избежание технических сложностей, связанных с анализом зависимости  $\sigma'(\omega), \varepsilon'(\omega)$  непосредственно в рамках соотношений Крамерса-Кронига (1.1), (1.2), в работе использовалось моделирование экспериментальных данных  $\sigma'(\omega), \varepsilon'(\omega)$  с помощью набора четырёх осцилляторов вида (1.14) (сплошные линии на рис. 4.2), параметры которых приведены в таблице 4.1 (все значения указаны в  $\text{см}^{-1}$ ,  $\gamma \equiv \tau^{-1}$ ).

Таблица 4.1. Параметры набора осцилляторов.

	$\omega_{01}$	$\gamma_1$	$\omega_{02}$	$\gamma_2$	$\omega_{03}$	$\gamma_3$	$\omega_{04}$	$\gamma_4$
$T=4.8$ К	24	10	1220	5000	3.16	20	0.045	0.3
$T=3.75$ К	24	10	1220	5000	3.16	20	0.18	1

## 4.2. Механизмы токопереноса в $\text{SmB}_6$ .

Исходя из данных рис. 4.1 и рис. 4.2, уместно задаться вопросом о механизме токопереноса в гексабориде самария, который может быть ответственен за возникновение низкочастотной дисперсии  $\sigma(\omega)$ . Для ответа на этот вопрос наряду с измерениями динамической проводимости  $\sigma(\omega, T)$  в настоящей работе были проведены измерения на постоянном токе транспортных характеристик: проводимости  $\sigma(T)$ , коэффициента Холла  $R_H(T, H)$  и термоЭДС  $S(T)$  монокристаллов  $\text{SmB}_6$ , аналогичных использованным в [43]. Следует отметить, что, несмотря на значительное количество имеющихся в литературе исследований указанных параметров в  $\text{SmB}_6$  (см., например, [43, 94, 95, 96, 97]), сопоставление экспериментальных данных  $R_H(T, H)$ ,  $\sigma(\omega, T)$  и  $S(T)$ , полученных на одном и том же достаточно чистом ( $\rho_{4.2\text{ К}}/\rho_{300\text{ К}} > 10000$ ) монокристаллическом образце гексаборида самария, насколько нам известно, ранее не проводилось.

Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  исследованных образцов  $\text{SmB}_6$  представлена на рис. 4.3а и в целом аналогична ранее опубликованным результатам [37, 42]. Ниже 70 К наблюдается близкий к активационному рост сопротивления, далее в интервале 6÷14 К экспериментальные данные хорошо аппроксимируются выражением  $\rho(T) \sim \exp(T_0 / T)$  с  $T_0 \approx 44 \div 46$  К для различных образцов  $\text{SmB}_6$ , а при температурах  $T < 5$  К зависимость  $\rho(T)$  выходит на насыщение.

Результаты измерений коэффициента Холла  $R_H(T, H)$ , выполненных в диапазоне магнитных полей  $H \leq 8$  Т, представлены на рис. 4.3б. В области температур ниже азотной можно выделить три характерных участка изменения

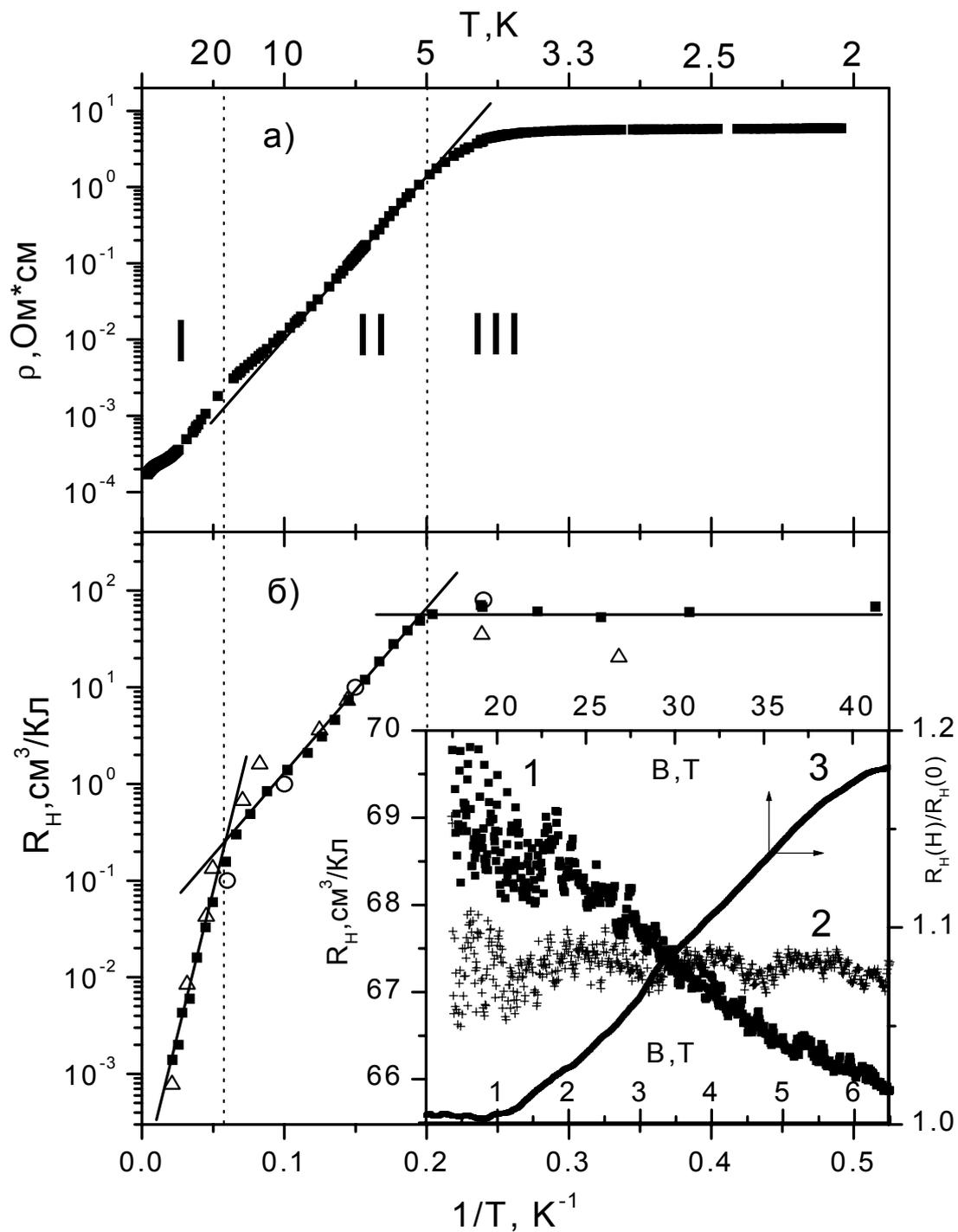


Рис. 4.3. Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и коэффициента Холла (б) в  $\text{SmB}_6$ . Символами (■) представлены измерения, выполненные в настоящей работе, ( $\Delta, O$ ) - данные [94] и [97] соответственно. На вставке приведены полевые зависимости коэффициента Холла: (1)  $T=4.2$  К (до 7 Т), (2)  $T=2$  К, (3)  $T=4.2$  К (в импульсном поле до 50 Т).

$R_H(T)$  (I - III на рис. 4.3). Близкое к активационному поведению  $|R_H| \sim \exp(T_0/T)$  на температурных зависимостях коэффициента Холла в интервалах 14÷50 К (I) и 6÷14 К (II) позволяет оценить параметры  $T_{0H}^I \approx 120$  К и  $T_{0H}^{II} \approx 45$  К. Отметим, что абсолютная величина и характер изменения коэффициента Холла  $R_H(T)$ , полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с результатами [94, 95, 97] (см. рис. 4.3б). Наиболее заметные различия наблюдаются в области гелиевых температур (область III на рис. 4.3б), причем разброс значений  $R_H(T \leq 5$  К), полученных разными авторами, по-видимому, обусловлен заметным отличием качества исследованных нами монокристаллов  $\text{SmB}_6$  ( $\rho(4.2\text{K})/\rho(300\text{K}) \geq 10000$ ) и образцов, измеренных в [94, 95, 97]. Кроме того, наряду с определением параметров активации из холловских измерений  $\text{SmB}_6$ , использование оригинальной схемы с вращением образца в магнитном поле (§2.2) позволило обнаружить нелинейный характер зависимости  $R_H(H)$  в окрестности гелиевых температур (см. вставку на рис. 4.3б). По амплитуде относительная нелинейность коэффициента Холла составила менее 5% в магнитном поле до 7 Т. Указанная нелинейность  $R_H(H)$  не наблюдается при температурах в окрестности 2 К (кривая 2 на вставке к рис. 4.3б). В то же время в интервалах температур I и II 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.

Как и в случае измерения параметров  $\rho(T)$  и  $R_H(T)$  в области  $T \leq 70$  К (рис. 4.3), на температурной зависимости коэффициента термоЭДС  $S(T)$  (рис. 4.4, кривая 1) можно выделить три характерных температурных интервала:

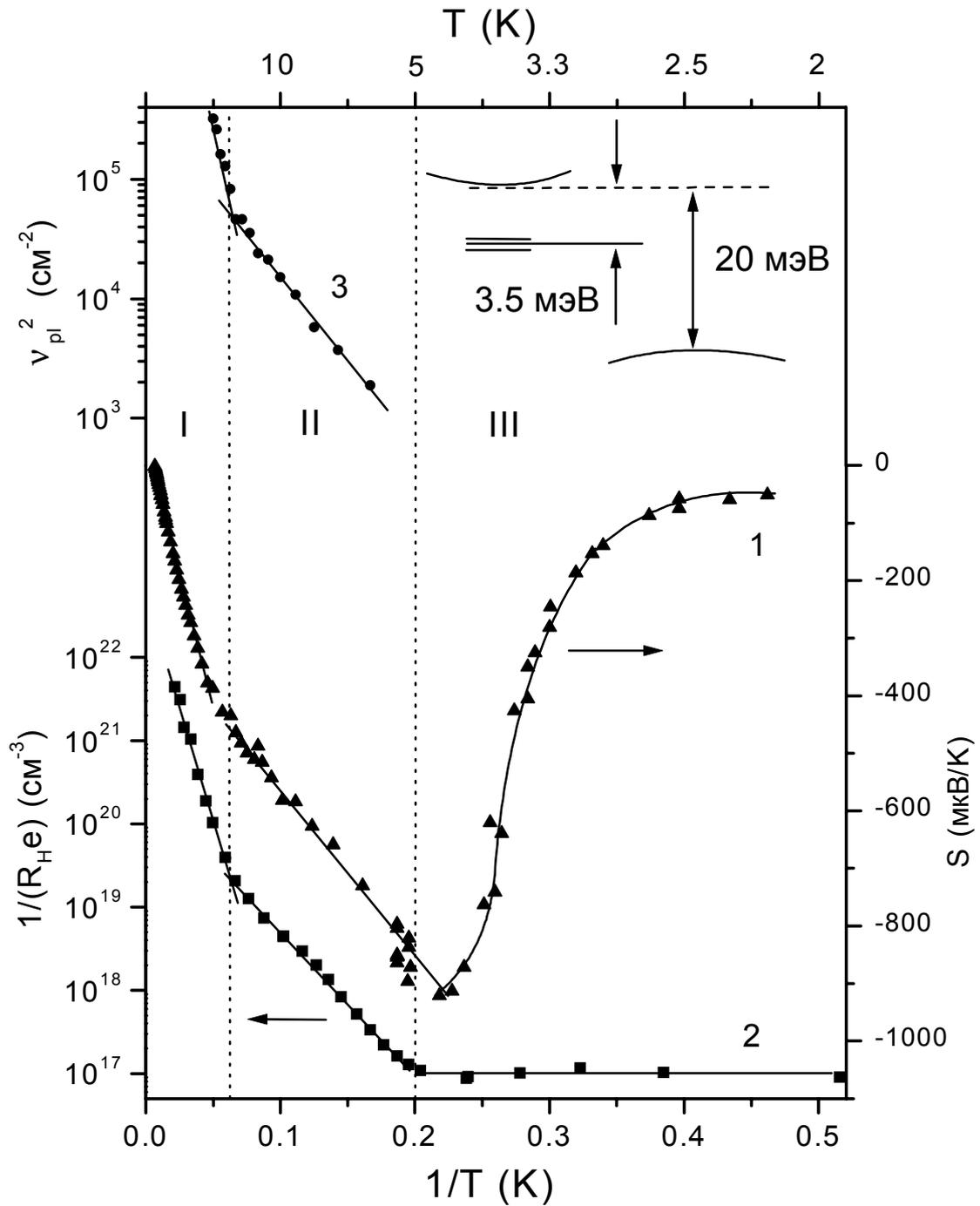


Рис. 4.4. Температурные зависимости транспортных характеристик  $\text{SmB}_6$ : 1-коэффициент Зеебека, 2-холловская концентрация носителей, 3-квадрат плазменной частоты  $\nu_{pl}^2$  (по данным [43]). На вставке изображена упрощённая схема зонной структуры  $\text{SmB}_6$ .

близкие к линейным в используемых координатах активационные участки  $S \sim T_0/T$  (I-II) и низкотемпературная область (III), отвечающая резкому падению абсолютной величины  $S(T)$  с понижением температуры. Значение  $T_{0S}^I$  и  $T_{0S}^{II}$ , оцененные по данным рис. 4.4 (кривая 1), составляют 115 К и 40 К соответственно. Интересно, что величина термоЭДС в области III с понижением температуры выходит на относительно низкие абсолютные значения  $S \leq 86.2$  мкВ/К  $=k_B/e$ , характерные для систем металлического типа.

В области собственной проводимости (область I на рис. 4.3, рис. 4.4) для интерпретации транспортных характеристик  $\text{SmB}_6$  воспользуемся феноменологическим полупроводниковым подходом, в рамках которого для описания поведения параметров  $\sigma(T)$ ,  $R_H(T,H)$  и  $S(T)$  в случае учёта двух групп носителей заряда справедливы следующие простые соотношения [77]:

$$S(T) = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{b-1}{b+1} \frac{E_g}{2k_B T} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n}{m_p} \right\}, \quad (4.1)$$

$$T_{0S}^I = \frac{E_g}{2k_B} \frac{b-1}{b+1}, \quad (4.2)$$

$$\ln |R_H| \sim \exp(T_{0H}/T) \sim E_g/2k_B T, \quad (4.3)$$

$$\mu_n - \mu_p = R_H \sigma. \quad (4.4)$$

В формулах (4.1)-(4.4) приняты следующие обозначения:  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $e$  - заряд электрона,  $\mu_n$ ,  $m_n$ ,  $\mu_p$ ,  $m_p$  - подвижности и эффективные массы электронов и дырок соответственно, а  $b = \mu_n/\mu_p$ . Используя полученные из температурных зависимостей коэффициентов Холла и Зеебека (рис. 4.4, кривые 1 и 2) значения  $T_{0H}^I$  и  $T_{0S}^I$ , с помощью (4.1)-(4.3) оценим соотношение подвижностей:  $b \sim 50$ . В результате, вследствие достаточно малой относительной величины  $\mu_p \sim 0.02\mu_n$  имеется возможность оценить из экспериментальных

данных рис. 4.3, рис. 4.4 в рамках соотношения (4.4) поведение температурной зависимости подвижности электронов  $\mu_n$  при использовании простейшей модели одной группы носителей заряда и данных  $\sigma \equiv \rho^{-1}$  из рис. 4.3.

Далее, с учётом приведенной в [43] температурной зависимости плазменной частоты  $\nu_{pl}^2$  электронов проводимости (кривая 3 на рис. 4.4), можно оценить эффективную массу  $m_n^*(T)$  и время релаксации  $\langle \tau_n \rangle$  носителей:

$$\nu_{pl}^2(T) = N e^2 / \pi m_n^*(T), \quad (4.5)$$

$$\mu_{n,p} = e \langle \tau_{n,p} \rangle / m_{n,p}^*. \quad (4.6)$$

Температурные зависимости эффективной массы электронов  $m_n^*(T)$  и времени релаксации носителей заряда обоих знаков  $\langle \tau_{n,p} \rangle$  показаны на рис. 4.5. Отметим, что для вычисления значений  $\langle \tau_p \rangle$  было использовано значение эффективной массы тяжёлых носителей (4f-дырок) в валентной зоне  $m_p = 1000 \pm 500 m_0$ , найденное в работе [37] из оптических измерений.

Воспользовавшись полученным значением  $m_n \approx 30 m_0$  и величиной энергии активации в области проводимости по состояниям в щели (область II на рис. 4.3 и рис. 4.4)  $E_{ex} = k_B T_0^H \approx 3.5$  мэВ, оценим радиус локализации "примесных" состояний  $a^*$ :

$$a^* = \hbar / \sqrt{2m^* E_{ex}} \approx 6 \text{ \AA}. \quad (4.7)$$

Столь малое значение параметра  $a^*$ , по-видимому, позволяет сделать выбор в пользу интерпретации низкотемпературных свойств  $\text{SmB}_6$  в рамках экситон-поляронной модели Кикоина-Мищенко [98, 99]. Отметим, что эта модель объясняет возникновение дополнительных локальных мод в колебательном спектре  $\text{SmB}_6$ , а также позволяет выполнить детальный анализ коллективных низкочастотных возбуждений, обнаруженных в экспериментах по неупругому

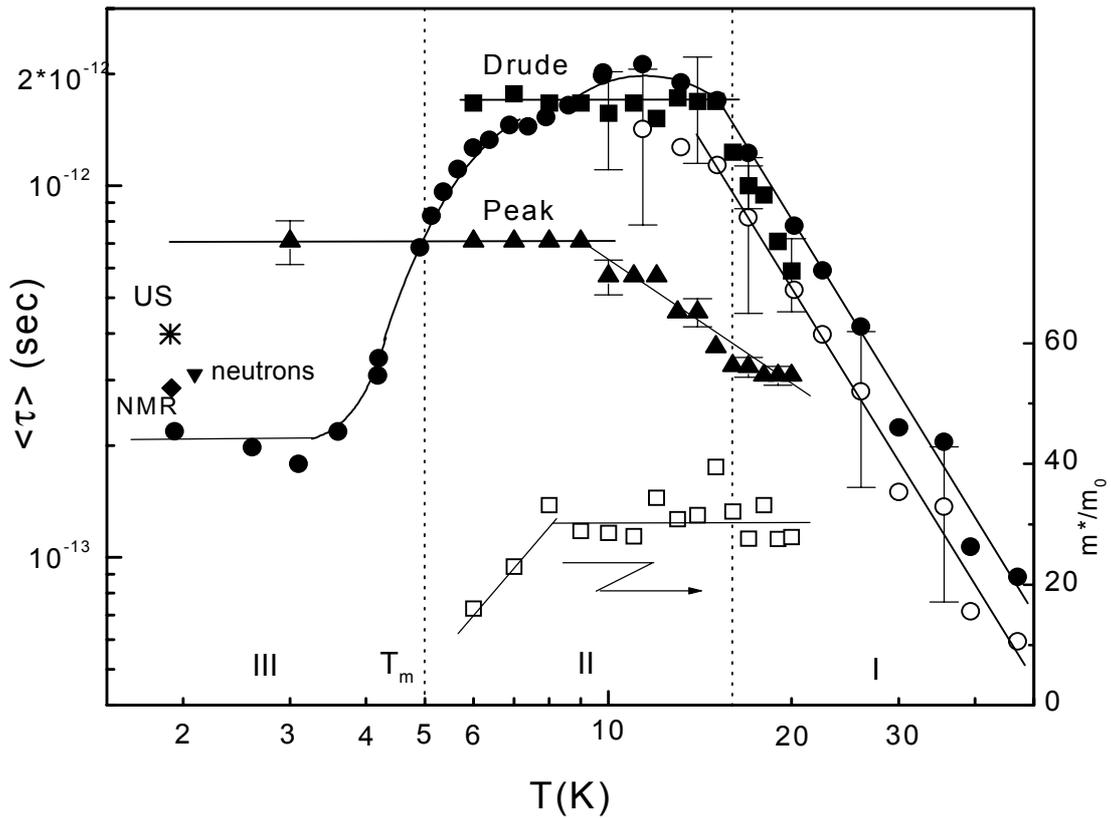


Рис. 4.5. Температурные зависимости эффективной массы  $m_n^*(T)$  ( $\square$ ) и времени релаксации  $\langle \tau_{n,p} \rangle$ , полученные из анализа результатов транспортных измерений на постоянном токе ( $\bullet$ -электроны,  $\circ$ -дырки), рассчитанные из приведенных в [43] параметров свободных носителей  $\sigma_{\text{Drude}}$  ( $\blacksquare$ ) и осциллятора с частотой  $24 \text{ cm}^{-1}$   $\sigma_{\text{Peak}}$  ( $\blacktriangle$ ). Для сравнения приведены литературные данные, полученные из экспериментов по скорости релаксации ЯМР ( $\blacklozenge$ ) [102], неупругому рассеянию нейтронов ( $\blacktriangledown$ ) [100] и затуханию ультразвука ( $*$ ) [40].

рассеянию нейтронов в окрестности энергий  $\Delta E \approx 14$  мэВ [100]. При этом, развивая подход [98] в применении к анализу экспериментальных данных рис. 4.3 и рис. 4.4, 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 ( $a_{ex} \approx 4 \div 6 \text{ \AA}$ ). Простейшие оценки боровского радиуса экситона  $a_{ex} \approx 2\epsilon m_0 a_B / m^*$  ( $a_B$ -боровский радиус) и его энергии  $E_{ex} \approx \frac{m^* e^4}{4\epsilon^2 \hbar^2}$ , с учетом значений  $m^* \approx 30m_0$  и  $\epsilon \approx 600$  [43], приводят к близким величинам  $a_{ex} \leq 10 \text{ \AA}$  и  $E_{ex} \geq 1$  мэВ.

### **4.3. Обсуждение результатов.**

Обращает на себя внимание, что в окрестности гелиевых температур  $T \leq 5$  К (область III на рис. 4.3, рис. 4.4) поведение всех исследованных в настоящей работе физических величин оказывается аномальным. Кроме того, из литературных данных известно, что вблизи  $T_m \approx 5$  К в гексабориде самария обращается в нуль коэффициент теплового расширения [101], наблюдается заметное изменение упругого модуля  $C_{11}$  [40], смена режима спин-решеточной релаксации ЯМР [102], максимум квадратичного вклада в отрицательное магнитосопротивление [103] и т.д. Столь значительные изменения термодинамических и кинетических характеристик  $\text{SmB}_6$ , по-видимому, свидетельствуют в пользу фазового перехода в электронной подсистеме при  $T_m \approx 5$  К.

Развивая представления, вытекающие из модели Кикоина-Мищенко [98, 99], следует предположить, что такой переход может являться следствием конденсации экситонов с образованием в  $\text{SmB}_6$  электронно-дырочных капель (ЭДК) субмикронного размера [104, 105]. В отличие от классических полупроводников с ЭДК, в которых носители заряда и экситоны генерируются за счет фотовозбуждения, в  $\text{SmB}_6$  быстрые зарядовые флуктуации на каждом Sm-центре являются источником носителей в зоне проводимости и на экситонных уровнях при гелиевых температурах. Оценки значений основных параметров конденсированной фазы - критической концентрации  $n_c \sim a_{ex}^{-3} \approx 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и энергии связи  $E_I \sim E_{ex} \sim 10 k_B T \approx 3 \div 5 \text{ мЭВ}$  - также свидетельствуют в пользу данной интерпретации [104], а присутствие поляронных эффектов [99] должно существенно облегчить переход экситонов в конденсированную фазу. Кроме того, собственные дефекты и примеси в  $\text{SmB}_6$  за счет искажения кристаллической решетки в непосредственной окрестности примесных центров, по-видимому, должны оказывать определяющее воздействие на формирование ЭДК. Как следствие, степень легирования и характер распределения примеси в кристаллах гексаборида самария будут являться основными факторами, определяющими появление аномалий низкотемпературных свойств  $\text{SmB}_6$ .

Альтернативный сценарий формирования основного состояния в  $\text{SmB}_6$ , предложенный в работе [106], основывается на результатах расчётов в рамках модели Фаликова-Кимбалла. Согласно предсказаниям [106] непосредственно для гексаборида самария, бозе-эйнштейновская конденсация экситонов в  $\text{SmB}_6$  должна сопровождаться электронным сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода и, как следствие, значительным увеличением

поляризуемости в области перехода. Полученные в настоящей работе при моделировании экспериментальных данных рис. 4.2а с помощью соотношений Крамерса-Кронига (1.1), (1.2) оценки статической диэлектрической проницаемости дают для гелиевых температур значение  $\epsilon \approx 10^4$  (рис. 4.2б), которое хорошо согласуется с данным предположением. Отметим, что меньшие значения  $\epsilon \approx 600$ , наблюдаемые в субмиллиметровом диапазоне [43], не противоречат общепринятым представлениям о характере подобных переходов, так как диэлектрическая проницаемость обычно сильно уменьшается с ростом частоты (§1.1.3).

Отметим, что возникновение низкочастотной дисперсии  $\sigma(\omega)$  в  $\text{SmB}_6$  (рис. 4.1) можно объяснить как в подходе Кикоина-Мищенко, так и в подходе Фаликова-Кимбалла. В первом случае дисперсию и появление релаксационных членов в функции динамического отклика следует связать с поляронными эффектами. Во втором - дисперсию  $\sigma(\omega)$  обуславливают сегнетоэлектрические эффекты. Однако, независимо от конкретного микроскопического механизма, можно утверждать, что появление низкочастотного вклада отражает формирование у  $\text{SmB}_6$  когерентного основного состояния при гелиевых температурах (см. также §1.1.1).

#### **4.4. Моносилицид железа $\text{FeSi}$ .**

Моносилицид железа  $\text{FeSi}$ , также как и  $\text{SmB}_6$ , являющийся узкозонным полупроводником с непрямой щелью ( $E_g \sim 60$  мэВ), представляет значительный интерес для исследователей благодаря своим необычным термодинамическим, транспортным и магнитным характеристикам, во многом напоминающим свойства Кондо-изоляторов [46, 89, 107]. Несмотря на многообразие

теоретических подходов, привлекаемых для объяснения аномальных физических свойств FeSi [89, 107, 108, 109, 110], вопрос о природе этих аномалий до сих пор остаётся дискуссионным.

Ранее у FeSi была обнаружена значительная дисперсия  $\sigma(\omega)$  в микроволновом диапазоне в окрестности гелиевых температур [45]. Поэтому представляет интерес исследовать физические свойства FeSi по программе, аналогичной реализованной в §4.1-§4.3 для SmB<sub>6</sub>.

Экспериментальные результаты частотных зависимостей динамической проводимости  $\sigma'(\omega, T)$  на частотах  $\nu = \omega/2\pi = 1 \div 1000$  МГц совместно с литературными данными показаны на рис. 4.6. Отметим, что значительные методические сложности, возникающие при измерениях диэлектрической проницаемости низкоомных образцов с использованием описанной в гл. 2 экспериментальной установки, не позволяют выполнить измерения  $\varepsilon'(\omega, T)$  с приемлемой точностью, поэтому для оценки величины  $\varepsilon'(\omega, T)$  на частотах ниже  $\nu \sim 10^{12}$  Гц ( $100 \text{ см}^{-1}$ ) использовалось моделирование экспериментальных данных  $\sigma'(\omega)$ ,  $\varepsilon(\omega)$  при помощи набора из 7 невзаимодействующих осцилляторов вида (1.14) (сплошные линии на рис. 4.6). Параметры модели приведены в таблице 4.2 (все значения указаны в  $\text{см}^{-1}$ ,  $\gamma \equiv \tau^{-1}$ ).

Таблица 4.2. Параметры набора осцилляторов.

$\omega_{ph1}$	$\gamma_{ph1}$	$\omega_{ph2}$	$\gamma_{ph2}$	$\omega_{ph3}$	$\gamma_{ph3}$	$\omega_{IR}$	$\gamma_{IR}$
202	7	326	20	450	12	20000	35000
$\omega_{MW}$		$\gamma_{MW}$		$\omega_{FIR1}$	$\gamma_{FIR1}$	$\omega_{FIR2}$	$\gamma_{FIR2}$
4.2 К	10 К	4.2 К	10 К	1070	871	4050	7780
38.7	14.1	300	300				

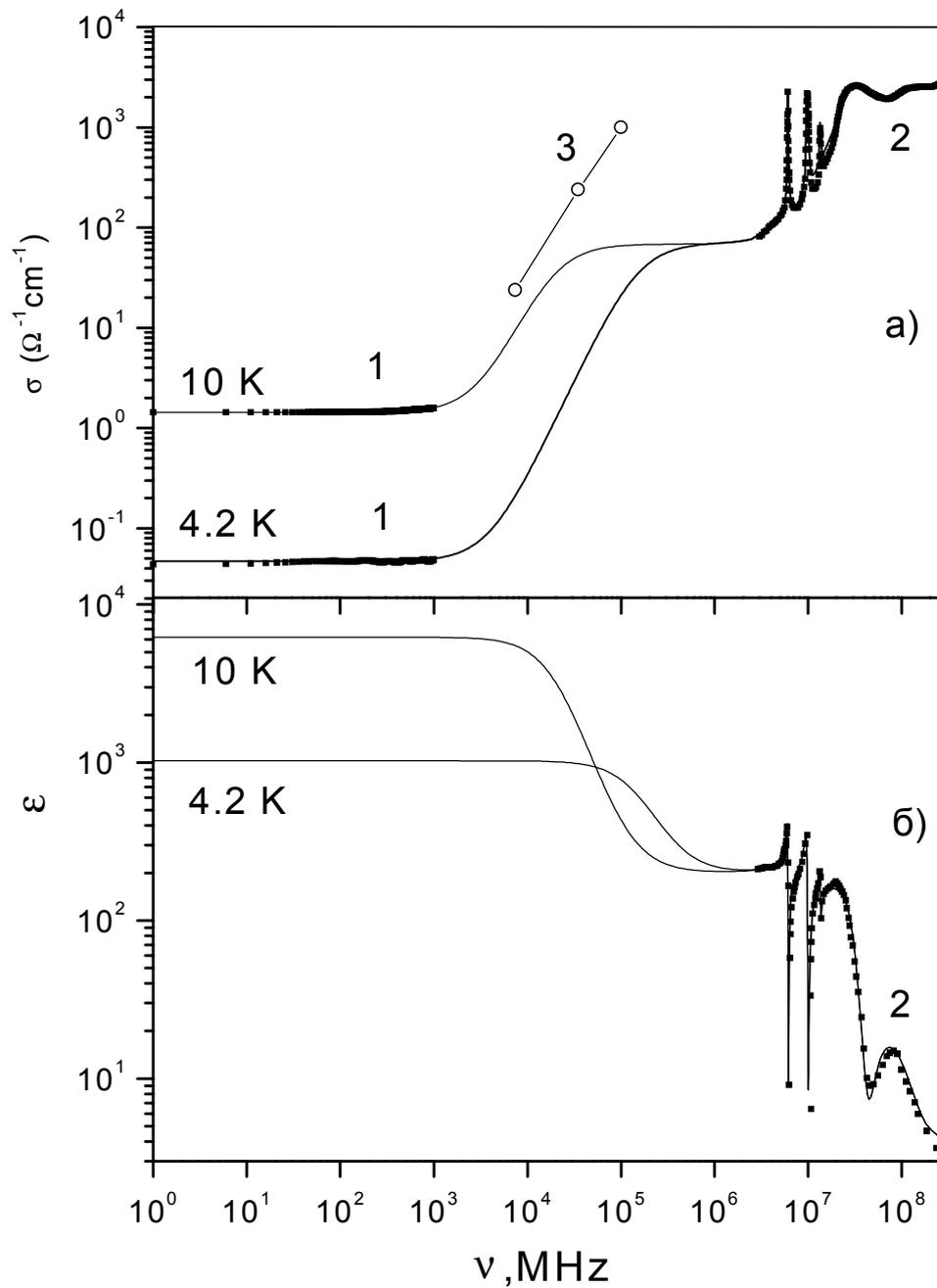


Рис. 4.6. а) - экспериментальные частотные зависимости динамической проводимости (1) и литературные данные измерений в инфракрасном (2) [111] и субмиллиметровом (3) [45] диапазонах. Сплошные линии - модельный расчёт (см. текст). б) - ожидаемая дисперсия диэлектрической проницаемости, рассчитанная из данных рис. 4.6а.

Из результатов рис. 4.6 видно, что в FeSi, в отличие от SmB<sub>6</sub>, вплоть до частот порядка 1 ГГц дисперсия проводимости весьма незначительна, поэтому основной участок роста  $\sigma'(\omega)$ , достигающий двух порядков величины, должен, по-видимому, приходиться на субмиллиметровый диапазон частот. Отметим, что полученные в работе [45] данные  $\sigma'(\omega)$  (рис. 4.6, кривая 3) не противоречат такому предположению, хотя абсолютные значения динамической проводимости для 7.4, 35 и 100 ГГц, по-видимому, существенно завышены, что может быть связано, например, с точным учётом форм-фактора в резонаторной методике, использованной в [45] или различным качеством использованных образцов FeSi.

Таким образом, следуя аргументам, использованным в §4.1 для анализа дисперсии динамической проводимости SmB<sub>6</sub>, можно заключить, что привлечение стандартных механизмов прыжкового транспорта по локализованным состояниям (§1.1.4) для интерпретации низкотемпературной динамической проводимости FeSi [45], как и для SmB<sub>6</sub>, представляется достаточно сомнительным. Для анализа механизмов проводимости и природы основного состояния FeSi целесообразно привлечь результаты измерений гальваномагнитных характеристик на постоянном токе. На рис. 4.7 изображены полученные в настоящей работе температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$ , коэффициента Холла  $R_H(T)$  в магнитном поле  $H=12.5$  кЭ и коэффициента термоЭДС  $S(T)$  из работ [112, 113]. Отметим, что зависимости  $\rho(T)$  на постоянном и переменном токе, в пределах абсолютной погрешности радиочастотных измерений, практически совпадают во всём исследованном температурном диапазоне. По аналогии с SmB<sub>6</sub>, выделим 3 характерных температурных интервала изменения кинетических характеристик (I-III на

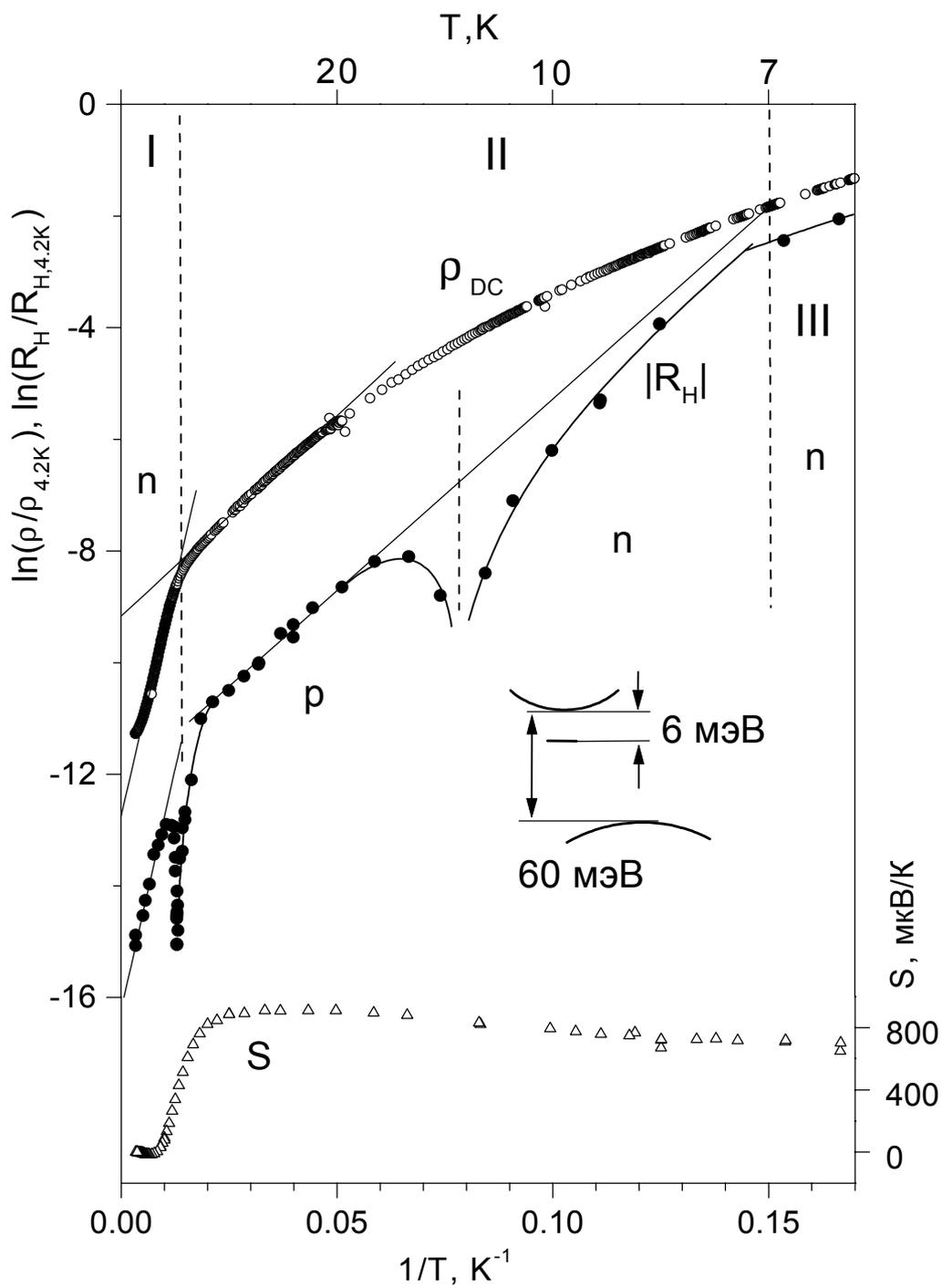


Рис. 4.7. Температурные зависимости транспортных характеристик FeSi на постоянном токе. На вставке изображена упрощённая схема зонной структуры FeSi.

рис. 4.7). В области собственной проводимости I ( $75 < T < 300$  К) все исследованные параметры демонстрируют активационное поведение, соответствующее термическому возбуждению носителей через непрямую щель с  $E_g \approx 60$  мэВ. В начале интервала II ( $15 < T < 60$  К) энергия активации удельного сопротивления и коэффициента Холла уменьшается до  $E_{ex} \approx 6$  мэВ, а зависимость  $S(T)$  выходит на насыщение. Наибольший интерес представляет поведение  $R_H(T)$ : как следует из данных рис. 4.7, при понижении температуры на кривой  $R_H(T)$  наблюдаются две точки инверсии знака коэффициента Холла при температурах  $T_{inv}^H \approx 75$  К и  $T_{inv}^H \approx 12.5$  К.

Анализ транспортных характеристик [81, 112, 113, 114] FeSi позволяет сделать предположение, что наиболее полная и последовательная интерпретация низкотемпературных аномалий физических свойств этого соединения может быть достигнута в рамках модели Хаббарда. При этом в качестве носителей заряда в области низких температур могут выступать магнитные поляроны [91], образованные в результате поляризации магнитных моментов на Fe-центрах, расположенных в ближайшем окружении носителя в верхней хаббардовской полосе - зоне проводимости (см. схему на рис. 4.7). Образование магнитных поляронов сопровождается существенной перенормировкой плотности состояний, причем корреляционные эффекты при понижении температуры приводят к формированию многочастичного резонанса на уровне Ферми [115, 116]. В этой модели ожидаемое возникновение сильной дисперсии проводимости в диапазоне частот  $10 \div 1000$  ГГц (рис. 4.6), проявляющейся в виде дополнительной широкой полосы поглощения и высоких значений диэлектрической проницаемости при гелиевых температурах следует интерпретировать как переход к когерентному режиму спиновых флуктуаций,

связанных с образованием в матрице FeSi магнитных микрообластей размером  $\sim 10 \text{ \AA}$ , ответственных за аномальные магнитные свойства этого соединения [114]. Однако для окончательного выяснения этого вопроса требуется проведение прямых спектроскопических исследований в миллиметровой и субмиллиметровой областях спектра.

В заключение приведём несколько оценок характеристик носителей заряда в FeSi. Эффективную массу  $m^*$  можно определить, воспользовавшись соотношением  $m^* = e \langle \tau_{e-ph} \rangle / \mu_{n,p}$ , где  $\langle \tau_{e-ph} \rangle$  - время релаксации. Для параметра  $\langle \tau_{e-ph} \rangle$  используем значение  $\Gamma \approx 1 / \langle \tau_{e-ph} \rangle \approx 3 \div 4 \text{ мэВ}$ , где  $\Gamma$  - ширина линии рассеяния поляризованных нейтронов [117]. Близкое значение  $\langle \tau_{e-ph} \rangle \approx 1.7 \cdot 10^{-13} \text{ с}$  можно получить из оценок ширины линий оптических фононов [111] и коэффициента затухания осциллятора, соответствующего поглощению в микроволновом диапазоне  $\tau = \gamma_{MW}^{-1} \approx 1.1 \cdot 10^{-13} \text{ с}$  (см. табл. 4.2). Воспользовавшись выражениями (4.1)-(4.4) (см. §4.1), можно оценить по данным рис. 4.7 в области собственной проводимости подвижность носителей:  $b = \mu_n / \mu_p \approx 1.5$ ,  $\mu_n, \mu_p \approx 4 \div 6 \text{ см}^2/\text{В/с}$  [112]. С учётом приведенных оценок  $\langle \tau_{e-ph} \rangle$  и  $\mu_{n,p}$  для  $m^*$  получаем значение  $m^*(T \approx 200 \text{ К}) \approx 50 m_0$ . Далее, из оценки радиуса локализации состояний в запрещённой зоне по формуле (4.7) имеем:  $a_p \approx 3.5 \text{ \AA}$ . С учётом приведенных выше аргументов, энергия активации  $E_{ex} \approx 6 \text{ мэВ}$  по видимому отвечает энергии магнитного полярона, а параметр  $a_p$  является радиусом поляронного состояния. Однако для более детального выяснения вопроса о природе основного состояния FeSi, помимо спектральных исследований, требуются прецизионные измерения магнитных свойств монокристаллического моносилцида железа при гелиевых температурах.

## 5. Диэлектрические свойства и критическое поведение низкоразмерных магнетиков $\text{CuGeO}_3$ и $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ .

Низкоразмерные магнитные системы, к которым относятся изученные в настоящей работе металлооксидные соединения  $\text{CuGeO}_3$  и  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$ , обладают целым рядом необычных свойств. Наибольший интерес исследователей связан с возможностью существования в них специфических спин-фононных взаимодействий, которые приводят к нестабильности решётки с последующим удвоением её периода в области низких температур (спин-Пайерлсовским (SP) переходом). Измерения магнитной восприимчивости  $\text{CuGeO}_3$  и  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$  позволили установить возникновение щели в спектре магнитных возбуждений при температурах соответственно  $T_c \approx 14$  К для  $\text{CuGeO}_3$  [5] и  $T_c \approx 35$  К для  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$  [56], что является одним из характерных признаков SP-перехода.

Как уже отмечалось в §1.2.3 выше, диэлектрический отклик в SP-соединениях исследован недостаточно подробно, а опубликованные в литературе данные в ряде случаев носят противоречивый характер. Например, в [118] сообщается о наличии  $\lambda$ -аномалии на температурных зависимостях  $\varepsilon(\omega, T)$   $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$  для частоты  $\nu = \omega/2\pi = 16.5$  ГГц, в то время как в работе [119] измерения диэлектрической проницаемости этого материала на частоте 36 ГГц показали отсутствие таких особенностей. Особый интерес к изучению диэлектрической проницаемости  $\alpha\text{-NaV}_2\text{O}_5$  связан с тем обстоятельством, что в данном соединении были обнаружены значительные отклонения от спин-Пайерлсовского поведения (см. например [58]), по-видимому, связанные с влиянием зарядового упорядочения.

Таким образом, в рамках настоящей работы были поставлены следующие цели. Во-первых, выполнить сравнительный анализ частотных и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega, T)$  для  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  и  $\text{CuGeO}_3$ . Полученная информация позволит судить о возможном влиянии процессов зарядового упорядочения в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  на физическую картину фазового перехода в этом соединении. Другая задача заключалась в количественном анализе существующих данных по критическому поведению различных физических величин в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  в окрестности  $T=T_c$  и сопоставлению наблюдаемых  $\lambda$ -аномалий с теоретическими предсказаниями для фазовых переходов второго рода.

### **5.1. Диэлектрические свойства $\text{CuGeO}_3$ и $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .**

Для измерения диэлектрической проницаемости высококачественных монокристаллов  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  и  $\text{CuGeO}_3$  в диапазоне частот  $\nu=\omega/2\pi=1 \text{ МГц} \div 1 \text{ ГГц}$  и температур  $4.2 \leq T \leq 300 \text{ К}$  использовалась описанная в гл. 2 методика, причём вследствие ограничений, присущих ячейкам конденсаторного типа, измерения  $\epsilon$  проводились только в плоскости скола монокристаллов (что соответствует ориентации электрического поля вдоль оси **c** для  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  и вдоль оси **a** для  $\text{CuGeO}_3$ ). Поскольку активная часть импеданса образцов  $Z=R+iX$  при низких температурах оказалась значительно больше реактивной  $|R| \gg |X|$  и существенно превышала предел измерений прибора  $\sim 10^5 \text{ Ом}$ , для измерений оказалась доступной величина  $X=(\omega C)^{-1}$ , по которой с помощью стандартной формулы для плоского конденсатора рассчитывалась диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(\omega, T)$ . Абсолютная погрешность измерения  $\epsilon$  определялась, в основном, точностью

измерений геометрических размеров конденсатора и влиянием краевых эффектов и в нашем случае не превышала 20%. В то же время относительная точность измерений оказывалась значительно выше и достигала  $10^{-4}$ .

Измерения частотной зависимости диэлектрической проницаемости образцов  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  и  $\text{CuGeO}_3$  при фиксированных температурах  $T$  в интервале  $4.2 \leq T \leq 300$  К показали, что для обоих материалов в исследованном диапазоне частот 1 МГц÷1 ГГц дисперсия диэлектрической проницаемости практически отсутствует:  $\varepsilon(\omega, T = \text{const}) \approx \text{const}$ . Из этого можно заключить, что в данном частотном диапазоне для характерного времени  $\tau$  релаксационных процессов выполняется условие  $\omega\tau \ll 1$ , и следовательно, значение  $\tau$  должно быть существенно меньше  $10^{-10}$  с.

Графики температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T, \omega = \text{const})$  в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  и  $\text{CuGeO}_3$  приведены на рис. 5.1. Видно, что при температурах  $T \leq 100$  К диэлектрическая проницаемость  $\text{CuGeO}_3$  постоянна в пределах точности измерений, что хорошо согласуется с литературными данными  $\varepsilon(\omega, T)$  на низких частотах (100 Гц÷3 кГц) [120], в то время как для  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  кривые  $\varepsilon(\omega, T)$  в интервале  $T \leq 100$  К сначала выходят на насыщение, а при  $T_c = 33.2$  К демонстрируют отчётливую аномалию  $\lambda$ -типа с амплитудой скачка около 0.5 %. Последовательные циклы охлаждения и нагрева в окрестности  $T_c$  не показывают заметного гистерезиса, что согласуется с тем, что магнитный переход у  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  является фазовым переходом второго рода.

Таким образом, выполненные в настоящей работе измерения диэлектрической проницаемости образцов  $\text{CuGeO}_3$  и  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  в диапазоне частот 1 МГц÷1 ГГц, совместно с литературными данными [120, 61, 118],

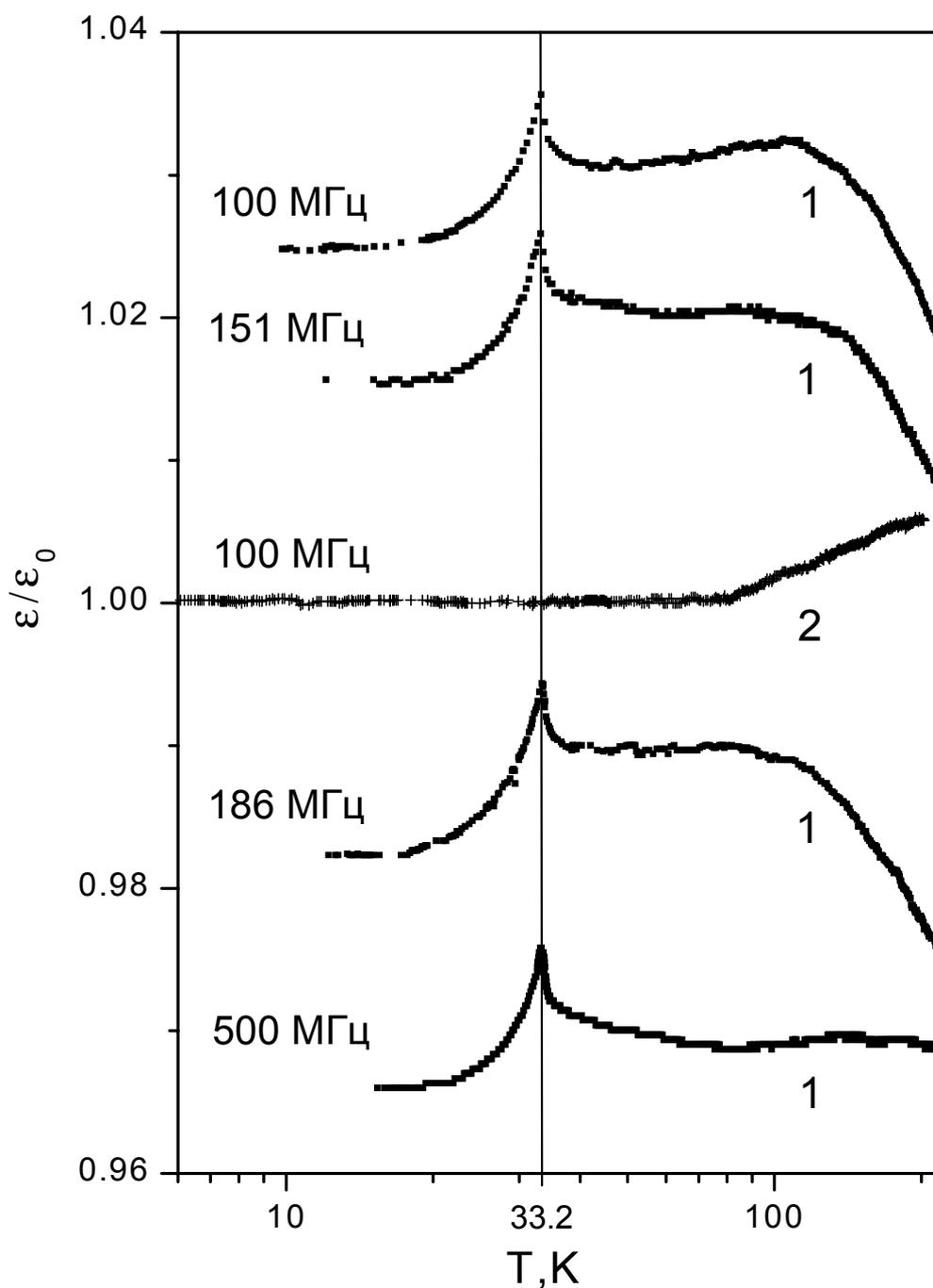


Рис. 5.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на различных частотах в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (1) и  $\text{CuGeO}_3$  (2). Данные нормированы на значения  $\epsilon$  при температуре  $T=10$  К и искусственно сдвинуты.

позволяют установить, что на температурных зависимостях  $\varepsilon(\omega, T)$  в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  наблюдаются отчётливые особенности при  $T=T_c \approx 35$  К, в то время как в случае  $\text{CuGeO}_3$  диэлектрическая проницаемость в окрестности SP-перехода практически постоянна. Отметим, что наблюдаемые аномалии  $\varepsilon(\omega, T)$  в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  не могут являться следствием изменения решёточных постоянных, так как относительная амплитуда последних, согласно данным дилатометрических измерений [59], оказывается почти на два порядка меньше. Поскольку вопрос о природе фазового перехода в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  при  $T_c \approx 35$  К до сих пор остаётся предметом дискуссий, с целью уточнения возможного сценария зарядового упорядочения целесообразно подробнее рассмотреть критическое поведение различных параметров в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  в окрестности перехода.

### **5.2. Универсальное критическое поведение в $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .**

Практически не зависящая от температуры базовая линия делает возможным точный количественный анализ наблюдаемой на температурной зависимости  $\varepsilon(T)$   $\lambda$ -аномалии (рис. 5.1). Прежде чем перейти к рассмотрению критического поведения в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  в окрестности  $T_c$ , кратко суммируем основные теоретические предсказания для фазовых переходов второго рода [3, 121, 122, 123].

Представим температурную зависимость некоторой физической величины  $y(T)$  в окрестности перехода в виде суммы двух вкладов:

$$y(T) = A_1 + B_1 f_1(T - T_c) \text{ для } T > T_c \quad (5.1a)$$

$$y(T) = A_2 + B_2 f_2(T - T_c) \text{ для } T < T_c, \quad (5.1b)$$

где  $f_{1,2}(x \rightarrow 0) = \infty$ , а индексы 1,2 обозначают параметры выше и ниже точки перехода второго рода. В широко используемом приближении расходящаяся часть  $f_{1,2}(T - T_c)$  может быть записана в виде [122]

$$f_{1,2}(T - T_c) = |T - T_c|^{-p_{1,2}}. \quad (5.2)$$

При этом теория скейлинга [122] требует равенства критических показателей выше и ниже температуры перехода  $p_1 = p_2 = p$ .

Поскольку в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  наблюдается аномалия диэлектрической проницаемости, в качестве исходной физической модели представляется естественным рассмотреть фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Этот класс фазовых переходов изучен наиболее подробно и хорошо описывается теорией Ландау [3]. Диэлектрическая проницаемость (без учёта флуктуаций) следует закону Кюри (1.19), и в случае  $y \equiv \varepsilon$  для параметров в (5.1)-(5.2) справедливы следующие соотношения:  $A_1 = A_2 = 0$ ,  $|B_1| = 2|B_2|$ ,  $p_1 = p_2 = 1$  [3]. Для теплоёмкости  $c(T)$  в том же приближении имеет место конечный скачок, причём должны выполняться условия  $B_1 = B_2 \equiv 0$  и  $A_2 > A_1$  [3, 121]. Учёт флуктуаций приводит к возникновению расходимости  $c(T)$  в точке перехода с  $p_1 = p_2 = 0.5$  [3].

На рис. 5.2а и б показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости и "расходящейся" части теплоёмкости  $\delta c(T)$  из работы [58]. Оказалось, что как  $\varepsilon(T)$ , так и  $\delta c(T)$  в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  демонстрируют значительные отклонения от описанного выше "классического" поведения, даже если предположить, что на расходящуюся часть  $\varepsilon(T)$  накладывается значительный температурный ход, так что в формуле (5.1)  $A_{1,2} \neq 0$ . Прежде всего, оказалось невозможным аппроксимировать экспериментальные данные для  $\varepsilon(T)$  и  $\delta c(T)$ , а

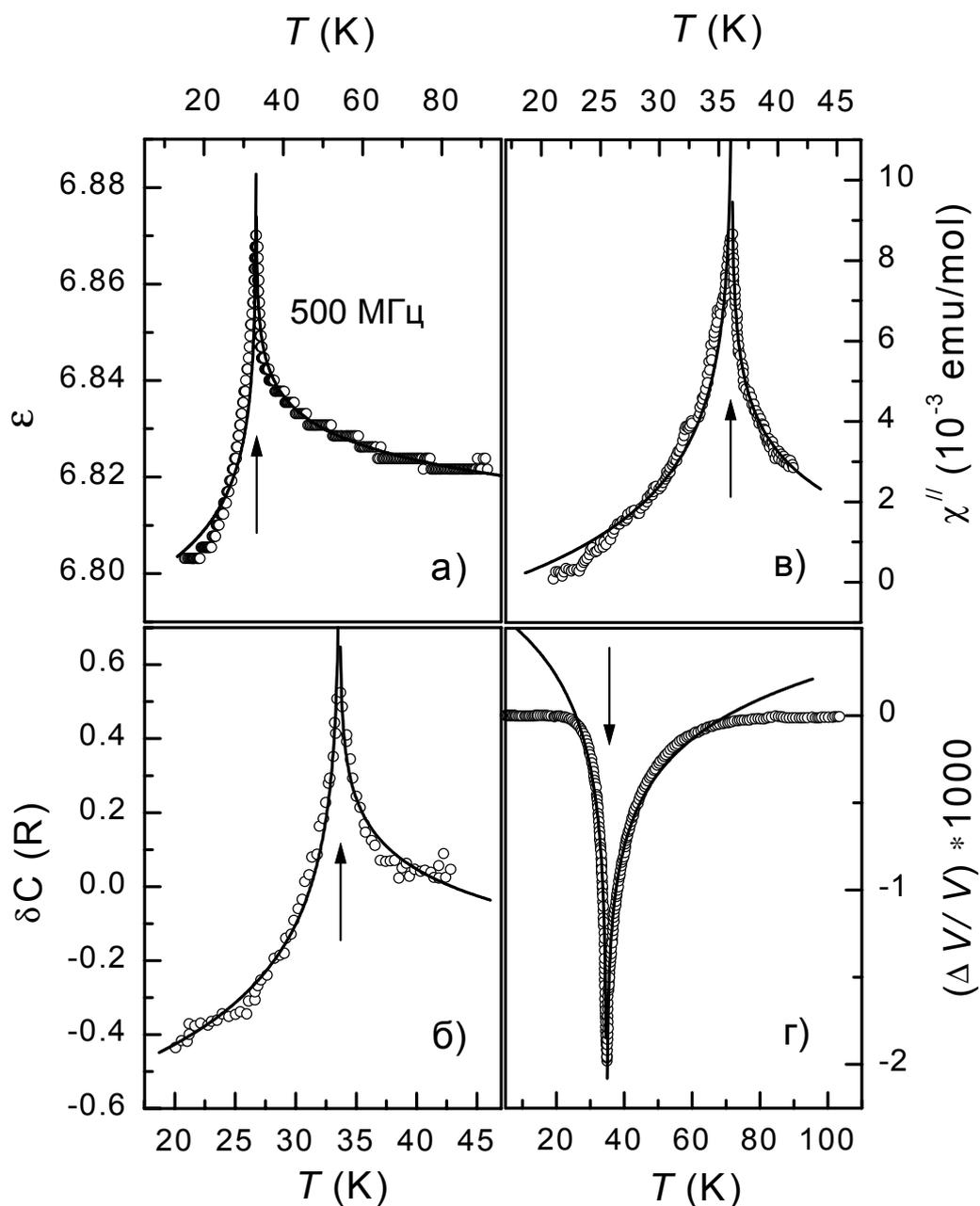


Рис. 5.2. Критическое поведение диэлектрической проницаемости (а), аномальных частей теплоёмкости [58] (б), магнитных потерь  $\chi''(T)$  на частоте 36.2 ГГц (в) [57] и скорости распространения ультразвука [60] (г). Точки соответствуют экспериментальным данным, линии - логарифмическая аппроксимация (5.3), стрелками обозначены температуры перехода, перечисленные в табл. 5.1.

также критическое поведение  $\chi''(T)$  ([57], рис. 5.2в) и аномальную часть скорости распространения ультразвука  $\Delta V/V(T)$  ([60], рис. 5.2г) с использованием соотношений (5.1)-(5.2). При анализе данных с применением нелинейного метода наименьших квадратов Левенберга-Маркуардта наблюдалась отчётливая тенденция  $p_{1,2} \rightarrow 0$ , сопровождаемая соответствующим ростом параметров  $B_{1,2}$ . Этот результат показывает, что для  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  характерна или логарифмическая расходимость физических величин, или конечный скачок при  $T=T_c$ . Далее обе этих возможности будут проанализированы нами количественно.

В случае логарифмической расходимости функции  $f_{1,2}(T-T_c)$  совпадают и имеют вид [123]:

$$f_{1,2}(T - T_c) = \ln \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|. \quad (5.3)$$

Отметим, что для сегнетоэлектриков смена степенной зависимости (5.2) на логарифмическую (5.3) отражает понижение размерности флуктуаций [3], что кажется достаточно естественным для низкоразмерных систем, подобных  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

Так как критическая температура известна, уравнения (5.1)-(5.3) содержат два подгоночных параметра выше и ниже перехода, и области  $T > T_c$  и  $T < T_c$  можно проанализировать по отдельности. Использование для аппроксимации экспериментальных данных формул (5.1)-(5.3) не приводит к возникновению отмеченных выше проблем со сходимостью численной процедуры. Как следует из рис. 5.2, на котором линиями обозначены результаты численных расчётов по формулам (5.1)-(5.3), для всех представленных

физических величин использование логарифмического закона (5.3) приводит к вполне удовлетворительному согласию с экспериментом.

Тем не менее, и в случае логарифмической расходимости соотношения между параметрами в уравнении (5.1) заметно отличаются от ожидаемых в стандартной теории [3, 121-123]. Для фазового перехода второго рода должно выполняться условие  $|B_1|=|B_2|$  [123], в то время как анализ экспериментальных данных даёт для теплоёмкости  $|B_2|\approx 2|B_1|$ , диэлектрической проницаемости  $|B_2|\approx 3|B_1|$  и для магнитных потерь  $|B_2|\approx 1.4|B_1|$ . Наилучшее «совпадение» наблюдается для скорости распространения ультразвука, хотя и в этом случае  $|B_2|\approx 1.2|B_1|$ . Такая асимметрия  $\lambda$ -точки при фазовом переходе ( $|B_2|>|B_1|$ ) сопровождается выполнением неравенства  $|A_1|>|A_2|$  для величин  $\varepsilon(T)$ ,  $\delta c(T)$  и  $\chi''(T)$  (рис. 5.2а-в). Следует подчеркнуть, что в теории Ландау большее значение теплоёмкости всегда соответствует фазе с конечным значением параметра порядка, и для  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  должно выполняться условие  $|A_1|<|A_2|$ .

Другой неожиданный аспект нашего анализа заключается в том, что все физические величины демонстрируют *универсальное* критическое поведение, описываемое логарифмической расходимостью (5.3). В то же время существующая теория фазовых переходов второго рода предсказывает различное критическое поведение для разных величин, например, для теплоёмкости и диэлектрической проницаемости [3, 122].

Наблюдаемые отклонения от стандартной теории фазовых переходов второго рода, дающей «жёсткое» описание структуры критической области, ставят вопрос о том, в какой мере этот результат устойчив к выбору математической процедуры. Напомним, что случаю  $p \rightarrow 0$  в степенной расходимости (5.2) может соответствовать не только логарифмическое

поведение, но и конечный скачок физической величины. В случае конечного скачка выберем функции  $f_{1,2}$  в модельном виде:

$$f_{1,2}(T - T_c) = \left( |T - T_c|^{p_{1,2}} + D_{1,2} \right)^{-1}. \quad (5.4)$$

Феноменологическое описание набора экспериментальных данных, представленного на рис. 5.2, с помощью формул (5.1), (5.4), показано на рис. 5.3. Несмотря на то, что число свободных параметров в этом случае достигает четырёх, численная процедура аппроксимации экспериментальных данных хорошо сходилась и результаты вычислений не зависели от начальных значений параметров. Характерная погрешность определения параметров  $A_{1,2}$ ,  $B_{1,2}$  и  $D_{1,2}$  составила  $\approx 15\%$ ; погрешности критических индексов  $p_{1,2}$  приведены в таблице 5.1.

Как следует из данных рис. 5.3, предлагаемая процедура аппроксимации на основе уравнений (5.1), (5.4) позволяет хорошо описать форму всех экспериментальных кривых, демонстрирующих критическое поведение. При этом найденные выше соотношения между параметрами:  $|A_1| > |A_2|$ , и  $|B_1| < |B_2|$  остаются в силе и подтверждается универсальность формы аномалии в точке перехода. В таблице 5.1 приведены расчётные значения критических показателей в формуле (5.4) вместе с соответствующими значениями температур перехода. Хотя значения  $T_c$  различаются в пределах 3 К, что может быть связано с чувствительностью перехода к качеству кристаллов, ниже точки перехода все показатели оказываются примерно равны ( $p_2 \approx 1.1$ ) и не зависят от типа анализируемой физической величины.

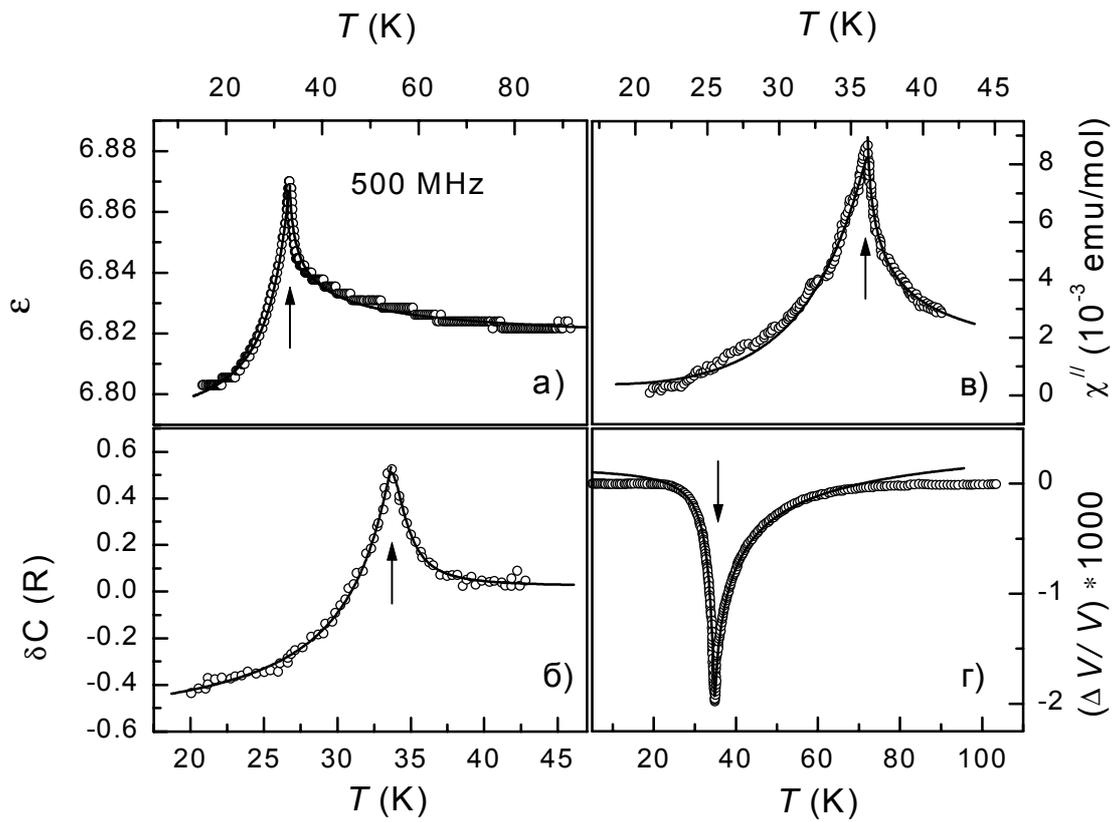


Рис. 5.3. Анализ критического поведения экспериментальных данных рис. 5.2 при помощи феноменологического соотношения (5.4) (см. текст). Обозначения аналогичны рис. 5.2.

Таблица 5.1. Критические индексы в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

Величина	Источник	$p_1 (T > T_c)$	$p_2 (T < T_c)$	$T_c, \text{K}$
$\varepsilon$	Данная работа	$0.59 \pm 0.04$	$1.14 \pm 0.04$	33.2
$\chi''$	[57]	$0.60 \pm 0.02$	$1.09 \pm 0.12$	36.1
$\Delta V/V$	[60]	$0.69 \pm 0.03$	$1.19 \pm 0.04$	34.8
$\delta c$	[58]	$1.84 \pm 0.06$	$1.06 \pm 0.09$	33.6
	[124]	$1.59 \pm 0.05$	$1.08 \pm 0.06$	33.5

В интервале  $T > T_c$  универсальность сохраняется для  $\varepsilon(T)$ ,  $\delta c(T)$  и  $\Delta V/V(T)$ , для которых критический показатель  $p_I = 0.6 \div 0.7$  (табл. 5.1). В то же время теплоёмкость характеризуется в 2÷3 раза большими значениями  $p_I = 1.6 \div 1.8$ , хотя даже в этом случае индекс  $p_I$  не совпадает с соответствующим значением  $p_2$  для  $T < T_c$ . Таким образом, сопоставление критических индексов выше и ниже перехода при описании критической области с помощью формул (5.1), (5.4) даёт дополнительные основания считать, что в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  нарушается обычно предполагаемая симметрия флуктуаций.

Таким образом, мы показали, что критическое поведение различных физических величин у  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , включая диэлектрическую проницаемость вдоль оси  $c$ , демонстрирует заметные отклонения от предсказаний стандартной теории. К наиболее значительным расхождениям относятся сильная асимметрия критической области выше и ниже точки перехода, возникновение аномальных базовых линий, на фоне которых наблюдаются особенности и практически одинаковая форма критических кривых независимо от типа физической величины (особенно сильно аспект универсальности выражен при  $T < T_c$ ). К настоящему времени не вполне ясно, могут ли экспериментальные данные для  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  быть интерпретированы в рамках соответствующим образом

модифицированной теории Ландау. Можно предположить, что истинная критическая область у  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  является существенно более узкой и наблюдаемые особенности не связаны с флуктуациями. Более того, нельзя исключить, что размытие особенностей вблизи  $T_c$ , может быть вызвано дефектами кристаллической структуры  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Тем не менее, результатам настоящей работы для диэлектрической проницаемости  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  при  $T=T_c$  наблюдается скорее конечный скачок, а не бесконечная расходимость  $\epsilon \rightarrow \infty$ . Поэтому для окончательного ответа на вопрос о природе аномального критического поведения у  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  необходимо проведение дополнительных измерений расходимости физических величин с высоким температурным разрешением.

Сравнивая данные  $\epsilon(T)$  для  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  с "истинным" спин-Пайерлсовским соединением  $\text{CuGeO}_3$ , мы видим, что спин-Пайерлсовская неустойчивость в общем случае не требует появления особенности диэлектрической функции в точке перехода. Такая особенность, скорее всего, будет наблюдаться в низкоразмерных системах, где доминирующим является процесс зарядового упорядочения, а магнитная аномалия оказывается вторичной.

## 6. 1D-3D кроссовер в прыжковой проводимости карбинов.

### 6.1. Проблема одномерной прыжковой проводимости.

В теории неупорядоченных сред задача о прыжковой проводимости в одномерном случае является выделенной [1, 125]. Согласно оригинальному подходу Мотта [1], основанному на максимизации вероятности перехода, в режиме прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в пространстве размерности  $d$  удельное сопротивление зависит от температуры по закону (1.22), где

$$n = 1/(d + 1). \quad (6.1)$$

Этот результат для  $d=3$  и  $d=2$  получает строгое обоснование в рамках теории протекания, неприменимой в одномерном (1D) случае [2, 19, 125], так как для  $d=1$  нельзя выделить оптимальные перколяционные пути, обходящие участки сетки Миллера-Абрахамса с высокими значениями сопротивлений. В работе [125] предполагается, что вследствие этого индекс  $n$  будет равен 1, а не  $1/2$ , как следует из формулы (6.1). Тем не менее, моттовское значение  $n=1/2$  по-прежнему следует ожидать для 1D-системы конечного размера  $L$  [125, 126, 127].

Отметим, что значение  $n=1/2$  в низкоразмерной системе может быть обусловлено также образованием кулоновской щели [19] либо реализацией режима неоптимальных прыжков [87]. Кроме того, величина  $n=1$ , характерная для  $d=1$  и  $L \rightarrow \infty$ , может возникнуть в цепочках конечной длины при учете хаббардовских корреляций [2]. Следует также учесть, что в любой неупорядоченной системе при  $T \neq 0$  длина прыжка ограничена сверху длиной когерентности фазы волновой функции [87], и в этом смысле задачу о

прыжковой проводимости всегда необходимо рассматривать для области конечного размера.

Таким образом, с теоретической точки зрения вопрос о величине показателя степени  $n$ , соответствующей 1D прыжковой проводимости остается открытым. Для экспериментального исследования этого вопроса желательно иметь систему «переменной» размерности, которую можно было перестраивать от трехмерной (3D) случайной сетки до 1D неупорядоченных линейных цепочек.

## **6.2. Транспортные свойства карбинов на постоянном и переменном токе.**

Можно ожидать, что удачной экспериментальной системой «переменной размерности» окажутся карбины, синтезированные в условиях высокого давления [71]. Воздействие высокого давления и температуры позволяет плавно варьировать долю  $sp^2$ -связей в карбине [71]. Увеличение температуры синтеза  $T_{syn}$  под давлением приводит к  $sp \rightarrow sp^2$  переходу, то есть к образованию преимущественно одномерных цепочек графитоподобной неупорядоченной сетки. Известно, что для образцов, полученных при  $T_{syn}=670 \div 780^\circ\text{C}$ , наблюдалась низкотемпературная прыжковая проводимость с показателем степени  $\square$ , характерным для двумерного (2D) случая [71]. Таким образом, карбины, синтезируемые в условиях высокого давления, действительно могут оказаться перспективным объектом для экспериментального изучения влияния размерности пространства на прыжковую проводимость. Кроме того, изучение прыжкового токопереноса, чувствительного к топологии неупорядоченной системы, должно позволить уточнить представления о структуре карбинов, которые до сих пор остаются дискуссионными. В связи с этим целью настоящей

работы являлось исследование статической и динамической прыжковой проводимости карбинов, полученных при различных условиях синтеза под давлением.

В качестве исходного материала использовался карбин с цепочками кумуленового (=C=C=C=C=) типа, синтезированный в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Для получения образцов использовалась методика, примененная в [71], синтез проводился при давлении 7.7 ГПа. Структура образцов для различных  $T_{syn}$  была идентична описанной в [71]. Температурные зависимости статической проводимости исследовались в интервале  $1.8 < T < 300$  К; динамическая проводимость для  $6 < T < 300$  К измерялась в частотном диапазоне  $\omega/2\pi = 10$  МГц ÷ 1 ГГц с использованием описанной в гл. 2 методики.

Температурные зависимости  $\rho(T)$  для различных  $T_{syn}$  показаны на рис. 6.1а. Видно, что для  $T < T^* \sim 40$  К в координатах  $\lg(\rho) = f(T^{-n})$  наблюдаются отчетливые линейные участки, которые могут быть прослежены вплоть до  $T \sim 1.8$  К. Индекс  $n$  возрастает при уменьшении температуры синтеза (рис. 6.1, а-б). Для  $T_{syn} = 890^\circ\text{C}$  этот параметр равен  $1/4$ , что соответствует закону Мотта в 3D-случае, а снижение  $T_{syn}$  до  $800^\circ\text{C}$  приводит к увеличению  $n$  до значения  $\square$ , характерного для 2D прыжковой проводимости (формула (6.1)). В окрестности  $T_{syn} \sim 700^\circ\text{C}$  происходит новое изменение показателя степени прыжковой проводимости до величины  $1/2$  (рис. 6.1,  $T_{syn} = 690^\circ\text{C}$ ). Исходя из формулы (6.1), значение  $n = 1/2$  можно связать с одномерной прыжковой проводимостью.

В настоящей работе были также выполнены измерения магнитосопротивления карбинов при температуре  $T = 4.2$  К (рис. 6.2). Отметим, что для систем с прыжковой прыжковой проводимостью часто наблюдается

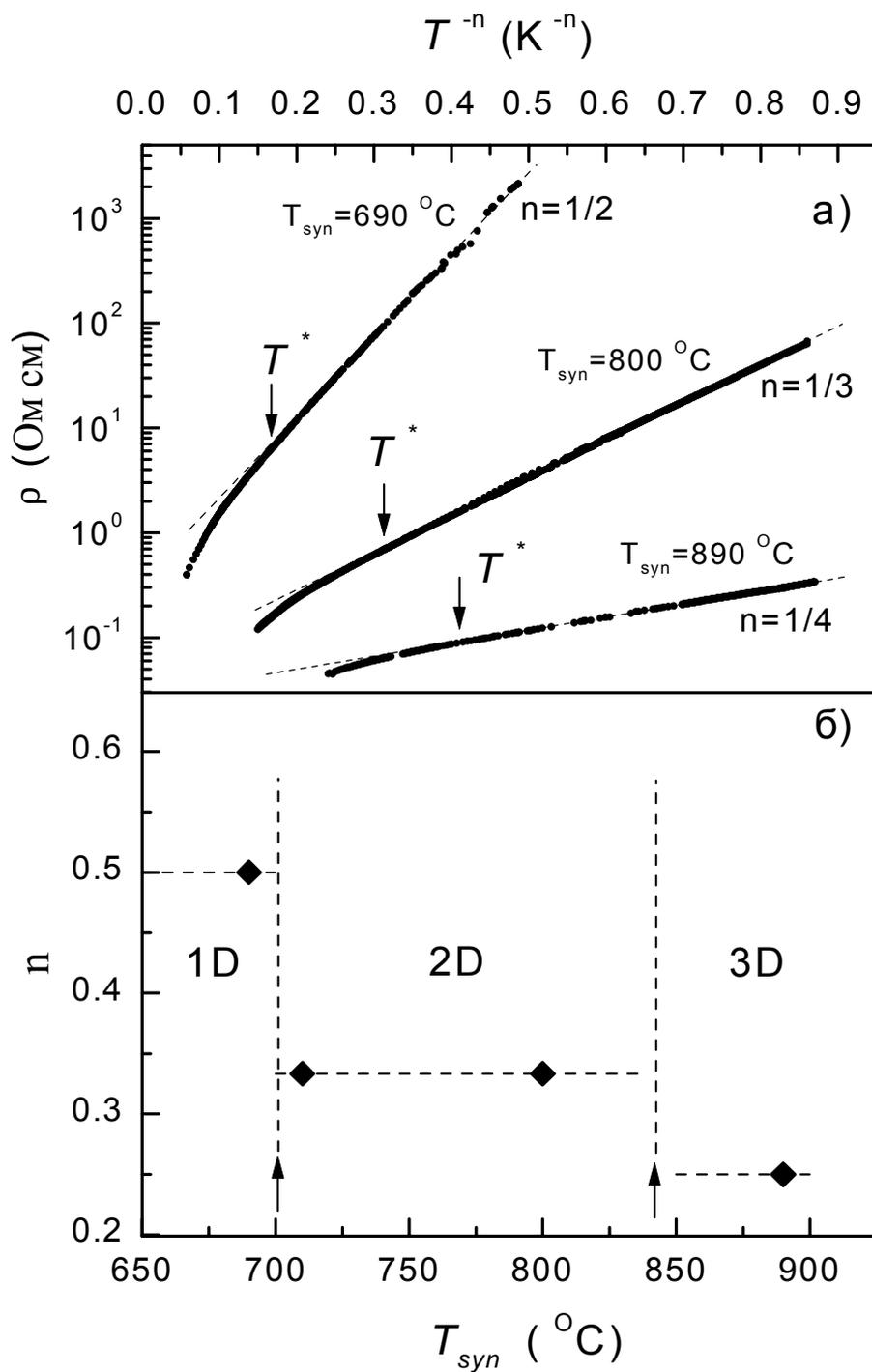


Рис. 6.1. Температурные зависимости проводимости (а) и показатель степени прыжковой проводимости (б) для образцов карбинов, полученных при различных температурах синтеза.

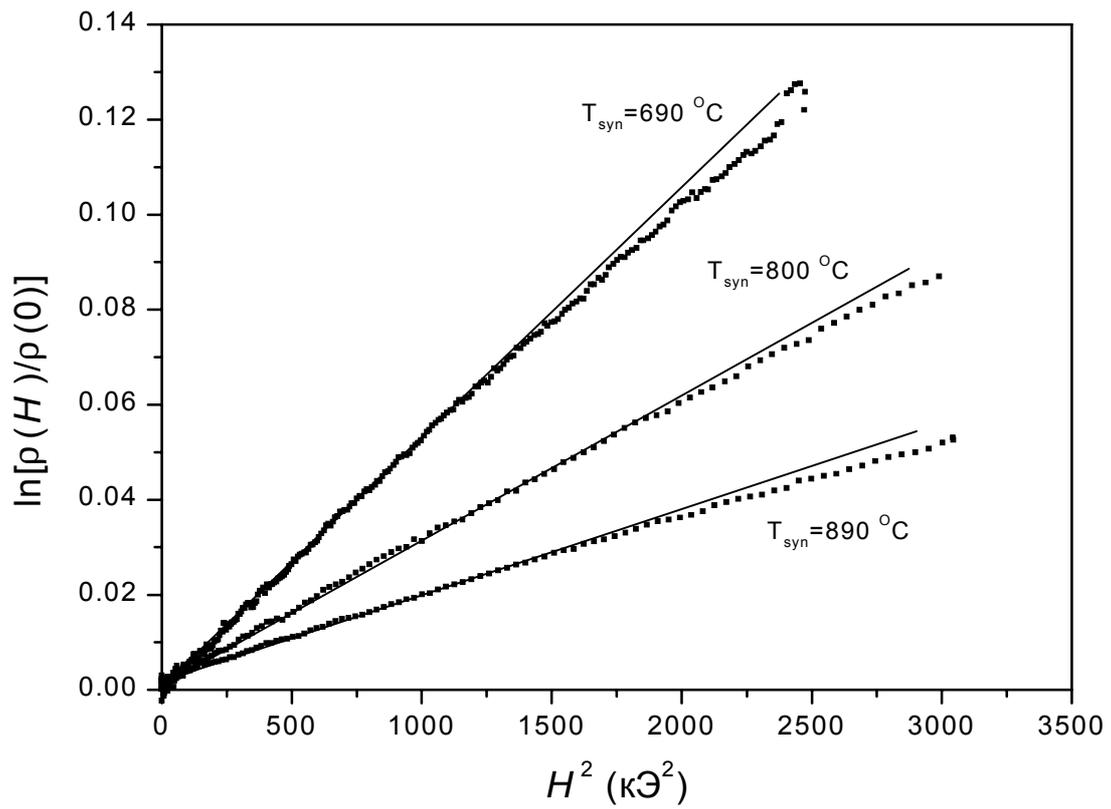


Рис. 6.2. Полевые зависимости магнитосопротивления для образцов карбинов, полученных при различных температурах синтеза.

отрицательное магнитосопротивление (ОМС), которое обычно связывается с квантовыми интерференционными эффектами, например, обусловленными рассеянием на центрах, находящихся в области прыжка. В отличие от рассмотренного в гл.3 случая  $\alpha$ -GaSb (см. рис. 3.1), для всех исследованных образцов эффект ОМС не наблюдается и полевая зависимость удельного сопротивления хорошо описывается квадратичным законом  $\ln\rho \sim H^2$ , связанным со сжатием волновой функции [19] (рис. 6.2).

Одновременное измерение температурных зависимостей проводимости и магнитосопротивления позволяет применить процедуру "моттовской спектроскопии" (§1.1.4) для определения параметров локализованных состояний в карбине, причём при  $n=\square$  необходимо вместо формулы (1.24) использовать выражение для магнитосопротивления в случае 2D прыжковой проводимости [128]:

$$\ln[\rho(H)/\rho(0)] = \frac{1}{360} e^2 a^4 H^2 (T_0 / T) / (c^2 \hbar^2), \quad (6.2a)$$

$$T_0 = 13.8 / (g(E_F) a^2 k_B). \quad (6.2b)$$

Рассчитанные по формулам (1.22)-(1.24), (6.2) параметры локализованных состояний для режима 2D и 3D проводимости приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Параметры локализованных состояний для образцов карбинов, рассчитанных по формулам (1.22)-(1.24), (6.2).

$T_{\text{syn}}$	$\rho(T=4.2 \text{ К})$	$n$	$T_0$	$a$	$g(E_F)$
800°C	16.5 Ом·см	$\square$	580 К	75.7 Å	$4.8 \cdot 10^{14} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$
890°C	0.2 Ом·см	$1/4$	70.6 К	138 Å	$1.33 \cdot 10^{21} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$

Обращает на себя внимание, что радиус локализации  $a$  состояний, между которыми происходят прыжки, оказывается существенно больше

предполагаемой длины фрагмента кумуленовой цепочки в матрице карбина ( $10 \div 20 \text{ \AA}$  [67]) как в 2D, так и в 3D случае.

### **6.3. 1D-3D кроссовер в прыжковой проводимости карбинов.**

Таким образом, исходя из полученных в предыдущем разделе данных, можно предположить, что увеличение температуры синтеза под давлением индуцирует кроссовер от 1D к 3D прыжковой проводимости, причем в переходной области  $700 < T_{syn} < 800^\circ\text{C}$  матрица карбина представляет собой набор двумерных невзаимодействующих между собой углеродных слоев. Качественно такая интерпретация согласуется с данными [71] об  $sp \rightarrow sp^2$  переходе, поскольку «степень прошивки» углеродных цепочек растет с  $T_{syn}$  и эффективная размерность системы должна увеличиваться. Отметим, что согласно [71], при  $T_{syn} \sim 700^\circ\text{C}$  происходит «графитизация» образцов карбина, и в результате переход к 2D проводимости для  $T_{syn} > 700^\circ\text{C}$  представляется вполне естественным.

Вместе с тем в работе [71] предполагалось, что квазиодномерная структура карбина характерна для  $T_{syn} < 500^\circ\text{C}$ , а в образцах, полученных при более высоких температурах, присутствует значительная доля  $sp^2$ -связей. Поэтому интерпретация данных рис. 6.1 как 1D  $\rightarrow$  2D  $\rightarrow$  3D перехода не является однозначной. Например, появление значения  $n = 1/2$  можно объяснить образованием кулоновской щели при сохранении двумерного характера проводимости (подчеркнем, что именно такая интерпретация индекса  $n = 1/2$  является в настоящее время наиболее распространенной).

Для выяснения этого вопроса нами были выполнены измерения температурных и частотных зависимостей действительной  $\sigma'$  и мнимой  $\sigma''$

частей проводимости для образца с  $n=1/2$  ( $T_{syn}=690^{\circ}\text{C}$ ). Легко показать, что при доминировании кулоновских корреляций для  $d=2$  в парном приближении  $\sigma'(\omega, T)$  будет описываться аналогом формулы Поллака-Джебалла [2, 129]:

$$\sigma'(\omega, T) \approx \sigma_0 \frac{\omega}{v_{ph}} \cdot \ln^3 \left( \frac{v_{ph}}{\omega} \right) \cdot \left[ k_B T + \frac{2e^2}{\epsilon a \ln(v_{ph} / \omega)} \right], \quad (6.3)$$

где  $a$ - радиус локализации,  $\epsilon$ - диэлектрическая проницаемость,  $v_{ph}$ -характерная фононная частота. Поэтому, если анализировать данные по динамической прыжковой проводимости в рамках стандартного приближения (1.25), то случаю кулоновской щели должны соответствовать значения  $s < 1$  и  $\alpha < 1$ . Однако в эксперименте подобные зависимости не наблюдаются. Из рис. 6.3 видно, что низкотемпературная асимптотика  $\sigma'(\omega, T)$  следует закону  $\sigma'(\omega, T) \sim T^{1.5 \pm 1.8}$ , то есть  $\alpha > 1$ . Более того, мнимая часть проводимости обнаруживает температурную зависимость  $\sigma''(\omega, T) \sim T^{0.6 \pm 0.7}$ , существенно отличающуюся от поведения  $\sigma'(\omega, T)$  (рис. 6.3).

Проанализируем причины такого расхождения более подробно. Для степенной асимптотики (1.25) соотношения Крамерса-Кронига дают условие связи (1.26), из которого следует, что для наблюдения различающихся температурных зависимостей  $\sigma'$  и  $\sigma''$  необходима сильная температурная зависимость показателя степени  $s$ . Возможность использования формул (1.25), (1.26) для описания прыжковой проводимости карбинов следует из рис. 6.4,а. Действительно, при  $T=const$  показатель степени  $s$  не должен зависеть от частоты, и, следовательно,  $\sigma''/\sigma'=const$ , что и выполняется с разумной степенью точности в области  $\omega/2\pi < 500$  МГц для  $T < 70$  К.

Используя формулу (1.26), определим «эмпирический» показатель степени  $s$  как  $s(T) = (2/\pi) \cdot \text{arctg}(\sigma''/\sigma')$ . Результат расчета  $s(T)$  по данным рис. 6.3

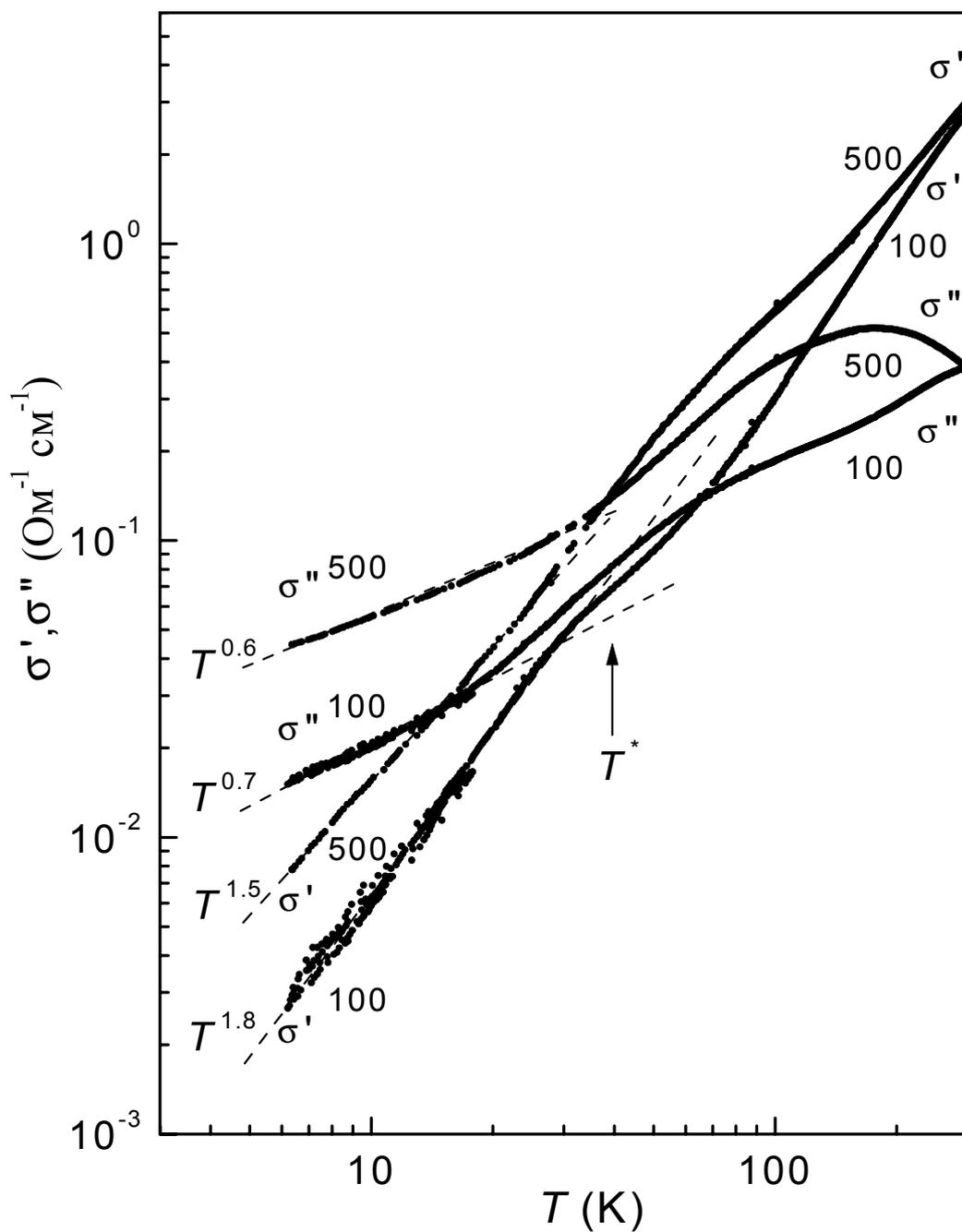


Рис. 6.3. Температурные зависимости действительной и мнимой частей динамической проводимости при различных частотах для образца, полученного при  $T_{syn}=690^\circ\text{C}$ . Цифры у кривых соответствуют частоте в МГц.

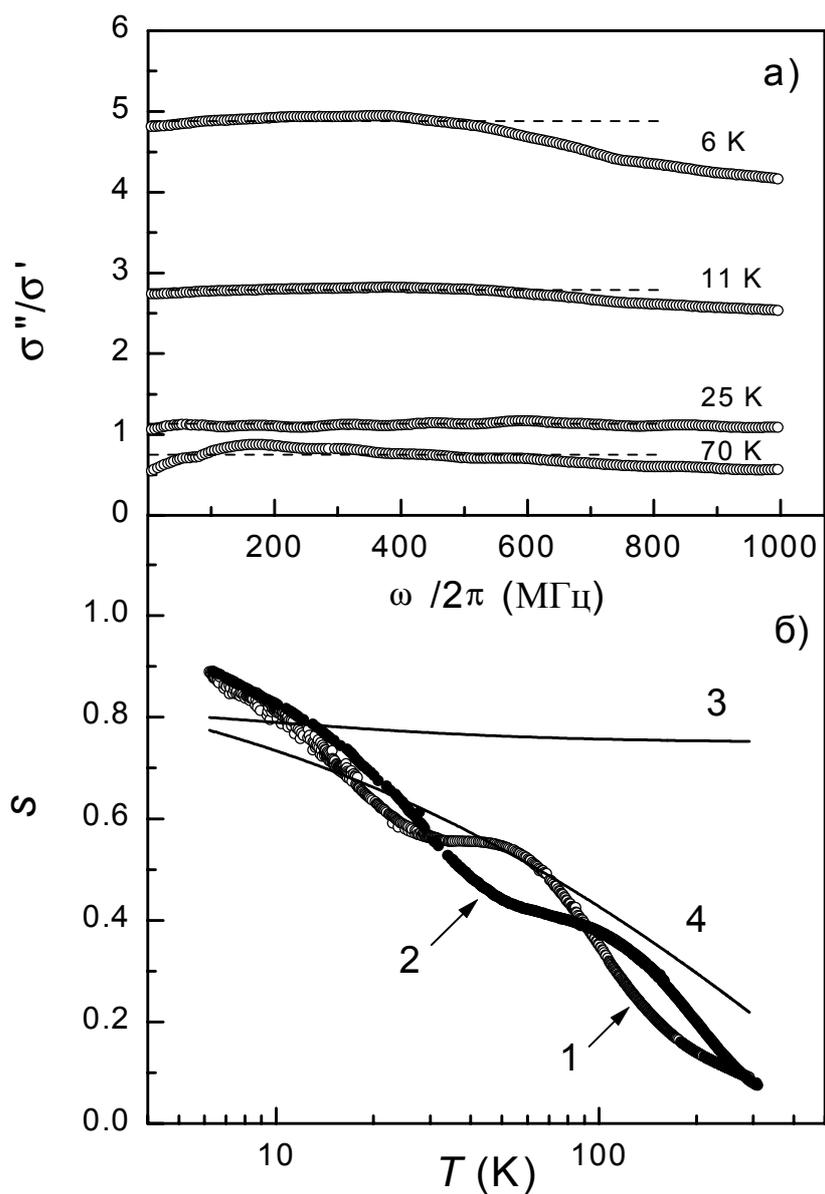


Рис. 6.4. Анализ частотных и температурных зависимостей динамической проводимости по формулам (1.26), (6.4), (6.5) для образца, полученного при  $T_{syn}=690^{\circ}\text{C}$ . (а)-частотная зависимость отношения  $\sigma''/\sigma'$  при различных температурах; (б)-температурная зависимость показателя степени  $s$ . 1-эксперимент (100 МГц), 2-эксперимент (500 МГц), 3-модель кулоновских корреляций для  $d=2$ , 4-модель Ханта для  $d=1$ .

приведен на рис. 6.4б (кривые 1,2). Обращает на себя внимание, что при изменении температуры от  $T=6$  К до  $T=T^* \sim 40$  К индекс  $s$  уменьшается от  $s \sim 0.9$  до  $s \sim 0.5$ , то есть в 1.8 раза. Столь большого изменения  $s$  нельзя получить с помощью формулы (6.3), в которой с асимптотической точностью  $s(T) \approx const$  (рис. 6.4б, кривая 3). При расчете  $s = \partial \ln \sigma / \partial \ln \omega$  (формулы (6.3), (1.25)) мы использовали значение  $v_{ph} \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , экспериментальную величину  $T_0 = 340$  К, полученную из данных рис. 6.1, а также явное выражение  $k_B T_0 \approx 6.2 e^2 / \epsilon a$ , следующее из модели кулоновской щели для 2D системы [130]. Отметим, что аналогичные расчеты для других известных моделей динамической прыжковой проводимости для 2D и 3D случаев (см. [2] а также главы 1,3), включая многократные и неоптимальные прыжки, также дают  $s(T) \approx const$ .

В то же время, сильная температурная зависимость  $s(T)$  характерна именно для одномерного случая. Согласно расчету Ханта для 1D системы [126, 127]

$$\sigma' \approx f(T) \cdot \omega^{s(T)}, \quad (6.4)$$

$$s(T) \approx \frac{(AT_0/T)^{1/2} - 2}{(AT_0/T)^{1/2} + 2}, \quad (6.5)$$

где величина  $T_0$  та же, что и в формуле (1.22), а параметр  $A$  зависит от соотношения между размером системы и радиусом локализации:  $A \approx \exp(2)L/a$ . Кривая 4 на рис. 6.4б получена по формуле (6.5) для значения  $A = 5 \cdot 10^3$ , соответствующего отношению  $L/a \sim 680$ . Видно, что теоретическая зависимость (6.5) правильно передает форму и амплитуду изменения индекса  $s(T)$  при разумной величине отношения  $L/a$ . Учитывая приближенный характер модели Ханта [126, 127], такое согласие теории и эксперимента представляется вполне удовлетворительным.

Таким образом мы показали, что изменение показателя степени прыжковой проводимости  $n$  в карбинах, синтезируемых в условиях высокого давления, по-видимому, обусловлено изменением размерности системы. Уменьшение температуры синтеза индуцирует 3D→1D кроссовер, а в переходной области  $700 < T_{syn} < 800$  °C прыжковая проводимость двумерна и кулоновские корреляции не оказывают, в первом приближении, влияния на проводимость.

Полученный результат позволяет уточнить сценарий  $sp \rightarrow sp^2$  перехода [71]. Так как одномерный характер проводимости сохраняется вплоть до  $T_{syn} \sim 700$  °C, то в этой области температур синтеза возникновение новых  $sp^2$ -центров приводит, по видимому, к разупорядочению и изгибам отдельных цепочек. Для  $T_{syn} > 700$  °C увеличение доли  $sp^2$ -связей обуславливает процесс сшивки отдельных цепочек, и проводимость становится двумерной. Дальнейшее увеличение  $T_{syn}$  и рост концентрации  $sp^2$ -центров в матрице карбинов приводит, вероятно, к усложнению топологии квазидвумерных углеродных слоев и их взаимодействию, в результате чего проводимость приобретает трехмерный характер.

С точки зрения проблемы одномерной прыжковой проводимости полученные данные показывают, во-первых, что для 1D-системы величина  $n$  равна  $1/2$ , а не 1. Во-вторых, динамическая проводимость хорошо описывается моделью Ханта, и полученные результаты могут рассматриваться как первое экспериментальное подтверждение теоретического расчета в рамках указанной модели. В третьих, карбины представляют собой важный в методическом отношении пример экспериментальной ситуации, когда значения  $n=1/2$  не связаны с возникновением кулоновской щели в плотности локализованных состояний.

## Заключение.

Основные результаты, полученные в настоящей работе, могут быть сформулированы следующим образом.

1. Создана методика исследования комплексной проводимости и диэлектрической проницаемости образцов для диапазона частот 1 МГц÷1 ГГц, позволяющая проводить измерения в интервале температур 1.8÷300 К в магнитном поле до 7 Тл. Аппаратная и программная компенсация вклада измерительной линии позволили определять активную и реактивную составляющие импеданса в диапазоне  $5 \cdot 10^{-2} \div 10^5$  Ом с максимальной относительной точностью до  $10^{-4}$ .
2. Впервые исследована проводимость на переменном токе и определены частотные и температурные зависимости  $\sigma(\omega, T)$  в объёмных образцах аморфного антимонида галлия. Количественный анализ транспортных характеристик позволил установить, что прыжковая проводимость в области частот 10 МГц÷1 ГГц не может быть описана в рамках парного (дипольного) приближения или в модели многократных прыжков. Причина такого расхождения заключается в уменьшении характерной длины прыжка по сравнению с теоретическим значением, обусловленное, по-видимому, влиянием длины когерентности фазы волновой функции локализованного состояния.
3. Исследован динамический отклик "Кондо-изоляторов"  $\text{SmB}_6$  и FeSi. В соединении с промежуточной валентностью  $\text{SmB}_6$  при гелиевых температурах обнаружена низкочастотная дисперсия проводимости в

диапазоне частот 500 МГц÷1 ГГц, которую можно связать с формированием когерентного основного состояния при  $T \leq 5$  К.

В случае FeSi найдено, что дисперсия динамического отклика отсутствует вплоть до частот  $\sim 1$  ГГц, и предсказано возникновение сильной дисперсии в миллиметровой и субмиллиметровой области спектра, обусловленной, по видимому, полосой поглощения магнитных поляронов.

4. Установлено, что в низкоразмерном магнетике  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  в окрестности фазового перехода  $T=33.2$  К имеет место  $\lambda$ -аномалия диэлектрической проницаемости. Показано, что критическое поведение  $\epsilon$  и других физических величин в этом соединении носит универсальный характер, отличающийся от предсказываемого стандартной теорией фазовых переходов II рода.
5. Исходя из данных по статической и динамической проводимости карбинов, синтезированных в условиях высокого давления, установлено, что условия синтеза под давлением позволяют менять эффективную размерность системы от одномерной до трёхмерной. Показано, что для одномерной прыжковой проводимости показатель экспоненты  $n$  в законе Мотта равен  $1/2$ , причём это значение не связано с образованием кулоновской щели в плотности локализованных состояний. Впервые получено экспериментальное подтверждение модели Ханта для одномерной прыжковой проводимости на переменном токе.

В заключение хочу вынести глубокую признательность и благодарность своему научному руководителю д.ф.м.н., с.н.с. С.В. Демишеву за предоставление интересной темы для исследования, за поддержку и внимание

при работе над диссертацией. Я благодарен д.ф.м.н., профессору А.А. Волкову за поддержку при создании методики высокочастотных измерений.

Я выражаю искреннюю признательность к.ф.м.н. Н.Е. Случанко за ряд полезных замечаний и плодотворное обсуждение диссертации, к.ф.м.н. М.В. Кондрину и к.ф.м.н. В.В. Глушкову за неоценимую помощь при выполнении экспериментов, а всем сотрудникам лаборатории Низких температур ИОФРАН за дружескую и творческую атмосферу в коллективе и содействие в выполнении диссертационной работы.

Я также хотел бы поблагодарить к.ф.м.н. А.Г. Ляпина, д.ф.м.н. Л.И. Леонюк, д.ф.м.н., профессора А.Н. Васильева, профессора С. Кунии и профессора А.А. Меновски за предоставление высококачественных образцов материалов, которые были исследованы в настоящей работе.

### Список публикаций автора по теме диссертации.

1. С.В. Демишев, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.Г. Ляпин. Возникновение режима неоптимальных прыжков для проводимости на переменном токе в аморфном антимониде галлия. Письма в ЖЭТФ, т.65, №4, с.322-327 (1997).
2. S.V. Demishev, A.A. Pronin, M.V. Kondrin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, T.V. Ischenko, G. Biskupski, I.P. Zvyagin. DC and AC hopping transport in bulk amorphous gallium antimonide. Phys. Stat. Sol. (b) v.218, pp.67-70 (2000).
3. С.В. Демишев, М.В. Кондрин, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.Г. Ляпин, Дж. Бискупски. ТермоЭДС в области прыжковой проводимости: переход от формулы Мотта к формуле Звягина. Письма в ЖЭТФ, т.68, №11, с.806-811 (1998).

4. М.В. Кондрин, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, С.В. Демишев. Прыжковая проводимость в аморфном антимониде галлия при низких температурах. Тезисы докладов XXXI совещания по физике низких температур, 2-3 декабря 1998 г. Москва, изд-во МГУ, стр. 46-47.
5. Н.Е. Случанко, А.А. Волков, В.В. Глушков, Б.П. Горшунов, С.В. Демишев, М.В. Кондрин, А.А. Пронин, Н.А. Самарин. Природа низкотемпературных аномалий физических свойств соединения  $\text{SmB}_6$  с промежуточной валентностью. ЖЭТФ, т.115, вып.3, с.970-978 (1999).
6. N.E. Sluchanko, V.V. Glushkov, B.P. Gorshunov, S.V. Demishev, M.V. Kondrin, A.A. Pronin, A.A. Volkov. Intragap states in  $\text{SmB}_6$ . Phys. Rev. B, v.61(15), pp.9906-9909 (2000).
7. N.E. Sluchanko, V.V. Glushkov, B.P. Gorshunov, S.V. Demishev, M.V. Kondrin, A.A. Pronin, A.A. Volkov, Y. Bruynseraede, V.V. Moshchalkov, S. Kunii. The origin of fast valence fluctuations in  $\text{SmB}_6$ . Physica B v.284-288, pp.1355-1356 (2000).
8. А.А. Пронин, А.А. Волков, В.В. Глушков, Б.П. Горшунов, С.В. Демишев, М.В. Кондрин, Н.А. Самарин, Н.Е. Случанко, И. Брунсерраде, В.В. Мошчалков, С. Кунии. Природа низкотемпературных аномалий физических свойств соединения с промежуточной валентностью  $\text{SmB}_6$ . Тезисы докладов XXXI совещания по физике низких температур, 2-3 декабря 1998 г. Москва, изд-во МГУ, стр. 38-39.
9. Н.Е. Случанко, В.В. Глушков, С.В. Демишев, М.В. Кондрин, К.М. Петухов, А.А. Пронин, Н.А. Самарин, И. Брунсерраде, В.В. Мошчалков, А.А. Меновски. Низкотемпературные аномалии коэффициента Холла  $\text{FeSi}$ . Письма в ЖЭТФ, т.68, вып.10, с.774-778 (1998).

10. V.V. Glushkov, N.E. Sluchanko, S.V. Demishev, M.V. Kondrin, A.A. Pronin, K.M. Petukhov, Y. Bruynserade, V.V. Moshchalkov, A.A. Menovsky, Low-temperature transport anomalies in FeSi. *Physica B* v.284-288, pp.1179-1180 (2000).
11. С.В. Демишев, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.Н. Васильев, М. Исобэ, И. Уеда. Аномальное критическое поведение  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *ФТТ*, т.43, вып.2, с.307-311 (2001).
12. A.G.Lyapin, V.V.Brazhkin, S.G.Lyapin, S.V.Popova, T.D.Varfolomeeva, R.A.Voloshin, A.A.Pronin, N.E.Sluchanko, A.G.Gavrilyuk, I.A.Trojan. *Phys. Stat. Sol. (b)*, v.211, p.401 (1999).
13. С.В. Демишев, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин, Т.Д. Варфоломеева, С.В. Попова. 1D-3D кроссовер в прыжковой проводимости карбинов. *Письма в ЖЭТФ*, т.72, вып.7, с.547-552 (2000).

## Цитированная литература.

1. Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1981.
2. И.П. Звягин. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во МГУ, 1984.
3. Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983, 239 с.
4. А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев. Диэлектрические измерения и свойства твёрдых тел на частотах  $10^{11}$ - $10^{12}$  Гц. Труды ИОФАН, т.25, с.3 (1990).
5. M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura. Observation of the Spin-Peierls Transition in Linear  $\text{Cu}^{+2}$  (Spin-1/2) Chains in an Inorganic Compound  $\text{CuGeO}_3$ . Phys. Rev. Lett., v.70, №23, p.3651 (1993).
6. Е.А. Туров. Материальные уравнения электродинамики. М.: Наука, 1983.
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992.
8. П.Т. Орешкин. Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977.
9. Физические величины /справочник/. М.: Энергоатомиздат, 1991.
10. А.А. Волков, Б.П. Горшунов, Г.В. Козлов. Динамические свойства проводящих материалов. Труды ИОФАН, т.25, с.112 (1990).
11. D. Staresinic, K. Biljakovic, N.I. Baklanov, S.V. Zaitsev-Zotov. Low-frequency dielectric spectroscopy of low-energy excitations of the charge-density wave ground state. Ferroelectrics, v.176, p.335 (1996).

- 
- 12 W. Gotze, P. Wolfle. Homogeneous Dynamical Conductivity of Simple Metals. Phys. Rev. B, v.6, №4, p.1226 (1972).
- 13 L. Degiorgi, H.R. Ott, F. Hulliger. Frequency and temperature dependence of the transport relaxation rate of the Kondo alloy  $U_{0.2}Y_{0.8}Pd_3$ : Evidence for non-Fermi-liquid behavior. Phys. Rev. B, v.52, №1, p.42 (1995).
- 14 С.В.Демишев, А.В.Семенов, Н.Е.Случанко, Н.А.Самарин, И.Б.Воскобойников, М.В.Карцовник, А.Е.Ковалев, Н.Д.Куш. Циклотронный резонанс в органическом проводнике  $(BEDO-TTF)_2 ReO_4 (H_2O)$  в миллиметровом диапазоне длин волн. ЖЭТФ, т.111, №3, с.1 (1997).
15. K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys., v.9, 34 (1941).
16. S. Navriiliak, S. Negami. J. Polymer Sci. C, v.14, 89 (1966).
17. А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, С.П. Лебедев. Динамические свойства сегнетоэлектриков. Труды ИОФАН, т.25, с. 52 (1990).
18. Дж. Займан. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
19. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
20. С.В. Демишев, Д.Г. Лунц, А.Г. Ляпин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин. Моттовская спектроскопия локализованных состояний в аморфном антимониде галлия. ЖЭТФ, т.110, 334 (1996).
21. M. Pollak, T.H. Geballe. Phys. Rev., v.122, 1742 (1961).
22. A.R. Long. Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors. Adv. Phys., v.31, p.553-637 (1982).
23. S.R. Elliott. A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors. Adv. Phys., v.36, 135 (1987).
24. A.R. Long, N. Balkan, W.R. Hogg, R.P. Ferrier, Phil. Mag. B, v.45, 497 (1982).

- 
25. I.P. Zvyagin. A percolative approach to the theory of the AC hopping conductivity. *Phys.Stat.Sol. (b)* v.97, pp.143-149 (1980).
26. С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, Н.Е. Случанко, А.Г. Ляпин, Аморфные полупроводники, синтезируемые закалкой под давлением, *УФН*, т.164, №2, с.195 (1994).
27. Аморфные полупроводники. Под ред. М. Бродски. М.: Мир, 1982.
28. Аморфный кремний и родственные материалы. Под ред. Х. Фрицше. М.: Мир, 1981.
29. E.G. Ponyatovsky, O.I. Barkalov, Pressure-induced amorphous phases, *Mater. Science Reports*, v.8, p.147 (1992).
30. В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова, Р.Н. Волошин, Твердофазная аморфизация массивных образцов Ge и Si под давлением, *Письма в ЖЭТФ*, т.56, вып.3, с.156 (1992).
31. С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, Д.Г. Лунц, А.Г. Ляпин, Н.Е. Случанко, М.С. Шарамбян, Переход металл-изолятор в аморфном антимониде галлия, *ЖЭТФ*, т.100, вып.2(8), с.707 (1991).
32. С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, А.Г. Ляпин, Н.Е. Случанко, М.С. Шарамбян, Кристаллизация метастабильных фаз и сверхпроводимость в аморфном антимониде галлия, *ЖЭТФ*, т.104, вып.1(7), с.2388 (1993).
33. С.В. Демишев, Н.Е. Случанко, А.А. Пронин, Фазовые превращения в окрестности микроконтакта металл- аморфный полупроводник, *ФТТ*, т.37, №10, с.2892 (1995).
34. С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, Д.Г. Лунц, А.Г. Ляпин, Н.Е. Случанко, С.В. Фролов, М.С. Шарамбян, Переход металл-изолятор в a-GaSb:Cu, *ЖЭТФ*, т.101, вып.6, с.1908 (1992).

- 
35. С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, А.Г. Ляпин, Н.Е. Случанко, М.С. Шарамбян, Сверхпроводящие аномалии в аморфном антимониде галлия, полученном быстрой закалкой расплава в условиях высокого давления, Физика и техника высоких давлений, т.1, №4, с.17 (1991).
36. Д.И. Хомский. Проблема промежуточной валентности. УФН, т.129, вып.3, с.443 (1979).
37. P.Wachter. Intermediate valence in heavy fermions, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths , vol. 19, eds. K.A.Gschneidner, Jr., L.Eyring, G.H.Lander, G.R.Choppin, Elsevier Science B.V. (1994).
38. J.C. Nickerson, R.M. White, K.N. Lee, R. Bachmann, T.H. Geballe, G.W. Hull. Physical properties of  $\text{SmB}_6$ . Phys. Rev. B, v.3, №6, p.2030 (1971).
39. A. Kebede, M.C. Aronson, C.M. Buford, P.C. Canfield et al. Studies of correlated electron system  $\text{SmB}_6$ . Physica B, v.223&224, p.256 (1996)
40. S. Nakamura, T. Goto, M. Kasaya, S. Kunii. Electron-Strain Interaction in Valence Fluctuation compound  $\text{SmB}_6$ . J.Phys.Soc.Jpn, v.60, pp.4311-4318 (1991).
41. H.Ohta, et al., J.Phys.Soc.Jpn., 60, 1361 (1991).
42. J. Roman, V. Pavlik, K. Flachbart, Th. Herrmannsdorfer, S. Rehmman, E.S. Konovalova, Yu.V. Paderno. Transport and magnetic properties of mixed valent  $\text{SmB}_6$ . Physica B, v.230-232, p.715 (1997).
43. B. Gorshunov, N. Sluchanko, A. Volkov, M. Dressel, G. Knebel, A. Loidl, S. Kunii. Low-energy electrodynamic of  $\text{SmB}_6$ . Phys. Rev. B, v.59, pp.1808-1814 (1999).
44. Paschen S., Felder E., Chernikov M.A., Degriorgi L., Schwer H., Ott H.R., Young D.P., Sarrao J.L., Fisk Z. Low-temperature transport, thermodynamic and optical properties of  $\text{FeSi}$ . Phys.Rev.B, v.56, №20, p.12916 (1997).

- 
45. L. Degiorgi, M.B. Hunt, H.R. Ott, M. Dressel, B.J. Feenstra, G. Gruner, Z. Fisk, P. Canfield. Optical evidence of Anderson-Mott Localization in FeSi. *Europhys. Lett.*, v.28 (5), p.341 (1994).
46. D. Mandrus, J.L. Sarrao, A. Migliori, J.D. Thompson, Z. Fisk. Thermodynamics of FeSi. *Phys. Rev. B*, v.51, №8, p.4763 (1995).
47. H. Watanabe, H. Yamamoto, K. Ito, *J. Phys. Soc. Jap.*, 18, 995, 1963
48. M.B. Hunt, M.A. Chernikov, E. Felder, H.R. Ott, Z. Fisk, P. Canfield. Low-temperature magnetic, thermal and transport properties of FeSi. *Phys. Rev. B*, v.50, pp.14933-14941 (1994).
49. G.K. Wertheim, V. Jaccarino, J.H. Wernick, J.A. Seitchik, H.J. Williams, R.C. Shearwood, *Phys. Lett.*, v.18, p.88 (1965)
50. А.И. Буздин, Л.Н. Булаевский. Спин-Пайерлсовский переход в квазиодномерных кристаллах. *УФН*, т.131, с.495 (1980).
51. M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura. Observation of the Spin-Peierls Transition in Linear  $\text{Cu}^{+2}$  (Spin-1/2) Chains in an Inorganic Compound  $\text{CuGeO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, v.70, №23, p.3651 (1993).
52. S.V. Demishev, L. Weckhujzen, J. Vanacken, L. Trappeniers, F. Herlach, Y. Bruynseraede, V.V. Moshchalkov, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, J. Meersschaut, L.I. Leonyuk. Magnetic phase diagram of the spin-Peierls compound  $\text{CuGeO}_3$  doped with Al and Sn. *Phys. Rev. B*, v.58, №10, p.6321 (1998).
53. J.P. Pouget, L.P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, J.P. Renard, P. Veillet, G. Dhalenne, A. Revcolevschi. Structural evidence for a spin Peierls ground state in the quasi-one-dimensional compound  $\text{CuGeO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, v.72, p.4037-4040 (1994).

- 
54. L.P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, G. Dhahenne, A. Revcolevschi. Inelastic neutron scattering investigation of the spin-Peierls system  $\text{CuGeO}_3$ . *Phys. Rev. B*, v.53, №9, p.5579 (1996).
55. I. Terasaki, R. Itti, N. Koshizuka, M. Hase, I. Tsukada, K. Uchinokura. Spectroscopic study of the electronic states of single-crystal  $\text{CuGeO}_3$ . *Phys. Rev. B*, v.52, №1, p.295 (1995).
56. M. Isobe, Y. Ueda. Magnetic Susceptibility of Quasi-One-Dimensional Compound  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  - Possible Spin-Peierls Compound with High Critical Temperature of 34 K. *J. Phys. Soc. Japan*, v.65, p.1178-1181 (1996).
57. A.N. Vasil'ev, A.I. Smirnov, M. Isobe, Y. Ueda. Electron spin resonance in the spin-Peierls compound  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B*, v.56, p.5065 (1997).
58. J. Hemberger, M. Lohmann, M. Nicklas, A. Loidl, M. Klemm, G. Obermeier, S. Horn. Thermodynamic, transport and magnetic properties of  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *Europhysics Letters*, v.42, p.661 (1998).
59. M. Koppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel, F. Steglich. Interference of a first-order transition with the formation of a spin-Peierls state in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B*, v.57, p.8466 (1998).
60. P. Fertey, M. Poirier, M. Castonguay, J. Jegondez, A. Revcolevschi. Ultrasonic evidence of a spin-Peierls transition in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *Phys. Rev. B*, v.57, p.13698 (1998).
61. Y. Sekine, N. Takeshita, N. Mori, M. Isobe, Y. Ueda. Anomalous behaviour of dielectric constant in spin-Peierls compound  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Technical Report of ISSP, Ser.A, № 3371, Japan (1998).
62. T. Chatterji, K.D. Liss, G.J. McIntyre, M. Weiden, R. Hauptmann, C. Geibel. The ground state of  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . *Solid State Comm.*, v.108, №1, p.23 (1998).

- 
63. M.C. Cross. Effect of magnetic field on spin-Peierls transition. Phys. Rev. B, v.20, p.4606 (1979).
64. S. Nishimoto, Y. Ohta. NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as an anisotropic t-J ladder at quarter filling. Cond-mat/9805336 (1998).
65. Л.И. Ман, Ю.А. Малиновский, С.А. Семилетов. Кристаллические фазы углерода. Кристаллография, т.35, вып.4, с.1029-1039 (1990).
66. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego (1996).
67. В.В. Коршак, В.И. Касаточкин, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев, К. Усенбаев. О синтезе и свойствах полиацетилена. ДАН СССР, т.136, №6, с.1342-1344 (1961).
68. Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов. Карбин - третья аллотропная форма углерода. Изв. АН, сер. хим., №3, с.450-463 (1993).
69. Б.М.Булычев, И.А.Удод. Линейный углерод (карбин): подходы к синтезу, идентификации структуры и интеркалированию. Рос.хим.ж. т.39, с.9-18 (1995).
70. Т.Д. Варфоломеева, С.В. Попова, А.Г. Ляпин, С.Г. Ляпин, В.В. Бражкин, Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков. Структурные превращения кумуленовой формы карбина при высоком давлении. Письма в ЖЭТФ, т.66, вып.4, с.237-242 (1997).
71. A.G.Lyapin, V.V.Brazhkin, S.G.Lyapin, S.V.Popova, T.D.Varfolomeeva, R.A.Voloshin, A.A.Pronin, N.E.Sluchanko, A.G.Gavrilyuk, I.A.Trojan. Phys. Stat. Sol. (b), v.211, p.401 (1999).
72. А.А. Брандт. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1963, 404с.

- 
73. M. Dressel, O. Klein, S. Donovan, G. Gruner. High frequency resonant techniques for studying the complex electrodynamic in solids. *Ferroelectrics*, v.176, p.285 (1996).
74. А.Л. Фельдштейн, Л.Р. Явич, В.П. Смирнов. Справочник по элементам волноводной техники. М.: Советское радио, 1967, 651с.
75. M. Honda. *The Impedance Measurement Handbook*. Yokogawa-Hewlett-Packard Ltd., 1989.
76. HP4191A User's Manual. Yokogawa-Hewlett-Packard Ltd., 1989.
77. К. Зеегер. *Физика полупроводников*. М.: Мир, 1997, 615с.
78. Е.В. Кучис. *Гальваномагнитные свойства и методы их исследования*. М.: Радио и связь, 1990.
79. А.Г. Ляпин. *Электрофизические свойства аморфного антимонида галлия*. Канд. диссертация, Москва, МФТИ, 1990.
80. А.В. Семенов. *Миллиметровая магнитоспектроскопия конденсированных сред с взаимодействиями на примере органических металлов и систем с тяжёлыми фермионами*. Канд. диссертация, Москва, МФТИ, 1997.
81. М. В. Кондрин. *Термоэлектрические свойства металлов и полупроводников со структурной/электронной неустойчивостью*. Канд. диссертация, Москва, МГУ, 2000.
82. *Приборно-модульные универсальные автоматизированные измерительные системы /справочник/*. М.: Радио и связь, 1993, 303с.
83. P.N. Butcher, K.J. Hayden. *Phil. Mag.*, v.36, p.657 (1977).
84. W. Schirmacher, R. Kempter. *Hopping and Related Phenomena 5 (Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Hopping and Related Phenomena, eds. C.J.Adkins, A.R.Long and J.A.McInnes)*, Singapore: World Scientific, p.31 (1994).

- 
85. S.V. Demishev, A.A. Pronin, M.V. Kondrin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, T.V. Ischenko, G. Biskupski, I.P. Zvyagin. DC and AC Hopping Transport in Bulk Amorphous Gallium Antimonide. *Phys. Stat. Sol. (b)* v.218, p.67-70 (2000).
86. С.В. Демишев, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.Г. Ляпин. Возникновение режима неоптимальных прыжков для проводимости на переменном токе в аморфном антимониде галлия. *Письма в ЖЭТФ*, т.65, вып.4, с.322-327 (1997).
87. I.P. Zvyagin. The Temperature Dependence of the Conductivity near the Localization Threshold. *Phys.Stat.Sol. (b)* v.120, p.503-509 (1983).
88. T. Kasuya. Gap State in  $\text{YbB}_{12}$  and  $\text{SmB}_6$ : Real Kondo Insulators. *Europhys. Lett.*, v.26(4), pp.277-281 (1994).
89. G. Aeppli, Z. Fisk. Kondo insulators. *Comments Cond. Matt. Phys.*, v.16 (3), pp.155-165 (1992).
90. N.E. Sluchanko, V.V. Glushkov, B.P. Gorshunov, S.V. Demishev, M.V. Kondrin, A.A. Pronin, A.A. Volkov. Intragap states in  $\text{SmB}_6$ . *Phys. Rev. B*, v.61(15), pp.9906-9909 (2000).
91. Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. М.: Наука, 1979, 344с.
92. R.M. Martin, J.W. Allen, *J. Appl. Phys.*, v.50, p.7561 (1979).
93. S. Donovan, O. Klein, M. Dressel, K. Holczer, G. Gruner. *Int. J. Infrared Millim. Waves*, v. 14, p.2459 (1993).
94. J.W. Allen, B. Batlogg, P. Wachter. Large low-temperature Hall effect and resistivity in mixed-valent  $\text{SmB}_6$ . *Phys. Rev. B*, v.20, p.4807-4813 (1979).
95. S.von Molnar et al.,in *Valence Instabilities*, eds.P.Wachter and H.Boppart, North-Holland, 1982, p.389
96. T.Kasuya et al., *J. Physique*, Coll. 40, C5-308 (1979)

- 
97. J.C. Cooley, M.C. Aronson, Z. Fisk, P.C. Canfield. SmB<sub>6</sub>: Kondo Insulator or Exotic Metal? Phys. Rev. Lett., v.74(9), pp.1629-1632 (1995).
98. K.A. Kikoin, A.S. Mishchenko. Magnetic excitations in intermediate-valence semiconductors with a singlet ground state. J. Phys. Cond. Mat., v.7, №2, p.307 (1995)
99. K.A. Kikoin, A.S. Mishchenko. Deformable shell description for the phonon spectra of semiconductors with unstable valency. J. Phys. Cond. Mat., v.2, №31, p.6491 (1990).
100. P.A. Alekseev, J-M. Mignot, J. Rossat-Mignod, V.N. Lazukov, I.P. Sadikov, E.S. Konovalova, Yu.B. Paderno. Magnetic excitation spectrum of mixed-valence SmB<sub>6</sub> studied by neutron scattering on a single crystal. J. Phys. Cond. Mat., v.7, №2, p.289 (1995)
101. D. Mandrus, J.L. Sarrao, A. Lacerda, A. Migliori, J.D. Thompson, Z. Fisk. Low-temperature thermal expansion of SmB<sub>6</sub>: Evidence for a single energy scale in the thermodynamics of Kondo insulators. Phys. Rev. B, v.49 (23), pp.16809-16812 (1994).
102. O. Pena, M. Lysak, D.E. MacLaughlin, Z. Fisk. Nuclear spin relaxation, hybridization and low-temperature 4f spin fluctuations in intermediate-valent SmB<sub>6</sub>. Solid State Commun., v.40, pp.539-541 (1981).
103. J.C. Cooley, M.C. Aronson, A. Lacerda, Z. Fisk, P.C. Canfield, R.P. Guertin. High magnetic fields and correlation gap in SmB<sub>6</sub>. Phys. Rev. B, v.52(10), pp.7322-7327 (1995).
104. Н.Е. Случанко, А.А. Волков, В.В. Глушков, Б.П. Горшунов, С.В. Демишев, М.В. Кондрин, А.А. Пронин, Н.А. Самарин. Природа низкотемпературных

- 
- аномалий физических свойств соединения  $\text{SmB}_6$  с промежуточной валентностью. ЖЭТФ, т.115, вып.3, с.970-978 (1999).
105. Электронно-дырочные капли в полупроводниках, под ред. К.Д. Джеффриса и Л.В. Келдыша. М., Наука, 1988, 477с.
106. T. Portengen, Th. Oestreich, and L.J. Sham. Theory of electronic ferroelectricity. Phys. Rev. B, v.54, pp.17452-17463 (1996).
107. Z. Fisk, J.L. Sarrao, J.D. Thompson et al., Physica B, v.206-207, p.798 (1995).
108. С.М. Varma. Aspects of strongly correlated insulators. Phys. Rev. B, v.50, №.14, pp.9952-9956 (1994).
109. П.В. Гельд, А.Г. Волков, С.В. Кортов, А.А. Повзнер, В.Ю. Иванов. Зонный ферромагнетизм моносилицида железа. ДАН, т.320, №5, с.1097-1100 (1991).
110. T. Jarlborg, Low-temperature properties of  $\epsilon\text{-FeSi}$  from ab-initio band theory, Phys. Rev. B, Vol.51, 11106-11109, 1995.
111. A. Damascelli, K. Schulte, D. van der Marel, A.A. Menovsky. Infrared spectroscopic study of phonons coupled to charge excitations in FeSi. Phys. Rev. B, v.55, №8, pp.4863-4866 (1997).
112. Н.Е. Случанко, В.В. Глушков, С.В. Демишев, М.В. Кондрин, К.М. Петухов, А.А. Пронин, Н.А. Самарин, И. Брунсерраде, В.В. Мощалков, А.А. Меновски. Низкотемпературные аномалии коэффициента Холла FeSi. Письма в ЖЭТФ, т.68, вып.10, с.774-778 (1998).
113. V.V. Glushkov, N.E. Sluchanko, S.V. Demishev, M.V. Kondrin, A.A. Pronin, K.M. Petukhov, Y. Bruynserade, V.V. Moshchalkov, A.A. Menovsky, Low-temperature transport anomalies in FeSi. Physica B 284-288, pp.1179-1180 (2000).
114. Н.Е. Случанко, В.В. Глушков, С.В. Демишев, М.В. Кондрин, В.Ю. Иванов, К.М. Петухов, Н.А. Самарин, А.А. Меновски. Формирование основного

---

состояния в режиме сильных хаббардовских корреляций в моносилициде железа. ЖЭТФ, т.119, вып.2, с.1-15 (2001).

115. M.J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter. Transfer of spectral weight in spectroscopies of correlated electron systems. Phys. Rev. B, v.54, № 12, pp.8452-8468 (1996).

116. Ph.Nozieres, Eur. Phys. J. B, v.6, p.447 (1998).

117. K. Tajima, Y. Endoh, J.E. Fischer, G. Shirane. Spin fluctuations in the temperature-induced paramagnet FeSi. Phys. Rev. B, v.38, pp.6954-6960 (1988).

118. M. Poirier, P. Fertey, J. Jegoudez, A. Revcolevschi. Dielectric behavior and charge ordering in NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Phys. Rev. B, v.60, №10, pp.7341-7345 (1999).

119. A. I. Smirnov, M. N. Popova, A. B. Sushkov, S. A. Golubchik, D. I. Khomskii, M. V. Mostovoy, A. N. Vasil'ev, M. Isobe, Y. Ueda. High-frequency dielectric and magnetic anomaly at the phase transition in NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Phys. Rev. B, v.59, №22, pp.14546-14551 (1999).

120. Y. Tsunazumi, N. Ogita, E. Nakamura, M. Udagawa. Absence of the dielectric anomaly at T<sub>sp</sub> of CuGeO<sub>3</sub>. J. Phys. Soc. Jpn., v.65, №10, pp.3404-3405 (1996).

121. Toledano J.-C. and Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. World Scientific, Singapore, 1987, 451 p.

122. Ш. Ма. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980, 298с.

123. Р.П. Фейнман. Статистическая механика. М.: Мир, 1975, 407с.

124. D.K. Power, J.W. Brill, Z Zeng, M. Greenblatt. Specific heat of  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at its spin-Peierls transition. Phys. Rev. B, v.58, №6, pp.2937-2940 (1998)

125. W. Brening, G.H. Dohler, H. Heuszenau. Hopping conductivity in highly anisotropic systems. Phil.Mag. v.27, pp.1093-1103 (1973).

- 
126. A. Hunt. A general treatment of 1-dimensional hopping conduction. *Solid State Commun.* v.86, №12, pp.765-768 (1993).
127. A. Hunt. Hopping and Related Phenomena 5 (Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Hopping and Related Phenomena, eds. C.J.Adkins, A.R.Long and J.A.McInnes), Singapore: World Scientific, p.65, 1994.
128. M.E. Raikh, J. Czingon, Qiu-yi Ye, F. Koch, W. Schoepe, K. Ploog. Mechanisms of magnetoresistance in variable-range hopping transport for two-dimensional electron systems. *Phys. Rev. B*, v.45, №11, p p.6015-6022 (1992).
129. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Труды Всесоюзной конференции по физике полупроводников, Баку: Изд-во ЭЛМ, т.1, 1982, с.65.
130. I.L. Aleiner, B.I. Shklovskii. Effect of screening of the Coulomb interaction on the conductivity in the quantum Hall regime. *Phys. Rev. B*, v.49, pp.13721-13727 (1994).