

# КОНДО-РАССЕЯНИЕ И СВОЙСТВА $TmSe$ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

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

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

*М. Дрессель\*\**, *М. Думм\*\**

*1. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Germany*

*Т. Матсумура\*\**

*Department of Physics, Tohoku University, Japan*

Поступила в редакцию 31 мая 2005 г.

Методами терагерцовой и инфракрасной спектроскопии в диапазоне частот  $10\text{--}10^4\text{ см}^{-1}$  при температурах  $5\text{--}300\text{ К}$  измерены спектры проводимости и диэлектрической проницаемости полупроводника  $TmSe$  с промежуточной валентностью. При низких температурах ( $5\text{ К} < T < 100\text{ К}$ ) в спектрах обнаружена щель  $\Delta \approx 2.5\text{ мэВ}$ , происхождение которой связывается с локализацией электронов проводимости на локальных магнитных моментах. При высоких температурах ( $100\text{ К} < T < 300\text{ К}$ ) диэлектрический отклик определяется наличием двух электронных компонент — «легких» электронов проводимости и «тяжелых» гибридных  $f$ - $d$ -состояний. Определены микроскопические параметры компонент: концентрация, подвижность, эффективная масса, частота релаксации, плазменная частота.

PACS: 71.28.+d, 75.30.Mb, 78.20.-e

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительный прогресс в понимании физических процессов в соединениях с тяжелыми фермионами и промежуточной валентностью [1, 2], единой точки зрения на природу их основного состояния нет. Некоторые из последних транспортных, оптических, магнитных и термодинамических экспериментов свидетельствуют о гораздо большем разнообразии их низкотемпературных свойств по сравнению с предсказаниями в рамках периодической модели Андерсона. Этим диктуется необходимость дальнейшего детального изучения механизмов взаимодействия электронов проводимости с локализованными магнитными моментами в интерметаллических соединениях. Одним из наиболее эффективных методов исследования таких механизмов является оптическая спектроско-

пия, позволяющая напрямую зондировать динамические свойства носителей заряда [1]. При этом особо важной является терагерцовая–субтерагерцовая область частот, поскольку именно она соответствует энергиям (порядка миллиэлектронвольта), характерным для процессов перенормировки массы и частоты релаксации фермионов. Освоение этого ранее недоступного для измерений диапазона стало возможным сравнительно недавно благодаря созданию ЛОВ-спектрометров [3] (ЛОВ — лампа обратной волны, генератор когерентного терагерцового–субтерагерцового излучения). В результате открылась возможность для систематических исследований методом терагерцовой ЛОВ-спектроскопии корреляционных эффектов в системах с тяжелыми фермионами и промежуточной валентностью. Уже первые подобные измерения, выполненные для типичных представителей этих семейств ( $SmB_6$ ,  $UPd_2Al_3$  и  $UPt_3$ ), позволили получить новую информацию о низкотемпературных возбуждениях и особенностях в плотности состояний при энергиях

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

\*\*M. Dressel, M. Dumm, T. Matsumura.

$E < 1$  мэВ, которые, возможно, являются характерными особенностями основного состояния материалов данных классов [4, 5]. С целью поиска общих закономерностей в низкотемпературных свойствах соединений с промежуточной валентностью нами были продолжены их спектроскопические исследования. В настоящей статье мы приводим результаты, полученные для селенида туллия, TmSe.

В TmSe, в отличие от других членов семейства полупроводников с промежуточной валентностью, оба валентных состояния иона туллия, Tm<sup>2+</sup> и Tm<sup>3+</sup>, являются магнитными; при этом средняя валентность туллия составляет +2.75 [2]. При температуре Нееля  $T_N = 3.5$  К TmSe переходит в антиферромагнитную фазу [6]. Считается, что две упомянутые особенности являются причинами того, что TmSe проявляет ряд нетипичных для данных материалов свойств, выражающихся в зависимости транспортных свойств и нейтронного поглощения от магнитного поля, давления, температуры и в сложной структуре оптического поглощения при  $E \sim 1$  мэВ. В конечном счете эти особенности должны быть связаны с микроскопическими механизмами флуктуаций ионной валентности и с зарядовой динамикой, которые в настоящее время интенсивно исследуются. Необходимо, однако, отметить, что при этом внимание в основном уделяется магнитоупорядоченной фазе, существующей при  $T < T_N$ . В то же время и при более высоких температурах, вплоть до комнатной, некоторые свойства TmSe не находят объяснения: отсутствие активационного поведения электросопротивления и константы Холла, как это имеет место в родственных соединениях YbB<sub>12</sub> и SmB<sub>6</sub>; сложное поведение электросопротивления  $\rho$  при понижении температуры до 35–40 К, ниже которой наблюдается поведение, характерное для кондо-рассеяния,  $\rho \propto -\lg T$ ; наблюдаемые в инфракрасной области признаки поведения динамической проводимости, не укладывающиеся в рамки типичного для проводников механизма проводимости, описываемого моделью Друде.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Нами исследовались высококачественные монокристаллические образцы TmSe, выращенные по методу, описанному в работе [7]. Кристаллы имели типичный темно-оранжевый цвет и размеры около  $3 \times 4$  мм<sup>2</sup>. В эксперименте измерялись частотные зависимости коэффициента отражения,  $R(\nu)$ , от специально приготовленной плоской

полированной грани кристалла. Измерения проводились с помощью двух спектрометров: Bruker IFS113V ( $20 \text{ см}^{-1} < \nu < 10^4 \text{ см}^{-1}$ ) и терагерцового квазиоптического ЛОВ-спектрометра [3] ( $10 \text{ см}^{-1} < \nu < 30 \text{ см}^{-1}$ ). Полученные спектры «сшивались» в единую панораму, которая анализировалась с помощью соотношений Крамерса–Кронига с целью получения частотных зависимостей проводимости,  $\sigma(\nu)$ , и диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon'(\nu)$ . К нулевой частоте спектры отражения экстраполировались с помощью формулы Хагена–Рубенса [8]

$$R = 1 - \sqrt{4\nu/\sigma_0},$$

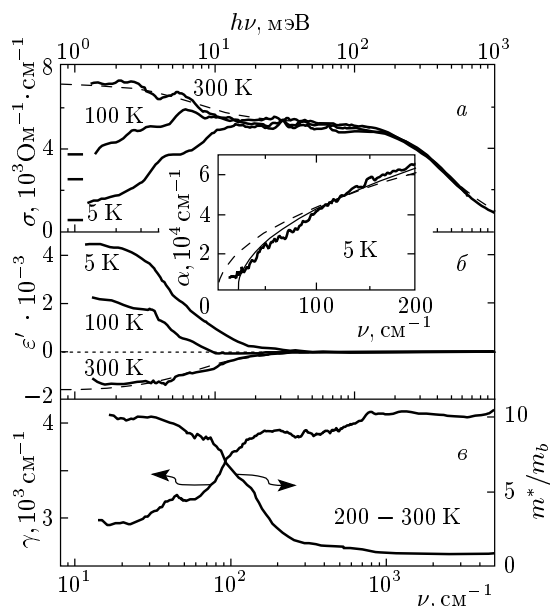
где  $\sigma_0$  — измеренная статическая проводимость. Высокочастотные экстраполяции основывались на ранее измеренных спектрах отражения [9]. Измерения удельного сопротивления  $\rho$  были выполнены с помощью стандартного четырехконтактного метода. Для этого был приготовлен образец в виде параллелепипеда длиной несколько миллиметров и с поперечными размерами примерно  $0.15 \times 0.04$  мм<sup>2</sup>. Для изготовления контактов использовались золотые проводники, которые крепились к образцу по специальной методике с помощью серебряной пасты; сопротивление контактов не превышало 10 Ом. Для сравнения данных с частотными зависимостями динамической проводимости удельное сопротивление пересчитывалось в статическую проводимость  $1/\rho$ . Все измерения выполнялись в парамагнитной фазе при температурах 5–300 К и в нулевом магнитном поле.

Полученные частотные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости TmSe представлены на рис. 1. В целом они схожи с измеренными ранее в работах [2, 9] (отметим, что проводимость в [9] представлена в единицах  $\text{с}^{-1}$ ). На частотах  $\nu > 100 \text{ см}^{-1}$  величины  $\varepsilon'(\nu)$  и  $\sigma(\nu)$  практически не зависят от температуры и имеют типичный для проводников вид: при  $100 \text{ см}^{-1} < \nu < 1000 \text{ см}^{-1}$  дисперсия величин  $\varepsilon'(\nu)$  и  $\sigma(\nu)$  отсутствует, а при  $\nu > 1000 \text{ см}^{-1}$  проводимость уменьшается; соответствующего возрастания диэлектрической проницаемости в выбранном масштабе не видно. Для получения характеристик носителей заряда эти спектры были обработаны по методу наименьших квадратов с использованием соответствующих выражений в рамках модели проводимости Друде [8]:

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

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

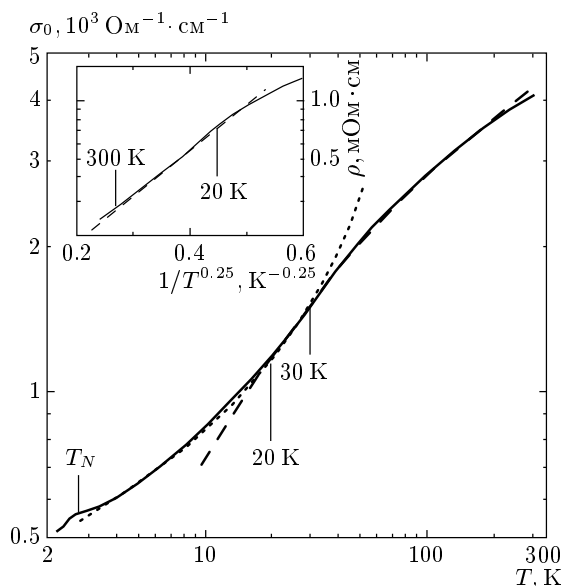
где  $\sigma_0 = \nu_p^2/2\gamma$ ,  $\nu_p$  — плазменная частота и  $\gamma$  — частота релаксации носителей. Полученные таким образом величины  $\nu_p = 39000 \text{ см}^{-1}$  ( $h\nu_p = 4.8$  эВ) и



**Рис. 1.** Частотные зависимости динамической проводимости  $\sigma$  (а), диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (б), частоты релаксации  $\gamma$  и эффективной массы  $m^*/m_b$  (в) для TmSe при различных температурах. Штриховыми линиями на рис. а и б для  $T = 300 \text{ K}$  показаны результаты обработки зависимостей  $\epsilon'(\nu)$  и  $\sigma(\nu)$  по методу наименьших квадратов с использованием выражений (1), (2) модели проводимости Друде. Жирными горизонтальными отрезками показаны данные для статической проводимости для температур (сверху вниз) 300, 100 и 5 K. Частотные зависимости  $\gamma$  и  $m^*/m_b$  получены в рамках обобщенной модели Друде (см. текст). Вставка — зависимость коэффициента поглощения  $\alpha \propto \sqrt{\nu - \Delta/\hbar}$ , см. текст

$\gamma = 4800 \text{ см}^{-1}$  находятся в согласии с данными работы [9].

На низких частотах ( $\nu < 100 \text{ см}^{-1}$ ) зависимости  $\epsilon'(\nu)$  и  $\sigma(\nu)$  сильно отклоняются от простых друдевских кривых в области как высоких, так и низких температур. Хотя эти отклонения и были упомянуты в работе [9], но исследованы они не были. Именно на этих низких частотах и будет в основном сосредоточено в дальнейшем наше внимание при анализе диэлектрического отклика TmSe. При  $T = 300 \text{ K}$  при уменьшении частоты ниже  $100 \text{ см}^{-1}$  наблюдается возрастание проводимости и уменьшение диэлектрической проницаемости. Это свидетельствует о «включении» на низких частотах допол-



**Рис. 2.** Температурная зависимость статической проводимости TmSe. Температура  $T_N$  соответствует магнитному фазовому переходу. Короткие штрихи — обработка зависимости по методу наименьших квадратов по формуле  $\sigma_0 = (a - b \lg T)^{-1}$ , описывающей некогерентное кондовское рассеяние; длинные штрихи — результат обработки с помощью формулы  $\sigma_0 \propto \exp(T_0/T)^{-1/4}$ , описывающей проводимость разупорядоченных систем. На вставке показано температурное поведение удельного сопротивления, демонстрирующее моттовскую зависимость  $\rho$  в интервале 20–300 K (штриховая прямая линия)

нительного механизма дисперсии друдевского типа или, другими словами, о «включении» в динамический отклик TmSe вклада от дополнительной компоненты мобильных носителей заряда, отличной от той, которая определяет свойства соединения при  $\nu > 100 \text{ см}^{-1}$ . Обработка спектров при  $T = 300 \text{ K}$  с использованием суммы друдевских выражений (1) и (2) (штриховая линия на рис. 1) позволяет определить параметры этой компоненты:  $\gamma = 70 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_p = 2750 \text{ см}^{-1}$ . При понижении температуры от 300 до 200 K спектры  $\epsilon'(\nu)$  и  $\sigma(\nu)$  почти не изменяются. При дальнейшем охлаждении низкочастотный горб на кривой зависимости проводимости от частоты начинает терять свой спектральный вес и при  $T < 50\text{--}100 \text{ K}$  на его месте образуется провал, схожий по виду с провалом на частотной зависимости проводимости, появляющимся вследствие возникновения энергетической щели в плотности состояний, например, в полупроводниках или сверхпроводни-

ках [10, 11], а также в других соединениях с тяжелыми фермионами и промежуточной валентностью [4, 5]; природа этой щелевой особенности в частотной зависимости проводимости TmSe обсуждается ниже. В соответствии с динамической проводимостью ведет себя и диэлектрическая проницаемость: щелевая особенность в частотной зависимости проводимости (уменьшение  $\sigma$  в сторону низких частот) вызывает характерное возрастание  $\epsilon'$  до значительных величин, порядка 4500 при  $T = 5$  К на частотах  $\nu = 10\text{--}20$  см<sup>-1</sup>.

На рис. 2 показана температурная зависимость статической проводимости TmSe. Отчетливо видна особенность около температуры магнитного фазового перехода  $T_N = 3.5$  К. Начиная с  $T = 300$  К величина  $\sigma_0$  уменьшается, причем при  $T_N < T < 20\text{--}30$  К ее поведение описывается кондовской зависимостью [12]  $\sigma_0 = (a - b \lg T)^{-1}$  (где  $a, b$  — константы), из которой можно оценить температуру Кондо для TmSe:  $T_K \approx 20\text{--}30$  К. Заметим, что, как и в работе [9], при  $T = 200\text{--}300$  К величина статической проводимости заметно меньше низкочастотной динамической проводимости; при  $T < 50$  К это различие практически пропадает.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемые особенности низкочастотного диэлектрического отклика TmSe могут быть объяснены на основе диаграммы плотности состояний, представленной на рис. 3 [2, 9]. На рисунке приводится часть диаграммы — дно  $5d$ -зоны проводимости, которая перекрывается с  $4f^{13}$ -уровнем иона Tm<sup>2+</sup> локализованных электронов. Гибридизация  $5d$ - и  $4f$ -электронов приводит к образованию на уровне Ферми  $E_F$  кондо-пика (резонанса) шириной  $W$ , включающего в себя перемешанные состояния типа  $4f^{13}\text{--}4f^{12}5d$ .

Мы полагаем, что кондо-резонанс в плотности состояний TmSe существует уже при комнатной температуре. (Хотя считается, что резонанс должен появляться лишь вблизи  $T_K$  [2, 13], его наличие при  $T \gg T_K$  экспериментально наблюдалось для ряда тяжелофермионных соединений [2, 14].) Это означает, что в окрестности  $\pm W/2$  около уровня Ферми электронные состояния TmSe гибридизованы и имеют смешанный  $f$ - $d$ -характер, в то время как для больших энергий степень гибридизации уменьшается и электроны имеют в основном  $d$ -характер. В такой ситуации зондирующее электромагнитное излучение с энергией кванта  $h\nu < W$  бу-

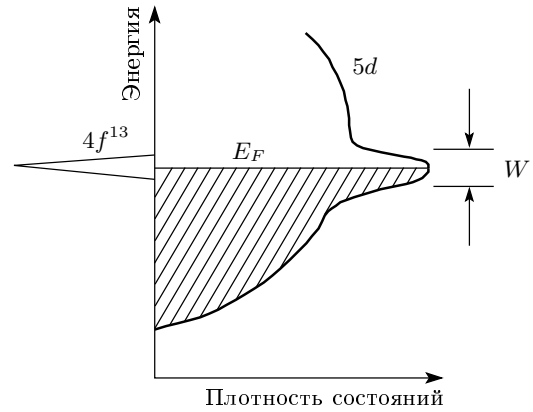


Рис. 3. Фрагмент диаграммы плотности состояний для TmSe: дно зоны проводимости  $5d$ -электронов и электронный уровень  $4f^{13}$ , совпадающий с уровнем Ферми. Ширина кондо-резонанса обозначена как  $W$

дет «чувствовать» гибридизованные  $f$ - $d$ -электроны, а для больших частот  $h\nu > W$  отклик будет определяться  $d$ -электронами. Этим обусловлено наличие двух соответствующих друдевских компонент в частотных зависимостях диэлектрического отклика TmSe при температурах  $T = 200\text{--}300$  К: низкочастотной ( $\nu < 100$  см<sup>-1</sup>) и высокочастотной ( $\nu > 100$  см<sup>-1</sup>). Из зависимостей  $\epsilon'(\nu)$  и  $\sigma(\nu)$  мы можем оценить ширину кондо-резонанса  $W/h \approx 100$  см<sup>-1</sup>, или  $W \approx 10$  мэВ. Используя также соотношение  $W \approx k_B T_K$  ( $k_B$  — постоянная Больцмана), выполняющееся для систем с промежуточной валентностью [2, 15], получаем оценку для ширины резонанса при более низкой температуре:  $W(T \approx T_K) \approx 2\text{--}3$  мэВ, т. е. повышение температуры ведет к уширению кондо-резонанса в согласии с теоретическими расчетами [16].

Эффекты гибридизации и соответствующей перенормировки эффективной массы и частоты релаксации электронов принято анализировать в рамках так называемой обобщенной модели Друде [1, 17]. В этой модели вводится комплексная частота релаксации

$$\Gamma(\omega) = \tau^{-1}(\omega) - i\omega\lambda(\omega),$$

которая заменяет частоту релаксации в стандартном выражении для комплексной друдевской проводимости:

$$\begin{aligned} \sigma^*(\omega) &= \sigma(\omega) + i\sigma_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} [\Gamma(\omega) - i\omega]^{-1} = \\ &= \frac{\omega_p^2}{4\pi} \left[ \tau^{-1}(\omega) - i\omega \frac{m^*(\omega)}{m_b} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\sigma_2 = \omega(\varepsilon - \varepsilon')/4\pi$ ,  $\omega_p = 2\pi\nu_p$ ,  $\tau$  — время релаксации,  $m_b$  — масса носителя тока в зоне проводимости,  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\varepsilon$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Величина  $\lambda(\omega) = m^*(\omega)/m_b - 1$  характеризует возрастание эффективной массы и связана с временем релаксации  $\tau$  соотношениями Крамерса–Кронига [17]. Частоту релаксации  $\tau^{-1}$  и эффективную массу  $m^*$  можно выразить через  $\sigma$  и  $\sigma_2$  следующим образом:

$$\tau^{-1}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \sigma(\omega)}{4\pi(\sigma^2 + \sigma_2^2)}, \quad (4)$$

$$\frac{m^*(\omega)}{m_b} = \frac{\omega_p^2 \sigma_2(\omega)}{4\pi\sigma(\sigma^2 + \sigma_2^2)}. \quad (5)$$

Выражения (4) и (5) были нами использованы для расчета частотных зависимостей величин  $\gamma = (2\pi\tau)^{-1}$  и  $m^*/m_b$ , которые приведены на рис. 1в. Как видно, на высоких частотах эффекты перенормировки не играют роли и частота релаксации составляет порядка  $4200 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует релаксации носителей тока в  $d$ -состоянии и близка к результату  $\gamma = 4800 \text{ см}^{-1}$ , полученному из обработки спектров  $\varepsilon'(\nu)$  и  $\sigma(\nu)$  с применением друдевских выражений (1) и (2). При  $\nu < 100 \text{ см}^{-1}$  частота релаксации уменьшается, что говорит об увеличении времени жизни гибридных  $f$ - $d$ -состояний. Аналогично ведет себя эффективная масса: на высоких частотах,  $\nu > 100 \text{ см}^{-1}$ , отклик определяется носителями в  $d$ -состоянии, для которых  $m^* = m_b \approx 1.6m_0$  [9] ( $m_0$  — масса свободного электрона), а при  $\nu < 100 \text{ см}^{-1}$  примешивание  $f$ -состояний ведет к увеличению массы носителей до  $m^* \approx 10m_b \approx 16m_0$ .

Используя полученные данные для эффективной массы, можно рассчитать микроскопические параметры обеих компонент мобильных зарядов, ответственных за высокочастотный и низкочастотный отклики TmSe при  $T = 200$ – $300 \text{ К}$ : некоррелированных электронов проводимости и тяжелых гибридных  $f$ - $d$ -электронов. Полученные результаты сведены в таблицу.

Рассмотрим теперь частотные зависимости диэлектрического спектра TmSe при низких температурах. Мы полагаем, что щелевая особенность в низкотемпературных спектрах проводимости не может быть связана с открытием гибридной щели в плотности состояний, как это имеет место в родственных полупроводниках с переменной валентностью, таких, например, как  $\text{YbB}_{12}$  и  $\text{SmB}_6$  [2, 18, 19], по следующим причинам. Во-первых, температурные зависимости статической проводимости и кон-

станты Холла в TmSe не демонстрируют активационного поведения, а его магнитная восприимчивость не уменьшается с понижением температуры — два типичных признака наличия щели в плотности состояний [2]. Во-вторых, TmSe в парамагнитной фазе содержит нечетное количество  $f$ - и  $d$ -электронов на элементарную ячейку, и, следовательно, согласно теореме Латтинджера [13], гибридизация мобильных  $d$ - и локализованных  $f$ -электронов не может привести к образованию запрещенной зоны в спектре плотности состояний [20, 21]. Только при фазовом переходе в антиферромагнитно-упорядоченную фазу, происходящем при  $T = T_N$ , когда элементарная ячейка TmSe удваивается и приобретает четное количество  $f$ - и  $d$ -электронов, возникновение гибридной щели становится разрешенным, и она действительно наблюдается в инфракрасных спектрах проводимости  $\Delta_{hybr} = 1$ – $2 \text{ мэВ}$  [2]. В-третьих, температура когерентности, ниже которой должно наблюдаться ферми-жидкостное поведение квазичастиц и открытие гибридной щели, в случае TmSe составляет  $T^* = \Delta_{hybr}/5k_B = 2$ – $5 \text{ К}$  [2, 22], что намного меньше температур, при которых наблюдается низкочастотное щелевое поведение в спектрах проводимости TmSe.

Мы считаем, что уменьшение низкочастотной ( $\nu < 100 \text{ см}^{-1}$ ) проводимости TmSe связано с возникновением при низких температурах щели подвижности в спектре электронных состояний и что на микроскопическом уровне эта щель обусловлена локализацией электронов проводимости на магнитных моментах. Типичным признаком некогерентного рассеяния электронов на магнитных моментах является характерное поведение статической проводимости,  $\sigma_0 = (a - b \lg T)^{-1}$  [12], наблюдаемое при  $T < T_K$  (рис. 2). Такое уменьшение статической проводимости при понижении температуры должно приводить к соответствующему подавлению низкочастотного спектрального веса в спектре проводимости вплоть до частот, соответствующих энергии щели или энергии связи электрона на магнитном центре,  $k_B T_K = 1.7$ – $2.6 \text{ мэВ}$  (для  $T_K = 20$ – $30 \text{ К}$ ). Величина щели может быть также определена из измеренной зависимости коэффициента поглощения электромагнитного излучения,  $\alpha = 4\pi k/\lambda$  (здесь  $k$  — коэффициент ослабления и  $\lambda$  — длина волны излучения), показанной для  $T = 5 \text{ К}$  на вставке к рис. 1. Плавной сплошной линией на рисунке представлена обработка спектра по методу наименьших квадратов с применением выражения для  $\alpha$  в районе края фундаментального поглощения полупроводников, обусловленного энергетической щелью  $\Delta$ :

Параметры мобильных  $d$ - и гибридных  $f$ - $d$ -электронов для TmSe при  $T = 200$ – $300$  К: плазменная частота  $\nu_p$ , частота релаксации  $\gamma$ , эффективная масса  $m^*$ , концентрация  $n = \nu_p^2 m^* / 4\pi e^2$  и подвижность  $\mu = e / 2\pi m^* \gamma$

	$\nu_p, \text{см}^{-1}$	$\gamma, \text{см}^{-1}$	$m^*/m_0$	$n, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
$d$ -электроны	39000	4800	1.6	$6.8 \cdot 10^{20}$	1.2
$f$ - $d$ -электроны	2750	70	16	$3.4 \cdot 10^{19}$	8

$\alpha \propto \sqrt{\nu - \Delta/\hbar}$  [10]. Наилучшее описание получается при  $\Delta = 2.5$  мэВ в хорошем согласии с оценкой, полученной выше. Штриховой линией на вставке показан результат расчета для  $\Delta = 0$ , еще раз свидетельствующий в пользу наличия конечной энергетической щели. Ненулевое поглощение на частотах ниже  $\Delta/\hbar = 20 \text{ см}^{-1}$  связано с ненулевой проводимостью при  $\nu < 100 \text{ см}^{-1}$ .

Заметим, что особенности в поведении диэлектрического отклика, наблюдаемые нами для TmSe, могут быть типичными и для других соединений с промежуточной валентностью и с тяжелыми фермионами. В этих материалах с понижением температуры сначала, при  $T = T_K$ , «включается» некогерентное рассеяние электронов на магнитных моментах, которое приводит к кондовскому поведению электросопротивления  $\rho \propto -\lg T$ . В то же время такое рассеяние должно приводить к образованию щели подвижности в спектре поглощения (в частотной зависимости динамической проводимости). Величина щели определяется энергией связи электрона на магнитном узле. При дальнейшем понижении температуры и переходе в когерентное состояние при  $T < T^*$  рассеяние спинов становится когерентным и щель подвижности становится реальной гибридной щелью. В случае TmSe такая щель по описанным выше причинам возникает лишь в магнитоупорядоченной фазе ниже температуры  $T_N = 3.5$  К, которая оказывается практически совпадающей с температурой когерентности  $T^* = 2$ – $5$  К.

В заключение рассмотрим температурное поведение динамической и статической проводимостей и удельного сопротивления TmSe при температурах  $T > T_K$ . Как видно на рис. 2, в этой области поведение статической проводимости и удельного сопротивления хорошо описывается моттовской зависимостью  $\sigma_0(T) \propto \exp(T_0/T)^{-1/4}$  (или  $\rho(T) \propto \exp(T_0/T)^{1/4}$ , см. вставку к рис. 2), характерной для разупорядоченных трехмерных систем [23]. Для размерности  $n$  формула выглядит как

$$\rho(T) \propto \exp(T_0/T)^{1/(n+1)},$$

где  $T_0$  — константа. В соответствии с работами [23–25], низкочастотная проводимость таких систем возрастает с увеличением частоты по закону  $\sigma(\nu) \propto \nu^s$  ( $s \sim 1$ ), что также согласуется с нашими наблюдениями для TmSe: при  $T > 50$  К динамическая проводимость при  $\nu \approx 10 \text{ см}^{-1}$  заметно превышает статическую проводимость. Две приведенные особенности температурно-частотного поведения проводимости TmSe свидетельствуют о возможном влиянии эффектов локализации или разупорядочения на транспортные свойства этого соединения при  $50 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ . Следует, однако, отметить, что реализация моттовского механизма проводимости при столь высоких температурах представляется маловероятной и что природа электропереноса в TmSe при  $T = 50$ – $300$  К требует дальнейшего изучения.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью квазиоптической ЛОВ- и инфракрасной фурье-спектроскопии в диапазоне частот  $10$ – $10^4 \text{ см}^{-1}$  при температурах  $5$ – $300$  К измерены частотные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости полупроводника TmSe с промежуточной валентностью. При  $T = 200$ – $300$  К спектры определяются наличием двух подсистем свободных носителей тока: легких ( $m^* = 1.6m_0$ ) электронов проводимости и тяжелых ( $m^* = 16m_0$ ) электронных состояний, возникающих вследствие гибридизации мобильных  $d$ - и локализованных  $f$ -электронов. Определены микроскопические параметры обеих компонент: концентрация, подвижность, частота релаксации, плазменная частота. При  $T = 5$  К в диэлектрических спектрах обнаружена щель. Показано, что ее природа не может быть обусловлена эффектами когерентности в рассеянии электронов на магнитных моментах, как это имеет место в родственных соединениях с промежуточной валентностью, таких как YbV<sub>12</sub> и SmB<sub>6</sub>. Предполагается, что щель связана с локализацией электронов проводимости на магнитных моментах и является щелью подвижности.

Авторы благодарны Ф. Хаасу (P. Haas), Д. Фалтермайеру (D. Faltermeier) и Г. Унтеррайнер (G. Untereiner) за техническую помощь. Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований «Проблемы радиофизики» Отделения физических наук РАН и при поддержке Немецкого исследовательского общества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Degiorgi, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 687 (1999).
2. P. Wachter, *Intermediate Valence and Heavy Fermions*, North Holland, Amsterdam (1993).
3. G. V. Kozlov and A. A. Volkov, *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids*, ed. by G. Gruner, Springer, Berlin (1998).
4. B. Gorshunov, N. Sluchanko, A. Volkov et al., *Phys. Rev. B* **59**, 1808 (1999).
5. M. Dressel, N. Kasper, K. Petukhov et al., *Phys. Rev. B* **66**, 035110 (2002).
6. H. Bjerrum-Moller, S. M. Shapiro, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1021 (1977).
7. T. Matsumura, S. Nakamura, T. Goto et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 612 (1998).
8. А. В. Соколов, *Оптические свойства металлов*, Физматлит, Москва (1961).
9. B. Battlog, *Phys. Rev. B* **23**, 1827 (1981).
10. Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис, *Полупроводниковая оптоэлектроника*, Мир, Москва (1976).
11. М. Тинкхам, *Введение в сверхпроводимость*, Атомиздат, Москва (1980).
12. А. А. Абрикосов, *Основы теории металлов*, Наука, Москва (1987).
13. N. B. Brandt and V. V. Moshchalkov, *Adv. Phys.* **33**, 373 (1984).
14. B. Bucher, Z. Schlesinger, P. C. Canfield, and Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 522 (1994).
15. R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 362 (1982).
16. M. J. Rozenberg, G. Kotliar, and H. Kajueter, *Phys. Rev. B* **54**, 8452 (1996).
17. M. Dressel and G. Gruner, *Electrodynamics of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge (2002).
18. A. Menth, E. Buehler, and T. H. Geballe, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 295 (1969).
19. J. W. Allen, B. Batlogg, and P. Wachter, *Phys. Rev. B* **20**, 4807 (1979).
20. J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **119**, 1153 (1960).
21. R. M. Martin and J. W. Allen, *J. Appl. Phys.* **50**, 7561 (1979).
22. G. Güntherodt, W. A. Thompson, F. Holtzberg, and Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1030 (1982).
23. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1974).
24. J. C. Dyre and T. B. Schroder, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873 (2000).
25. Н. Боттгер и В. В. Брыксин, *Hopping Conduction in Solids*, Akademie-Verlag, Berlin (1985).