

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

На правах рукописи

Гильманов Марат Ирикович

**ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС В ГЕКСАБОРИДАХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ RB_6 ($R = Gd, Ce, Sm$)**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
Семенов Алексей Валерьевич

Москва – 2019

Оглавление

Введение.....	5
1. Литературный обзор.....	12
1.1 Электронный спиновый резонанс в металлах.....	12
1.2 Гексабориды редкоземельных элементов.....	16
1.3 Антиферромагнитный металл GdB_6	19
1.3.1 Фазовая диаграмма, магнитные свойства.....	19
1.3.2 Теоретические модели магнитной структуры GdB_6	20
1.3.3 Электронный спиновый резонанс в GdB_6	21
1.4 Тяжелофермионный металл CeB_6	24
1.4.1 Н-Т Фазовая диаграмма CeB_6	24
1.4.2 Парамагнитная фаза.....	26
1.4.3 Антиферромагнитная фаза.....	26
1.4.4 Антиферроквадрупольное упорядочение в CeB_6	29
1.4.5 Проблема основного состояния магнитного иона в CeB_6	30
1.4.6 Электронный спиновый резонанс в CeB_6	32
1.5 Соединение с промежуточной валентностью SmB_6	34
1.5.1 Промежуточная валентность в гексабориде самария.	34
1.5.2 Переход металл-диэлектрик.....	35
1.5.3 Модель топологического Кондо изолятора.....	35
1.5.4 Электронный спиновый резонанс в SmB_6	37
2. Методика эксперимента.....	41
2.1 Установка для измерения электронного спинового резонанса.	41
2.2 Модель формы линии электронного спинового резонанса в различных геометриях эксперимента.....	48
2.3 Методика определения осциллирующей намагниченности.....	49
2.4 Установка для измерения гальваномагнитных свойств.....	55

2.5 Синтез и характеристика монокристаллических образцов гексаборидов редкоземельных элементов.	59
3. Электронный спиновый резонанс в антиферромагнитном металле GdB_6	60
3.1 Экспериментальные результаты.	60
3.2 Электронный спиновый резонанс в антиферромагнитной фазе GdB_6	63
3.3 Электронный спиновый резонанс в парамагнитной фазе GdB_6	69
4. Электронный спиновый резонанс в сильно коррелированном металле CeB_6	72
4.1. Температурные зависимости электронного спинового резонанса в CeB_6 для трех основных кристаллографических направлений.	72
4.2 Угловые зависимости спектров электронного спинового резонанса в CeB_6	77
4.3 Обсуждение результатов.	81
4.3.1 Угловые зависимости g -фактора.	81
4.3.2 Особенности угловой зависимости ширины линии электронного спинового резонанса в CeB_6	83
4.3.3 Аномальное поведение осциллирующей намагниченности.	84
5. Электронный спиновый резонанс в системе с промежуточной валентностью SmB_6	89
5.1 Характеризация образцов и состояния поверхности.	89
5.2 Температурные зависимости спектров электронного спинового резонанса для разных состояний поверхности SmB_6	93
5.3 Обсуждение результатов.	96
5.3.1 Транспортные свойства и оценка глубины проникновения.	96
5.3.2 Интегральная интенсивность сигнала электронного спинового резонанса.	101
5.3.4 Природа линий C и D в спектре электронного спинового резонанса.	107
5.3.5 Разрушение Кондо экранировки.	108
5.4 Статическая намагниченность.	111
5.4.1 Разделение линейного и нелинейного вкладов в намагниченность.	111
5.4.2 Разделение нелинейных вкладов в намагниченность и оценка параметров локализованных магнитных моментов.	118

5.4.3 Обсуждение результатов по исследованию статических магнитных свойств в SmB_6	123
Заключение.....	126
Благодарности.....	129
Публикации по теме диссертации.	130
Список литературы.....	134

Введение.

Основные успехи в области изучения электронного спинового резонанса (ЭСР) в металлах были достигнуты в 50-80х годах 20го века. Интенсивные исследования, которые велись в этой области, позволили построить теоретические модели ЭСР в металлах, включить в рассмотрение обменные и сверхтонкие взаимодействия, определить роль взаимодействия локализованных магнитных моментов (ЛММ) с электронами проводимости и получать из экспериментальных данных достоверные значения параметров ЭСР, таких как времена релаксации и g -фактор [1].

Однако растущий интерес к сильно коррелированным электронным системам (СКС) различной природы ставит перед физикой ЭСР новые задачи, которые не укладываются в рамки сформировавшихся представлений и требуют развития как новых теоретических подходов, так и методов высокочастотных ЭСР измерений. Одна из таких задач связана с наблюдением магнитного резонанса в концентрированных Кондо-системах (ККС). Сильные спиновые флуктуации, характерные для этого класса соединений, должны приводить к большой ширине резонансной линии $\Delta H \sim k_B T_K / \mu_B$ (где T_K – температура Кондо, k_B – константа Больцмана и μ_B – магнетон Бора). В связи с этим, регистрация ЭСР в ККС считалась невозможной, вплоть до обнаружения магнитного резонанса в соединении YbRh_2Si_2 в 2003 году [2]. Данное наблюдение дало толчок исследованиям различных ККС методами ЭСР и стимулировало глубокий экспериментальный поиск, в результате которого было обнаружено и изучено резонансное поглощение в различных ККС (CeRuPO , YbIr_2Si_2) [3]. Последующие исследования магнитных резонансов в ККС позволили связать возможность наблюдения ЭСР с существованием ферромагнитных корреляций в исследуемых материалах и предложить соответствующие теоретические модели.

С точки зрения исследования эффектов сильных электронных корреляций, перспективными модельными объектами оказываются гексабориды редкоземельных (РЗ) элементов, так как для них характерно широкое разнообразие видов основных состояний, сочетающееся с простой кубической решеткой и жесткой каркасной структурой борной подсистемы, которая способствует хорошей замещаемости РЗ ионов. Исследования ЭСР в некоторых гексаборидах РЗ элементов имеют длительную историю, например, в соединениях EuB_6 и GdB_6 , где ионы Eu^{2+} и Gd^{3+} находятся в S -состоянии ($L = 0$), интенсивная линия ЭСР наблюдается в парамагнитной фазе в широком диапазоне температур, вплоть до

$T \sim 900$ К [4]. Следует отметить, что современный интерес к данным соединениям связан с изучением необычных магнитных состояний, реализующихся в этих объектах. Поэтому, несмотря на существующие многочисленные исследования ЭСР в соединениях на основе EuB_6 и GdB_6 , в этом направлении продолжается экспериментальная работа.

Гораздо меньше информации по ЭСР имеется для случая гексаборидов с ненулевым орбитальным моментом ($L \neq 0$) РЗ иона. Во многом это обусловлено сильным взаимодействием f -электронов с электронами проводимости, и, соответственно, сильными спиновыми флуктуациями, препятствующими регистрации ЭСР. Однако в редких случаях наблюдение ЭСР оказывается возможным. Так, в 2005 году был открыт магнитный резонанс в сильно коррелированном антиферромагнитном металле CeB_6 [5], что стало настоящим вызовом современным представлениям о ключевой роли ферромагнитных корреляций для возможности экспериментального детектирования линий магнитного резонанса. Тем не менее, несмотря на существенный прогресс в этой области, достигнутый в ряде экспериментальных и теоретических работ, вопрос о природе ЭСР в CeB_6 нельзя считать выясненным окончательно.

Еще одним материалом группы RB_6 , для которого применение метода ЭСР представляется перспективным, является гексаборид самария (SmB_6). Растущий интерес к этому соединению определяется огромным вниманием, которое в современной физике СКС приковано к изучению топологических изоляторов (ТИ) и к поиску новых топологических систем и классов материалов, в том числе топологических Кондо-изоляторов (ТКИ). Бурное развитие этой области во многом связано с обнаружением эффекта стабилизации майорановских состояний на интерфейсе сверхпроводник – ТИ. Использование майорановских состояний в свою очередь является одним из перспективных методов для реализации квантовых битов информации (кубитов) [6]. Тем не менее, до сих пор остается не ясным, удовлетворяют ли те немногие материалы, рассматриваемые как кандидаты в ТКИ (SmB_6 , YbB_{12}), критериям, позволяющим отнести их к данному классу соединений. В то же время, если для классических ТИ метод ЭСР оказался достаточно эффективным, то систематических магниторезонансных исследований ТКИ не предпринималось. В случае SmB_6 можно отметить лишь ранние экспериментальные работы, и наблюдения ЭСР в образцах гексаборида самария, легированных различными магнитными примесями.

Целью настоящей работы является исследование магнитного резонанса в гексаборидах редкоземельных элементов GdB_6 , CeB_6 и SmB_6 , направленное на

изучение особенностей их основных состояний и магнитной структуры методами ЭСР.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

1. Разработка экспериментальной методики резонаторных измерений сильно-коррелированных электронных систем ЭСР в диапазоне частот 28-70 ГГц и методики измерения угловых зависимостей параметров резонансной линии ЭСР на частоте 60 ГГц.

2. Разработка методики анализа резонансной линии ЭСР в металлах для геометрии эксперимента, в которой ось цилиндрического резонатора перпендикулярна внешнему магнитному полю.

3. Исследование ЭСР в GdB_6 в широком диапазоне частот 28-70 ГГц.

4. Исследование угловых зависимостей параметров линии ЭСР в антиферроквадрупольной фазе CeB_6 на частоте 60 ГГц.

5. Поиск и исследование ЭСР в SmB_6 в широком интервале температур $T = 1.8\text{-}300\text{ К}$.

Структура работы:

В первой главе приведен обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных ЭСР в металлах и исследованию редкоземельных гексаборидов GdB_6 , CeB_6 и SmB_6 .

Вторая глава содержит описания экспериментальных установок, методики роста образцов, а также описание и апробацию предложенного в рамках данной работы нового экспериментального метода определения величины осциллирующей намагниченности в сильно коррелированных металлах.

Третья глава посвящена результатам исследования—антиферромагнитного резонанса в металлическом гексабориде гадолиния GdB_6 .

В четвертой главе описаны результаты исследования угловых и температурных зависимостей параметров линии ЭСР в антиферроквадрупольной фазе сильно коррелированного металла CeB_6 .

В пятой главе приведены данные по комплексному исследованию статических и динамических магнитных свойств в топологическом Кондо-изоляторе SmB_6 .

Научная новизна:

1. Разработана установка на основе высокочастотного ЭСР спектрометра, позволяющая проводить измерения зависимостей параметров спектра магнитного резонанса от направления магнитного поля в сильно-коррелированных металлических системах.

2. Разработан экспериментальный метод определения величины осциллирующей намагниченности металлов, основанный на сравнительном анализе резонансных линий ЭСР измеренных в двух различных экспериментальных геометриях.

3. Впервые обнаружен магнитный резонанс в антиферромагнитной фазе GdB_6 . Проведено исследование зависимостей спектров ЭСР в широком диапазоне частот 28-70 ГГц для кристаллографического направления [100]. Продемонстрировано, что anomalous поведение антиферромагнитного резонанса обусловлено эффектами смещения ионов Gd^{3+} из центральных положений решетки при температурах $T < 15.5 \text{ K}$.

4. Впервые исследованы угловые зависимости параметров ЭСР в CeB_6 . Обнаружены существенные отличия от модели ЭСР в АФК фазе CeB_6 [7]. Обнаружена anomalous температурная зависимость осциллирующей намагниченности M_0 , которая в случае направления [100] в диапазоне температур $2.3 < T < 2.7 \text{ K}$ превышает статическую. Установлена взаимосвязь между шириной линии ЭСР и удельным сопротивлением, свидетельствующая о возникновении электронного нематического эффекта.

5. Изучены температурные зависимости спектров ЭСР в нелегированном SmB_6 . Впервые определена структура спектров резонансного поглощения, образованная 4-мя основными линиями с g -факторами близкими к $g \sim 2$. Обнаружено критическое поведение суммарной интегральной интенсивности спектра ЭСР поглощения $I \sim (T^* - T)^{0.38}$ где $T^* = 5.38 \text{ K}$. Изучена устойчивость наблюдаемого спектра по отношению к дефектам, вносимым в поверхностный слой.

6. Выполнено исследование полевых зависимостей намагниченности в топологическом Кондо изоляторе SmB_6 в диапазоне температур 2-10 К. Впервые показано, что при низких температурах $T < 5.5\text{-}6 \text{ K}$ в магнитных свойствах этого соединения существует вклад ЛММ с $\mu^* \sim 7\text{-}14\mu_B$. Большая величина μ^* для ЛММ, по-видимому, обусловлена спин-поляронным эффектом.

Практическая ценность результатов работы заключается в разработке экспериментальных методик исследования угловых зависимостей ЭСР в сильно-коррелированных металлах и определения величины осциллирующей намагниченности. Полученные в диссертационной работе результаты способствуют дальнейшему развитию представлений о природе эффектов сильных электронных корреляций, определяющих аномалии физических свойств и особенности

формирования сложного основного состояния соединений данного класса, а также теории магнитного резонанса в этих системах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработана методика для измерений угловых зависимостей параметров спектров магнитного резонанса в сильно коррелированных металлических системах. Разработана и апробирована методика определения величины осциллирующей намагниченности в сильно коррелированных металлах. Апробация проведена на двух СКС: CeB_6 и EuB_6 , результаты находятся в хорошем соответствии с данными, полученными другими методами.

2. Впервые обнаружен магнитный резонанс в антиферромагнитной фазе GdB_6 . Проведено исследование температурных зависимостей спектров в широком диапазоне частот 28-70 ГГц для кристаллографического направления $[100]$. Получены оценки поля анизотропии $H_A = 800$ Э и относительного сдвига ионов Gd^{3+} из центральных положений в решетке $\delta r \approx 0.2$ Å.

3. Изучены угловые зависимости высокочастотного (60 ГГц) ЭСР в CeB_6 . Проведенные эксперименты позволили обнаружить отклонения от зависимостей, предсказываемых современными моделями для этого соединения. Обнаружено аномальное поведение осциллирующей намагниченности M_0 , которая в случае направления $[100]$ для некоторых температур превышает статическую намагниченность M_{st} . Совместный анализ углового поведения транспортных и релаксационных свойств позволил обнаружить скейлинговую зависимость между шириной линии ЭСР ΔH и удельным значением магнетосопротивления $\Delta \rho$ в поле магнитного резонанса ($B \sim 2.8$ Тл), нормированных на соответствующие значения этих параметров для направления $[100]$: $1 - \Delta \rho_n = a(1 - \Delta H_n)$, где a – численный коэффициент $a \sim 0.1$.

4. Изучены температурные зависимости ЭСР в SmB_6 в диапазоне температур 1.8-7 К. Обнаружена структура, образованная 4-мя основными линиями с g -факторами близкими к $g \sim 2$ и дополнительные линии магнитного резонанса, вероятно связанные с дефектами донорного типа, и с модой циклотронного резонанса, соответствующей эффективной массе $m \sim 1.2m_0$. На основе сравнительного анализа показано, что основной магниторезонансный отклик формируется за счет поглощения в приповерхностном слое. Обнаружено критическое поведение интегральной интенсивности спектра поглощения ЭСР $I \sim (T^* - T)^{0.38}$ где $T^* = 5.38$ К, свидетельствующее о возможном формировании магнитного порядка на поверхности SmB_6 . Исследовано влияние различной обработки поверхности образца на сигнал магнитного резонанса.

5. На основании комплексного анализа статической намагниченности и данных ЭСР впервые установлено, что в области $T^* \sim 5.5-6$ К в магнитных свойствах SmB_6 пороговым по температуре образом возникает вклад ЛММ. Получена оценка величины эффективного магнитного момента $\mu^* \sim 7-14\mu_B$, которая существенно превышает значения $\mu^* \sim 3-5\mu_B$, ожидаемые для изолированного магнитного иона Sm^{3+} . Обнаруженное поведение указывает на возможную спин-поляронную природу ЛММ у топологического Кондо изолятора SmB_6 .

Достоверность результатов исследовательской работы определяется тщательной проработкой вопросов связанных с отбором, характеризацией и подготовкой образцов, подробным описанием экспериментальных методик и установок, и сопоставлением полученных оригинальных результатов с литературными данными из различных источников. Положения и выводы, сформулированные в диссертации, получили квалифицированную апробацию на международных и российских научных конференциях. Обоснованность выводов подтверждена публикациями результатов в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 13ой, 14ой, 15ой и 16ой конференциях «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», (Троицк, Москва, 2015, 2016, 2017, 2018), на Московском международном симпозиуме по магнетизму (MISM2017, Москва 2017), на 21ом и 22ом международных симпозиумах «Нанозлектроника и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2017, 2018), на 16ой и Чехословацкой конференции по магнетизму (CSMAG'16, Кошице, Словакия, 2016), на 37ой международной конференции «Совещание по физике низких температур» (Казань, 2015), на 14ой, 15ой и 16ой школах-конференциях "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" (Сочи, 2015, 2016, 2017), на международных конференциях «Современные успехи магнитного резонанса» (MDMR, Казань, 2016, 2017, 2018), на 18ой международной школе-конференции «Современные проблемы магнитного резонанса и его применений» (Казань, 2015), на 3ей международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛАПЛАЗ-2017» (Москва, 2017).

Личный вклад. Подготовка объектов исследования, измерение электронного спинового резонанса в образцах GdB_6 , CeB_6 и SmB_6 , измерение транспортных свойств SmB_6 , анализ экспериментальных данных, разработка методик измерения угловых зависимостей и определения осциллирующей намагниченности в сильно коррелированных металлах, а также подготовка материалов статей к публикации выполнены лично диссертантом.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 26 печатных работ, включая 7 статей и 19 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 145 страниц с 45 рисунками и 2 таблицами. Список литературы содержит 145 наименований.

1. Литературный обзор.

1.1 Электронный спиновый резонанс в металлах.

Разработка методов измерений электронного спинового резонанса в металлах была в основном закончена в 60-х годах прошлого века. Применение формализма тензорного описания магнитной проницаемости к случаю металлических систем Йонгом и Уиллингом [8] позволило разработать корректное описание формы линии ЭСР и получать достоверные параметры резонансной линии из экспериментальных данных. Существенный прогресс в методологии эксперимента позволил изучить значительное количество металлических систем с магнитной примесью. Попытки интерпретации полученных данных привели к созданию единой теории, рассматривающей влияние взаимодействия электронов проводимости с локализованными магнитными моментами на параметры спектра магнитного резонанса. При этом теоретическое описание сводится к трем различным случаям, определяемым конкуренцией между различными каналами релаксации (времена кроссрелаксации электронов проводимости и локализованных моментов – T_{eS} , T_{Se} , времена релаксации, определяемые взаимодействием электронов проводимости и локализованных моментов с кристаллической решеткой – T_{eL} и T_{SL} соответственно, см. рисунок 1). В адиабатическом случае $T_{eS} \gg T_{eL}$ скорость релаксации определяется величиной обменного взаимодействия между локализованными моментами и электронами проводимости J , и наблюдается сдвиг g -фактора $\Delta g = J\rho(E_F)$ [9] ($\rho(E_F)$ соответствует плотности состояний на поверхности Ферми), который позволяет оценить величину соответствующего обменного взаимодействия. Случай $T_{eS} \ll T_{eL}$ соответствует так называемому режиму «узкого горла» («bottleneck»), в котором спин электронной подсистемы насыщается, и релаксация определяется скоростью переходов из этого возбужденного состояния, то есть взаимодействием электронов с кристаллической решеткой. Сдвиг g -фактора в этом случае не наблюдается, и, при некоторых условиях [10], оказывается возможным получить количественные оценки времени рассеяния электронов с переворотом спина. В изотермическом случае $T_{eS} \sim T_{eL}$ оказывается возможным зарегистрировать лишь сдвиг g -фактора второго порядка [1]. В то же время соотношение параметров T_{eS} и T_{eL} определяется концентрацией магнитной примеси в металлической матрице, и, таким образом, варьирование этого параметра может приводить к переходам между описанными режимами релаксации.

Хотя в разработанной теории ЭСР невозможно получить значения параметров магнитного резонанса из первых принципов, она позволяет описать большую часть

явлений в физике ЭСР в металлах, включая эффекты тонких и сверхтонких взаимодействий, ближнего и дальнего магнитного порядка, а также изучать сверхпроводники и получать информацию о релаксации и обменном взаимодействии в системе.

Тем не менее, современная физика иногда имеет дело с материалами, наблюдение ЭСР в которых не укладывается в рамки описанного подхода. Такими объектами являются, например, металлы с сильными электронными корреляциями. Большая амплитуда спиновых флуктуаций, характерная для этих соединений, согласно сложившимся представлениям, должна приводить к уширению линии магнитного резонанса, до фактически ненаблюдаемых значений. Открытие ЭСР в системах этого класса [2] привело к возникновению принципиально новых задач в физике магнитного резонанса, решение которых зачастую связано с модернизацией экспериментальных методик ЭСР. Одна из таких задач связана с определением величины осциллирующей намагниченности. Дело в том, что в сильно коррелированных системах намагниченность может формироваться из нескольких компонент, при этом паулиевский и ван Флекавский вклады не будут давать сигнала магнитного резонанса. Кроме того, резонансная линия может быть существенно уширена и, в результате, может оказаться за пределами диапазона используемого спектрометра. В то же время измерение интегральной интенсивности линии ЭСР, которая в классической теории пропорциональна статической восприимчивости образца, в единицах магнитной проницаемости оказывается весьма нетривиальной задачей. Исходя из анализа литературы, на данный момент существует несколько методов экспериментального определения осциллирующей намагниченности.

Один из способов основан на сравнении сигнала от исследуемого образца с сигналом от эталона с известными магнитными свойствами, измеренного в идентичной геометрии. Подобная процедура была применена при изучении тяжелофермионного соединения YbRh_2Si_2 , при этом в качестве реперного образца использовались легированные кристаллы $\text{YPd}_3\text{:Yb1\%}$ [11] и $\text{YPd}_3\text{:Yb0.6\%}$ [12]. Такой эксперимент позволил установить, что M_0 и M_{st} в этой системе совпадают в рамках экспериментальной точности. Тем не менее, как отмечают авторы, этот метод ограничен предположением о слабом различии в добротности резонатора для обоих экспериментов и неточностями в определении массы, размеров и глубины проникновения образцов [11].

Другой метод был разработан при исследовании сильно коррелированного ферромагнетика EuB_6 [13] и также применен для случаев магнетика с

геликоидальным упорядочением MnSi [14] и концентрированной Кондо системы CeB₆ [15]. Эта методика основана на том факте, что поглощение излучения в металлах, для которых выполняются условия $\chi_1, \chi_2 \ll \sigma_1, \sigma_2$ (χ_1, χ_2 и σ_1, σ_2 действительная и мнимая части магнитной восприимчивости и проводимости соответственно), определяется комбинацией эффективной магнитной восприимчивости μ_{eff} и удельного сопротивления ρ : $(\mu_{eff}\rho)^{1/2}$. В случае сильной зависимости сопротивления образца от магнитного поля, базовую линию сигнала оказывается возможным привести к зависимости $\rho(H)^{1/2}$ и построить резонансную линию в единицах магнитной проницаемости μ . Применение данного метода к исследованию ЭСР в CeB₆ позволило обнаружить существенные отклонения M_0 от M_{st} , и продемонстрировать определяющую роль ферромагнитных корреляций в генезисе магнитного резонанса в сильно коррелированных Кондо системах [15].

Важной составляющей современного этапа изучения ЭСР в металлах являются поисковые исследования с целью обнаружения новых сильно коррелированных систем, в которых возможно наблюдение магнитного резонанса. Так за последнее десятилетие были обнаружены и исследованы более десятка новых объектов, что позволило существенно продвинуться в области теоретического понимания природы ЭСР. Перспективной группой объектов для такого поиска являются гексабориды редкоземельных элементов RB₆, которые и будут рассмотрены ниже.

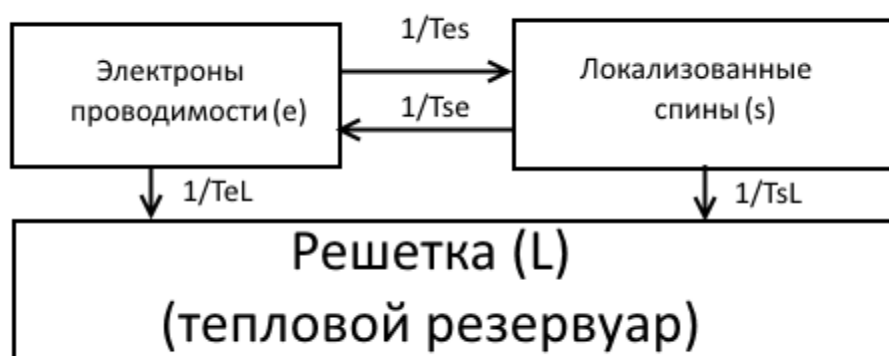


Рисунок 1. Схема различных каналов релаксации ЭСР в металлической системе.

1.2 Гексабориды редкоземельных элементов.

Исследование гексаборидов редкоземельных элементов интересно как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Исторически интерес к этому классу материалов связан с малой работой выхода (минимальное значение достигается в системе GdB_6 $A_{\text{вых}} = 2.78$ эВ при $T = 1700$ К [16]), а LaB_6 ($A_{\text{вых}} = 2.89$ эВ при $T = 1700$ К [16]) является одним из самых широко распространенных катодных материалов. Другая перспектива практического применения гексаборидов связана с SmB_6 – кандидатом в топологические Кондо-изоляторы. Интерес к топологическим изоляторам обусловлен возможностью их применения в квантовой вычислительной технике [17], поскольку при контакте ТИ-сверхпроводник на интерфейсе могут возникать сложные топологические состояния [17], известные как Майорановские фермионы – квазичастицы, являющиеся античастицами для самих себя. Майорановские фермионы в свою очередь могут быть использованы для создания кубитов – основного элементарного элемента квантовых компьютеров [6].

С фундаментальной точки зрения, гексабориды РЗ элементов являются удобным модельным объектом для изучения разнообразных магнитных упорядочений и экзотических эффектов, связанных с сильными электронными корреляциями. Так, гексаборид иттрия YB_6 , является сверхпроводником с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \sim 6-7$ К [18]; соединение CeB_6 считается модельной системой для изучения эффектов мультипольного упорядочения (см. п. 1.4) [19]; PrB_6 , NdB_6 , GdB_6 , HoB_6 , DyB_6 , TbB_6 – являются антиферромагнитными металлами [20-24]; EuB_6 представляет собой полуметаллическую систему с двумя последовательными переходами в металлическое и ферромагнитное состояния при низких температурах [25]; SmB_6 и YbB_6 – узкозонные полупроводники, при этом гексаборид самария является кандидатом в ТКИ [26, 27].

Стоит также отметить, что РЗ гексабориды обладают простой кристаллической структурой, представляющей объемцентрированную решетку типа CsCl с атомами РЗ элементов, находящихся в вершинах куба и октаэдрами из шести атомов бора в центре (рисунок 2). Более того, хорошая замещаемость РЗ ионов дает дополнительный инструмент исследования природы взаимодействий в этих системах путем их тонкой подстройки за счет легирования. В то же время, несмотря на многообразие физических свойств и магнитных фаз в гексаборидах, они обладают и рядом общих черт, связанных в основном с особенностями

кристаллической структуры. Сильная ковалентная связь атомов бора формирует жесткий каркас, в котором относительно свободно располагаются РЗ ионы. Это приводит к слабому взаимодействию между колебательными модами борной подрешетки и РЗ ионов, которые в первом приближении оказываются независимыми. При этом среднеквадратичные смещения РЗ ионов оказываются весьма существенными. По данным измерений нейтронного рассеяния, максимальная среднеквадратичная амплитуда отклонений $\langle \delta^2 \rangle$ достигается в случае YB_6 и GdB_6 (1.6 и $1.2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$ соответственно) [28].

Кроме того, расщепление $4f$ -уровней в поле кубической симметрии для ряда соединений (CeB_6 , PrB_6 , NdB_6) приводят к определяющей роли мультипольных взаимодействий в формировании магнитной структуры этих систем. Подобный механизм может реализовываться и в случае GdB_6 , несмотря на то, что ион Gd^{3+} находится в чисто спиновом состоянии $L = 0$ и в первом приближении не должен взаимодействовать с кристаллическим полем [29, 30].

В то же время, каждое из этих соединений уникально, имеет долгую историю исследования и требует индивидуального подхода, поэтому далее мы рассмотрим редкоземельные бориды, изучаемые в данной работе, более подробно.

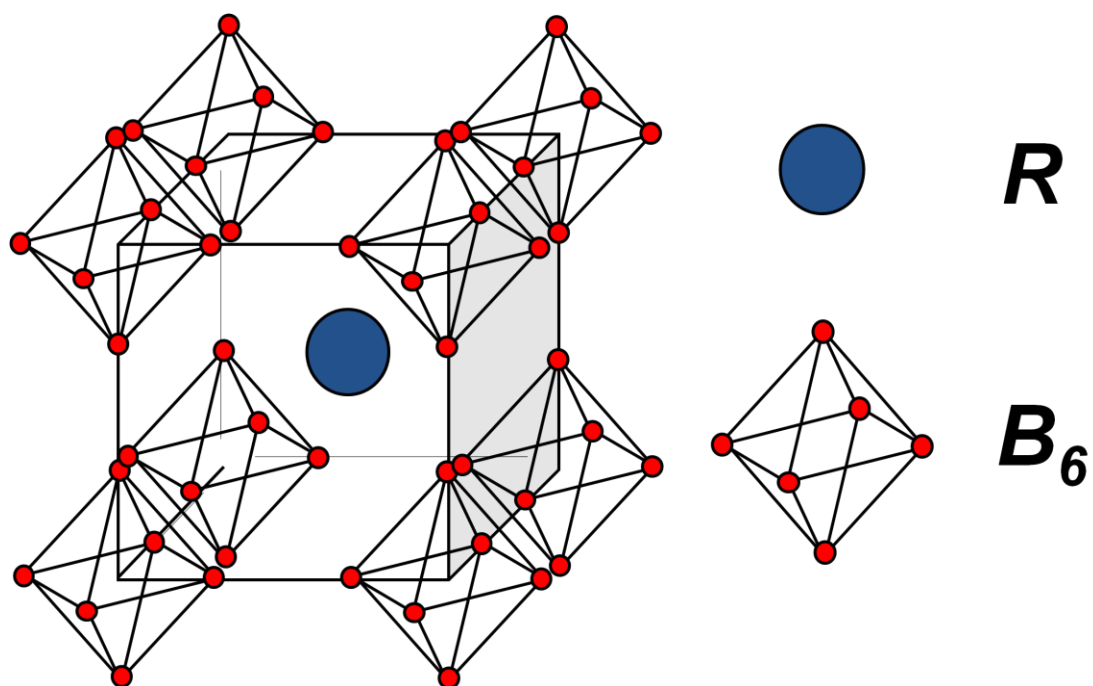


Рисунок 2. Схематическое изображение структуры редкоземельных гексаборидов.

1.3 Антиферромагнитный металл GdB_6 .

1.3.1 Фазовая диаграмма, магнитные свойства.

Гексаборид гадолиния GdB_6 является металлической S-системой (состояние иона Gd^{3+} $L = 0$, $S = 7/2$), демонстрирующей целый ряд уникальных свойств [31-35]. На магнитной фазовой диаграмме GdB_6 присутствуют два последовательных фазовых перехода первого рода, связанных с формированием антиферромагнитного (АФМ) порядка и сопровождающихся структурными искажениями (рисунок 3). В экспериментах по рассеянию рентгеновских лучей было обнаружено, что при температуре перехода из парамагнитного состояния в фазу АФМ1 при $T_{N1} = 15.5$ К возникают смещения ионов Gd^{3+} , соответствующие вектору $\mathbf{q}_1 = (1/2, 0, 0)$, а смещения в фазе АФМ2 характеризуются вектором $\mathbf{q}_2 = (1/2, 1/2, 0)$ [31]. Позднее эти результаты были уточнены, и было показано, что векторы $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ присутствуют в обеих АФМ фазах, а различие между состояниями заключается в наличии в фазе АФМ2 дополнительного рефлекса с вектором $\mathbf{q}_3 = (1/4, 1/4, 1/2)$ [33, 36].

Переход в фазу АФМ1 является хорошо установленным и наблюдается также и по ряду других физических свойств, таких как скачок на температурных зависимостях намагниченности [35], излом на температурной зависимости удельного сопротивления [34] и λ -аномалия теплоемкости [32]. В то же время, температура второго перехода T_{N2} в фазу АФМ2 оказывается сильно зависящей от образца и варьируется в диапазоне $T \sim 5\text{-}10$ К [31-36]. Более того на некоторых характеристиках, например на температурной зависимости удельного сопротивления в нулевом магнитном поле [32], не возникает особенностей связанных с этим переходом. Для этой области фазовой диаграммы оказываются характерны различные температурные и магнитные гистерезисы, что существенно осложняет ее исследование [32, 37].

Изучение магнитной структуры в GdB_6 также оказывается затрудненным, что обусловлено большим сечением поглощения тепловых нейтронов ионами Gd^{3+} . Наблюдение нейтронной дифракции в гексабориде гадолиния до недавнего времени считалось невозможным, и успешный результат, полученный в работах [36, 38], говорит о существенном развитии методологии нейтронных экспериментов в последние годы. Проведенные исследования обнаружили, структура с АФМ вектором $\mathbf{k}_m = (1/4, 1/4, 1/2)$, что формируется в обеих антиферромагнитных фазах, а не только в фазе АФМ2 как считалось ранее. Интересно, что амплитуда колебаний редкоземельного иона внутри борного каркаса, свойственных для гексаборидов РЗ элементов [28] (см. п. 1.2), для Gd^{3+} является максимальной, что, вероятно, и

обуславливает формирование сдвиговых волн и соответствующих структурных переходов.

1.3.2 Теоретические модели магнитной структуры GdB_6 .

Идея о ключевой роли структурных искажений в возникновении аномальных особенностей поведения GdB_6 была выдвинута в работе Касуйи [39], который рассмотрел парные смещения и вырожденные по энергии квазистабильные положения ионов Gd^{3+} в рамках эффекта Яна-Теллера. При этом обращается внимание на то, что данные эффекты могут носить более общий характер, поскольку в рамках подобного подхода возможно частично описать также и аномальные свойства некоторых других гексаборидов: CeB_6 [40], PrB_6 , NdB_6 [41]. Интересно, что если для переходных металлов эффект Яна-Теллера обычно связан со смещениями кислорода, то в случае гексаборидов борная подрешетка искажается весьма слабо и основной эффект наблюдается на относительно слабо связанных редкоземельных ионах. Было показано, что в рамках предложенной модели GdB_6 может происходить переход с взаимным смещением ионов Gd^{3+} в направлении $[100]$. Описанные искажения ионной подрешетки приводят к стабилизации АФМ упорядочения, хотя, в этом подходе, и не являются индуцированными обменным взаимодействием. Данная модель позволила описать структуру смещений ионов Gd^{3+} и выдвинуть предположение о магнитной структуре, формирующейся в GdB_6 . Однако вектор антиферромагнитного упорядочения $\mathbf{k}_m$, обнаруженный позднее в нейтронных экспериментах [36, 38], существенно отличался от предсказаний работы [39].

Дальнейшее развитие теоретическая модель магнитного состояния GdB_6 получила в работе Амары с соавторами [33]. Исследование [33] также основано на рассмотрении смещения ионов Gd^{3+} в борной подрешетке как определяющего фактора в формировании сложной магнитной структуры этого соединения. Однако, в отличие от работы Касуйи, рассматриваются не вырожденные по энергии эквивалентные состояния, а смещения, определяемые комбинацией упругих и обменных взаимодействий.

Рассмотрение этой модели в рамках приближения среднего поля позволило предсказать род перехода при $T = T_N$ и корректно описать вектор магнитной структуры $\mathbf{k}_m$. Результаты модели также удовлетворительно описывают сдвиговые вектора в фазе АФМ1, однако теория оказывается неспособной воспроизвести дополнительный сдвиговый рефлекс $\mathbf{q}_3$, возникающий в фазе АФМ2, и модель не позволяет предсказать второй АФМ переход при $T = T_{N2}$. Тем не менее, это

исследование демонстрирует важность учета смещений ионов кристаллической решетки, которые даже в **S**-системах могут приводить к понижению симметрии. Подобные эффекты могут возникать в различных гадолиниевых соединениях, и, более того, даже в системах с $L \neq 0$ смещения ионов Gd^{3+} могут оказывать существенное влияние на формирование магнитной структуры [29]. Разделение этого влияния и роли орбитальных степеней свободы является нетривиальной задачей, однако понижение симметрии, вызванное искажениями решетки, неизбежно будет приводить к появлению квадрупольных компонент, и, как указывают авторы [33], эффекты квадрупольных взаимодействий должны рассматриваться в совокупности с формированием волн смещения ионов Gd^{3+} .

1.3.3 Электронный спиновый резонанс в GdB_6 .

Исследования GdB_6 методами ЭСР по большей части проводились в 70-80х годах прошлого века и начались с работы Коулза с соавторами [42]. Ими впервые была обнаружена линия поглощения на частоте X-диапазона (~ 9.5 ГГц) с g -фактором ~ 2.01 . При этом измерения проводились лишь при трех температурах 300 К, 77 К и 4.2 К. С понижением температуры наблюдалось уширение линии и рост интенсивности, однако резонанс в АФМ фазе в этой, как и в последующих работах [4, 43-45], обнаружен не был. Более детальные исследования параметров линии ЭСР в GdB_6 были выполнены в работе Фиска с соавторами [43], которые обнаружили, что отклонения положения линии от высокотемпературных значений начинаются уже при $T \sim 70$ К (см. рисунок 4). Такое поведение связывалось авторами [43] с возникновением в системе ближнего порядка антиферромагнитного типа, а отсутствие резонанса в АФМ фазе, по мнению авторов, должно в таком случае говорить о формировании спиновой структуры качественно отличающейся от структуры ближнего порядка.

В работе [4] подробно изучались спектры ЭСР в поликристаллах твердых растворов $Gd_xLa_{1-x}B_6$ для различных концентраций гадолиния ($x > 0.01$, в том числе $x = 1$). Благодаря широкому диапазону температур (резонанс в неразбавленной системе наблюдался вплоть до $T = 900$ К) авторам удалось разделить вклады однородного уширения и обменного сужения линии (см. п. 1.1). Более того, в работе было обнаружено концентрационное поведение ширины линии, находящееся в соответствии с теорией ЭСР в системах с сильно разбавленной магнитной примесью (эффект «узкого горла»).

Подводя итог, необходимо отметить, что, несмотря на большое количество работ в области ЭСР исследований гексаборида гадолиния, их корреляция с современными моделями GdB_6 не ясна, и нуждается в дальнейшей проработке.

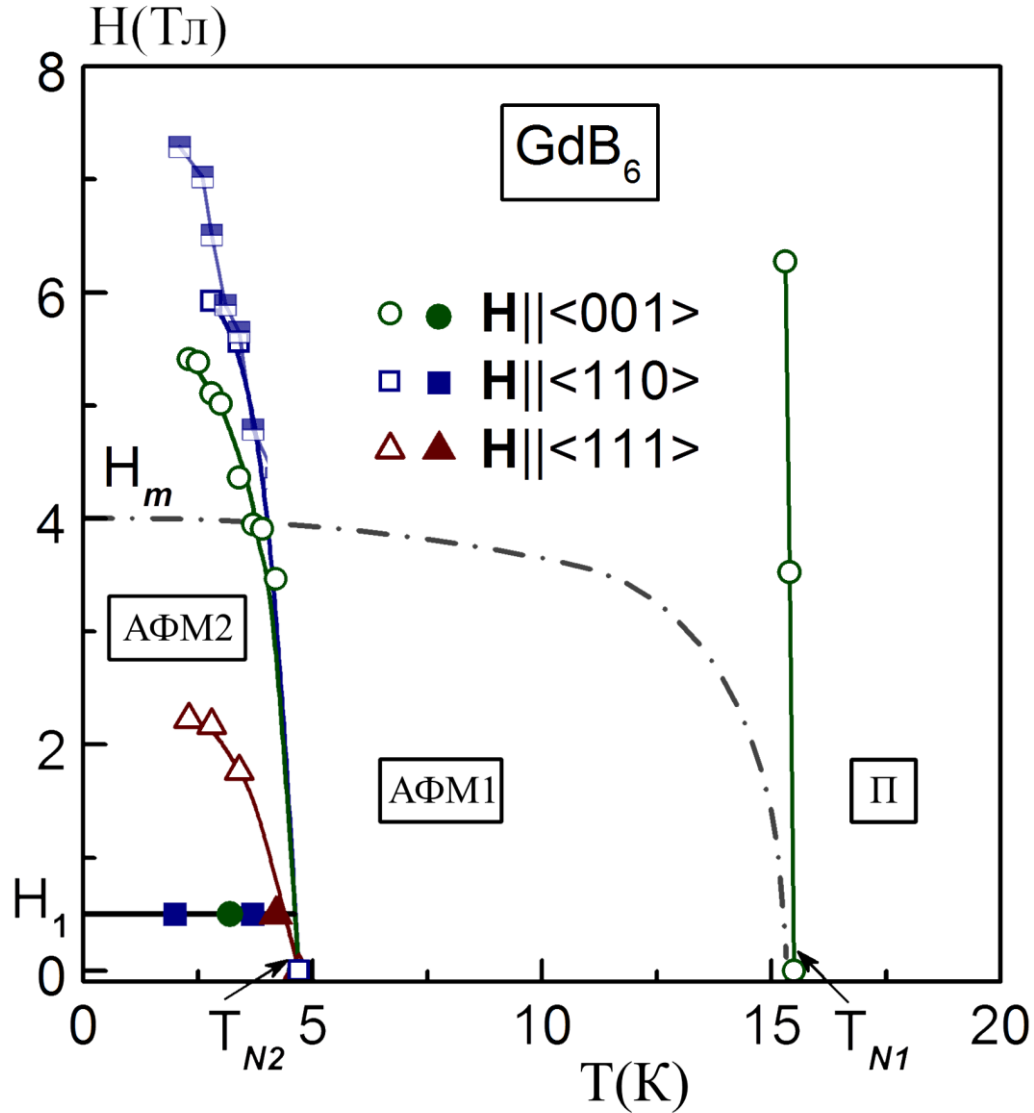


Рисунок 3. Фазовая диаграмма GdB_6 для разных направлений магнитного поля по данным измерений магнетосопротивления [37]. АФМ1 и АФМ2 – различные антиферромагнитные фазы (см. текст), П – парамагнитная фаза. Пунктиром обозначена область, в которой наблюдается гистерезис магнетосопротивления.

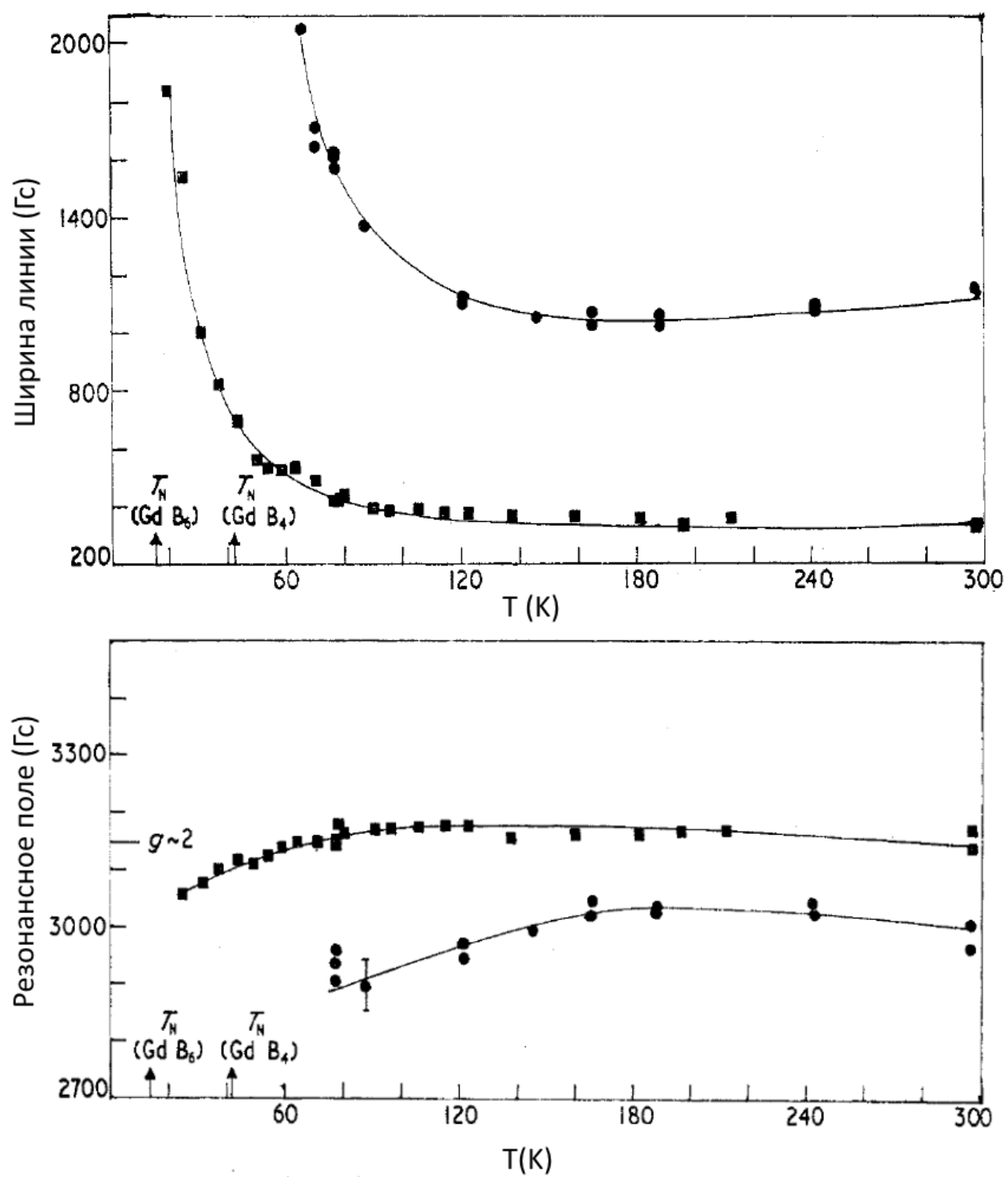


Рисунок 4. Ширина линии ΔH и g -фактор для ЭСР в GdB_6 . [43].

1.4 Тяжелофермионный металл CeV_6 .

1.4.1 Н-Т Фазовая диаграмма CeV_6 .

Валентность ионов церия в соединении CeV_6 близка к целочисленной ($\sim 3+$), при этом состояние электрона на $4f$ оболочке обладает как локализованным магнитным моментом ($\sim 0.8\mu_B$) так и орбитальными степенями свободы [46]. Гексаборид церия обладает простой высокосимметричной кубической структурой, и, в то же время, весьма нетривиальной магнитной фазовой диаграммой (рисунок 5). В нулевом поле основным состоянием системы является АФМ фаза (фаза III), в которой с ростом магнитного поля происходит переход из неколлинеарного состояния III в коллинеарное III'. В отсутствии магнитного поля, при температуре $T_N = 2.4$ К АФМ фаза уступает место фазе со сложным антиферроквадрупольным упорядочением (АФК) орбитальных моментов (фаза II), которая существует вплоть до температуры перехода в парамагнитное состояние (I) $T_Q = 3.2$ К [47]. В тоже время, зависимость $T_Q(\mathbf{B})$ демонстрирует положительный наклон вплоть до значений магнитного поля $B = 35$ Тл [48], что свидетельствует о стабилизации АФК фазы в поле. Каждую из перечисленных областей магнитной фазовой диаграммы далее стоит обсудить более подробно.

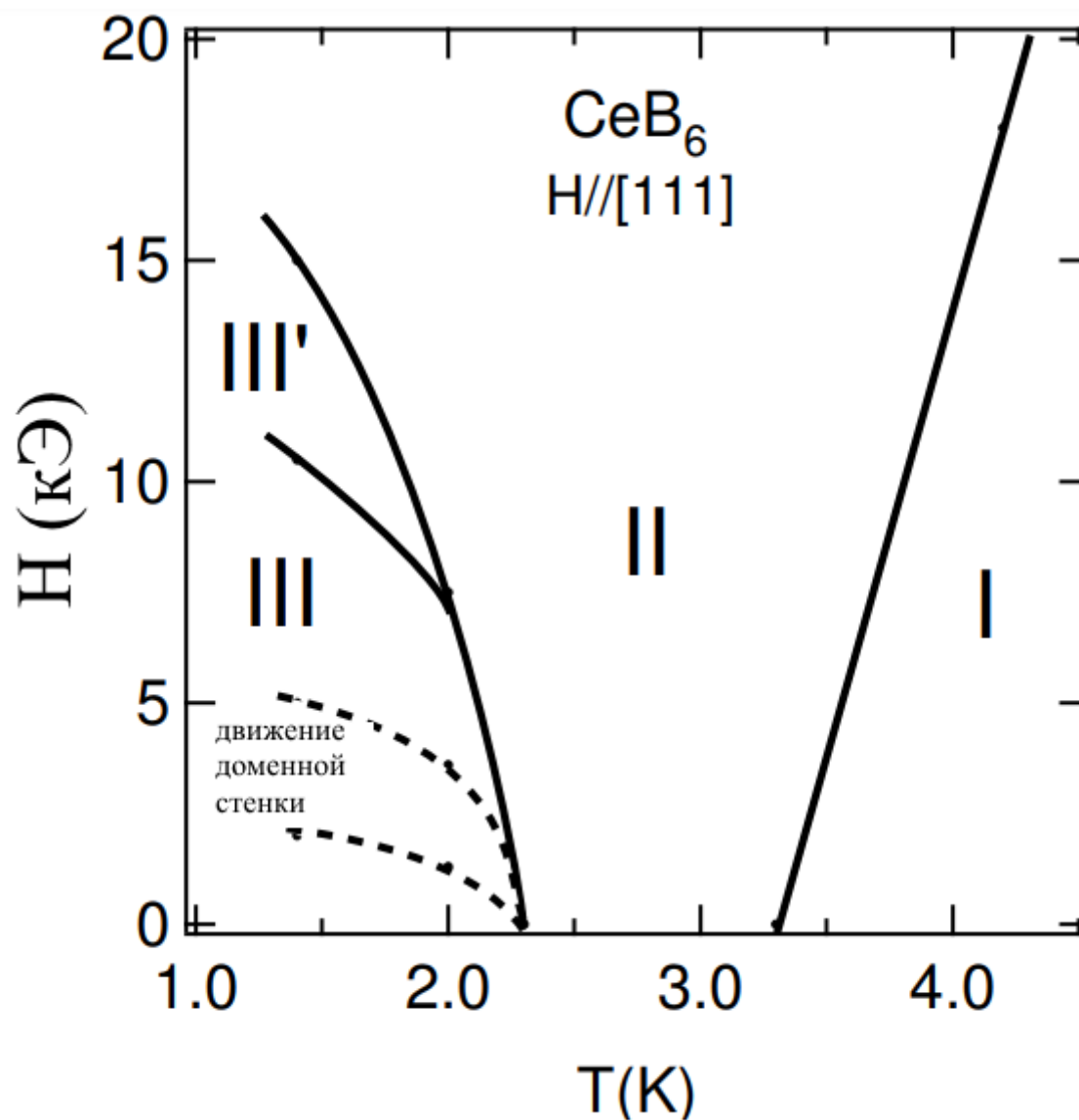


Рисунок 5. Фазовая диаграмма CeB_6 для направления $[111]$ в соответствии с работой [19]. Фаза I – парамагнитная фаза, II – состояние с антиферроквадрупольным упорядочением, III – неколлинеарная АФМ фаза, III' – коллинеарная АФМ фаза. Пунктиром отмечена область существования доменной структуры [19].

1.4.2 Парамагнитная фаза.

Принято считать, что в парамагнитной фазе гексаборид церия является концентрированной Кондо системой. В то же время магнитные свойства CeB_6 связывают с ЛММ ионов Ce^{3+} [46], а влияние экранировки магнитного момента вследствие эффекта Кондо [49] фактически не учитывается. Такой подход оправдан достаточно низкой температурой Кондо для CeB_6 $T_K \sim 1$ К [50], и эффекты, связанные с экранировкой, должны проявляться лишь при температурах $T < T_K$, даже, несмотря на близкое к единице отношение концентрации зонных электронов к концентрации ионов церия ($n_e/n_{\text{Ce}} \sim 1$) [51]. При этом транспортные свойства CeB_6 в промежуточном диапазоне температур 10-100 К демонстрируют логарифмический скейлинг сопротивления $\rho(T) = \log(T/T_K)$ [52], что является характерным поведением для Кондо-модели. В то же время, при более низких температурах $T < 10$ К в транспортных свойствах наблюдается переход к фермижидкостному поведению $\rho \sim T^2$ [52].

Однако в работе [53] были обнаружены отклонения от предсказаний Кондо-модели как в транспортных, так и в магнитных свойствах. В том числе в данной работе было показано, что в широком диапазоне температур в парамагнитной фазе $10 \text{ К} < T < 1000 \text{ К}$ магнитная восприимчивость не описывается законом Кюри, ожидаемым для ЛММ ионов Ce^{3+} , а зависит от температуры по степенному закону: $\chi(T) \sim 1/T^{0.8}$. В этом же диапазоне температур был обнаружен низкотемпературный рост коэффициента термоэдс $S(T) \sim -\ln T$, характерный для электронного транспорта по узкой зоне. Также было показано, что коэффициент Холла оказывается отрицательным и в диапазоне 4-300 К не зависит от температуры, что противоречит ожиданиям модели асимметричного рассеяния носителей заряда. Совокупность наблюдаемых отклонений, позволила авторам [53] прийти к выводу о том, что магнитные свойства CeB_6 в парамагнитной фазе обусловлены паулиевским парамагнетизмом тяжелых квазичастиц – спиновых поляронов малого радиуса ($a \sim 0.5$ нм), что говорит о решающей роли зонного вклада в намагниченность. В этом случае транспортные свойства CeB_6 будут также определяться рассеянием на спиновых поляронах.

1.4.3 Антиферромагнитная фаза.

В нулевом магнитном поле при температуре $T_N = 2.4$ К, в CeB_6 происходит переход в сложное АФМ состояние (фаза III). Из исследований по дифракции нейтронов [19, 54, 55] хорошо установлены вектора упорядочения,

соответствующие этому состоянию $\mathbf{q}_1$, $\mathbf{q}_2$, $\mathbf{q}_1'$, $\mathbf{q}_2'$, которые описывают двойную- $\mathbf{q}$ или $2\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_1'$ структуру. Для описания этой сложной структуры спиновых упорядочений был предпринят ряд попыток создания теоретических моделей. Одни из первых работ в данной области принадлежат Эффантину с соавторами [19, 54]. Для описания дифракционных экспериментов, авторами была предложена модель неколлинеарной структуры, в которой магнитные моменты направлены вдоль направлений (110) и (1-10) (рисунок 6,а). При этом амплитуды векторов $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ оказываются одинаковыми. Другая модель АФМ упорядочения, предложенная в работе Захарченко и др.[55] (модель «D»), была разработана с учетом современных данных по нейтронному рассеянию и мюонных (μSR) экспериментов. Амплитуда магнитных моментов в этой модели оказывается не однородной, а модулированной, как в направлении (100), так и от плоскости к плоскости (рисунок 6,б). Такая сложная магнитная структура приписывается конкуренции дипольного, квадрупольного и октаупольного вклада в магнитные взаимодействия.

Стоит отметить, что в нулевом поле существует трехдоменная структура, которая исчезает с ростом поля, при этом происходит селекция доменов для всех ориентаций магнитного поля относительно кристаллографических направлений. Более того, было показано [56], что при полях $B \sim 1$ Тл происходит переход из неколлинеарной (III) в коллинеарную фазу (III').

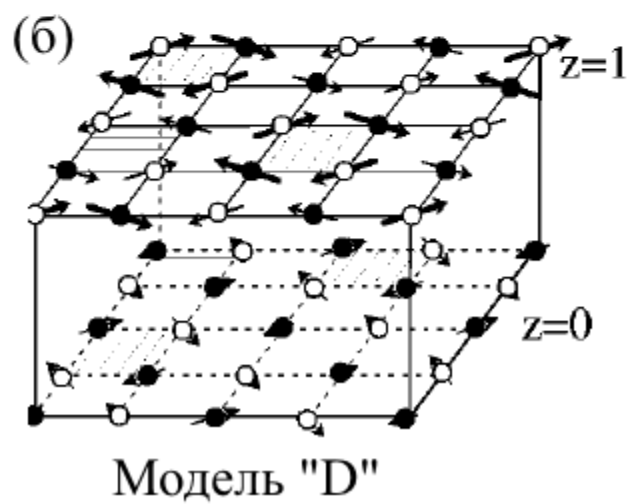
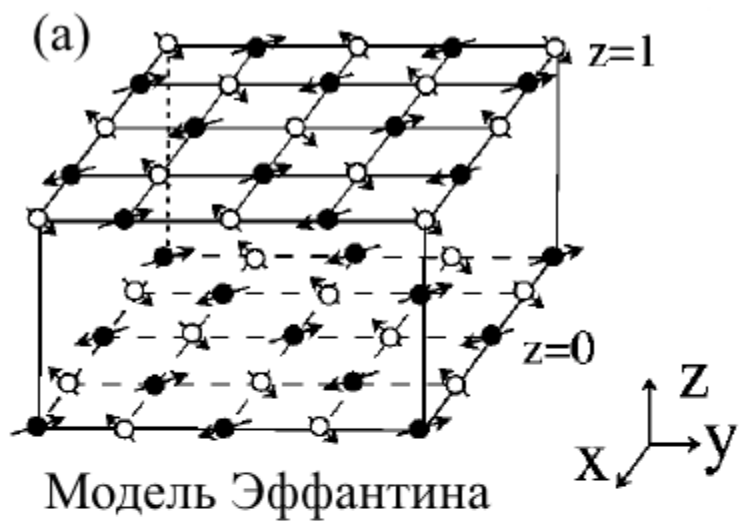


Рисунок 6. Схематическое изображение магнитной структуры АФМ фазы CeB_6 . Панель (а) соответствует модели Эффантина, панель (б) – модели "D" [57]

1.4.4 Антиферроквадрупольное упорядочение в CeB_6 .

Для большинства материалов дипольные взаимодействия превосходят квадрупольные, а характерные температуры упорядочений, связанных с этими взаимодействиями удовлетворяют неравенству $T_N > T_Q$ (где T_Q – температура упорядочения квадрупольных моментов, а T_N – дипольных). Переход в магнитоупорядоченную фазу при T_N с необходимостью обеспечивает и упорядочение орбиталей, и, таким образом, формирование фазы с квадрупольным упорядочением при отсутствии дипольного порядка оказывается невозможным. Для CeB_6 же выполняется условие $T_N < T_Q$ и, в этом смысле, случай CeB_6 оказывается весьма специфичным, так как допускает возможность реализации АФК фазы в большой области магнитной фазовой диаграммы. Изучение этого состояния оказывается весьма сложным, в связи с тем, что оно является «скрытым» по отношению к дифракции нейтронов в нулевом магнитном поле. Первое прямое наблюдение орбитального упорядочения в гексабориде церия было проведено методом резонансного рассеяния рентгеновских лучей [58, 59] и позволило обнаружить расщепление уровня $5d$, связанное с упорядочением орбиталей и кулоновским взаимодействием между $4f$ и $5d$ состояниями. Также оказалось, что вектор, характеризующий это упорядочение, совпадает с вектором $(1/2, 1/2, 1/2)$, обнаруженным в экспериментах по рассеянию нейтронов в магнитном поле [19].

Необходимо упомянуть, что существует ряд работ, посвященных теоретическому описанию АФК фазы в рамках приближения среднего поля. Ханзава и Касуйя [60] рассмотрели относительно небольшое расщепление между состояниями Γ_7 и Γ_8 (~ 10 K), с низшим по энергии дублетом Γ_7 , и показали, что в рамках этого предположения оказывается возможным описать не только данные по намагнитченности и теплоемкости, но и экспериментальное положение фазовой границы для перехода из парамагнитного в АФК состояние. Шиина с соавторами рассмотрел изолированное состояние Γ_8 , что позволило предсказать селекцию квадрупольных моментов в зависимости от направления приложенного внешнего магнитного поля [61, 62]. Необъяснимыми в рамках обоих упомянутых моделей, построенных в рамках приближения среднего поля, оказались результаты ЯМР экспериментов, демонстрирующие расщепление линии изотопа бора ^{11}B . Для разрешения этой проблемы и создания общего описания фаз II и III, Сера рассмотрел модель четырех подрешеток [63], которая позволила связать стабилизацию АФК фазы в поле с индуцированными полем октупольными моментами. Более того, было продемонстрировано, что антиферромагнитное

упорядочение квадрупольных и октупольных орбиталей способствует ферромагнитным спиновым корреляциям [46].

Альтернативное описание природы упорядочений в фазе II возможно в рамках модели спиновых поляронов [53]. В этом случае предполагается, что в металлической матрице CeV_6 в окрестности цериевых центров формируются тяжелофермионные спин-поляронные состояния, из которых при приближении к температуре $T_Q \sim 3.3$ К образуются ферромагнитные наноразмерные области. Тогда сам переход в фазу II можно считать обусловленным формированием из этих областей волны спиновой плотности (ВСП), которая в свою очередь приводит к существенному уменьшению экранировки магнитных моментов церия. Интересно, что особенности связанные с ВСП должны проявляться в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов, и, недавно, вероятные признаки ВСП действительно были обнаружены в работе [64]. Авторами был зарегистрирован брегговский пик, соответствующий вектору АФК упорядочения, интенсивность которого при переходе в АФМ фазу выходит на постоянное ненулевое значение. Такое поведение не поддается объяснению в рамках модели квадрупольного упорядочения, и было приписано формированию ВСП. В исследованиях Фримеля [65] и Янга [66] также были обнаружены низкоэнергетические магнитные возбуждения, которые не предсказываются существующими моделями взаимодействующих мультипольных моментов и говорят о существенной роли электронов проводимости.

Тем не менее, несмотря на то, что описанные модели объясняют различные индивидуальные особенности фазовой диаграммы, ни одна из них не способна полностью объяснить магнитные свойства CeV_6 . Создание общей теории, вероятно, потребует включения в рассмотрение эффектов, возникающих из-за конкуренции различных типов взаимодействия в этой сложной системе.

1.4.5 Проблема основного состояния магнитного иона в CeV_6 .

С точки зрения исследований магнитного резонанса одним из определяющих факторов является основное состояние иона Ce^{3+} . Наличие единственного электрона на f оболочке соответствует состоянию иона $^2F_{5/2}$. В свою очередь, кубическая симметрия кристаллического окружения приводит к тому, что исходный мультиплет расщепляется на состояния Γ_7 и Γ_8 ; при этом относительное положение уровней зависит от конкретных параметров кристаллического поля и может быть установлено только экспериментальным путем. В ранних исследованиях предпринимались попытки решить эту проблему с помощью анализа магнитного

вклада в теплоемкость. Тем не менее в различных работах были получены противоречивые результаты и были представлены экспериментальные подтверждения как того, что основным состоянием системы является Γ_7 [67], так и гипотезы основного состояния Γ_8 [68]. Подобное расхождение в результатах указывает на то, что в случае гексаборида церия анализ теплоемкости не является надежным инструментом определения основного состояния, и эта проблема требует более тщательного рассмотрения.

В упоминавшейся работе Ханзавы и Касуйи [60] было рассмотрено относительно небольшое расщепление между состояниями Γ_7 и Γ_8 (~ 10 К). В дополнение к уже описанным результатам теории, в модели Ханзавы и Касуйи предсказывается фазовый переход первого рода внутри АФК фазы для ориентаций магнитного поля вдоль кристаллографических осей [110] и [111], отвечающий изменению пространственной ориентации наведенного полем антиферромагнитного момента [60], который позднее был действительно обнаружен [53]. Тем не менее, идеи на которых была основана модель Ханзавы и Касуйи не получили дальнейшего развития. Более того, принято считать, что эта модель была опровергнута в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов и рамановскому рассеянию [69], в которых было открыто возбужденное состояние в матрице CeB_6 , расположенное по энергии на 530 К (46 мэВ) выше основного состояния, и впервые было сформулировано утверждение о том, что основным состоянием иона Ce^{3+} является квартет Γ_8 . В то же время, данные по неупругому рассеянию нейтронов дают лишь разницу энергий между основным и возбужденным состоянием и ничего не говорят о конкретном расположении термов. Основная аргументация в пользу данного расположения термов была получена при анализе данных поляризованного рамановского рассеяния [69]. Экспериментально при температурах ниже 30 К был обнаружен сдвиг основной линии 372 см^{-1} на 10 см^{-1} , что авторы работы связали с расщеплением основного состояния на ~ 2.6 мэВ. Поскольку состояние Γ_8 может расщепиться на два дублета $\Gamma_{8,1}$ и $\Gamma_{8,2}$, то именно оно, по мнению авторов [69], и оказывается основным. Тем не менее, соответствующего расщепления линии в рамановском рассеянии при этом не наблюдалось. Таким образом, согласно работе [69], основное состояние системы образовано крамерсовским дублетом $\Gamma_{8,1}$.

Необходимо подчеркнуть, что как в результате теоретического анализа [60], так и по данным работы [69] основным состоянием расщепленного мультиплета $^2F_{5/2}$ иона Ce^{3+} оказывается некоторый дублет (Γ_7 или $\Gamma_{8,1}$). Однако при построении теорий орбитального упорядочения в АФК фазе и моделей ЭСР в CeB_6 это

обстоятельство обычно не учитывается, и в качестве исходного предположения принимается, что основным состоянием является кваттет Γ_8 , обладающий квадрупольным моментом.

1.4.6 Электронный спиновый резонанс в CeB_6 .

Большая амплитуда спиновых флуктуаций, характерная для сильно коррелированных систем, обычно приводит к уширению линии ЭСР до фактически не наблюдаемых значений. К примеру, оценки спиновых флуктуаций в классическом Кондо металле YbRh_2Si_2 из температуры Кондо ($T_K = 25$ К) дают ширину линии $W \sim 37$ Тл. Тем не менее, в эксперименте наблюдается узкая линия ЭСР в X-диапазоне с резонансным полем примерно равным ~ 0.2 Тл [2]. Такое расхождение инициировало активный поиск механизма, ответственного за редуцирование ширины линии ЭСР и обеспечившего возможность ее наблюдения. Согласно существующим теориям, основной причиной такого поведения могут являться ферромагнитные корреляции, в случае наличия которых, спинам соседних атомов оказывается выгодным быть направленными в одном направлении и, таким образом, вероятность перескоков с переворотом спинов оказывается существенно сниженной, и ширина линии уменьшается [1, 70].

Тем не менее, открытие резонанса в CeB_6 [5, 15] не совсем укладывается в подобную физическую картину, так как известно, что свойства этого материала определяются антиферромагнитными, а не ферромагнитными корреляциями [63]. При этом обнаруженный резонанс наблюдался исключительно в АФК фазе, и полностью отсутствовал в парамагнитной области. Позднее было показано, что в резонансе участвует лишь часть полной намагниченности, иными словами, осциллирующая намагниченность M_0 оказалась меньше полной статической намагниченности M_{st} [15]. Более того, температурное поведение осциллирующей части намагниченности в резонансном поле $M_0(B_{res}, T)$ также существенно отличалось от $M_{st}(B_{res}, T)$ и демонстрировало явное ферромагнитное поведение $M_0(B_{res}, T) \sim (T - \Theta_{CW})^{-1}$, с температурой $\Theta_{CW} \sim 2$ К [15]. Таким образом, применение методики ЭСР к CeB_6 позволило выявить существование ферромагнитной осциллирующей компоненты в антиферромагнитной системе. Позднее ферромагнитная компонента в АФК фазе CeB_6 наблюдалась также и в экспериментах по нейтронному рассеянию [65, 66], результаты которых хорошо коррелируют с ЭСР экспериментами. Стоит упомянуть, что магнитный резонанс наблюдался ранее в парамагнитной фазе CeB_6 [50], тем не менее, это сообщение позднее не подтвердилось [15], что, вероятно, было связано с наличием в

исследованных в работе [50] образцах парамагнитных дефектов или примесей. Также при исследовании ЭСР в высоких полях [71] была обнаружена дополнительная линия магнитного резонанса на частоте 200 ГГц с g -фактором $g \sim 1$.

Попытка объяснить возможность наблюдения ЭСР в АФК фазе гексаборида церия в рамках модели Кондо-решетки в предположении основного состояния Γ_8 была предпринята в серии работ Шлоттманна [7, 72, 73]. Из симметричных соображений, рассмотрев парную волновую функцию двух электронов, автору удалось качественно объяснить возникновение ферромагнитных корреляций в АФК фазе CeB_6 . Основной задачей данной модели было объяснение единственной наблюдаемой линии для квартетного основного состояния Γ_8 иона Ce^{3+} . Для случая изолированного иона, для состояния Γ_8 в магнитном поле существует 6 переходов, два из которых оказываются вырожденными, то есть потенциально может наблюдаться четыре линии магнитного резонанса. В рамках модели Шлоттманна было показано, что наличие двух АФК подрешеток может приводить к редуцированию числа наблюдаемых линий до двух. В свою очередь взаимодействие с электронами проводимости должно приводить к формированию единственной наблюдаемой линии с усредненным g -фактором [73]. Рассчитанные значения g -фактора лежат в диапазоне значений 2-2.2, что существенно превышает экспериментальные величины ($g \sim 1.6$ при В [110]). Если оценить связанную с Найтовским сдвигом перенормировку g -фактора по формуле

$$\Delta g = -J\rho_F g_c \mu_B B / 2 \quad (1)$$

где J – величина обменного взаимодействия, ρ_F – плотность состояний на уровне ферми, а g_c – g -фактор электронов проводимости [70], то только при температуре Кондо $T_K \sim 3$ К можно получить значения, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом [70]. Также, в рамках предложенной модели, возможно сделать количественное предсказание поведения угловой зависимости g -фактора, которое будет обсуждаться более подробно в п. 4.3.1. Стоит отметить, что ранее анизотропия ЭСР в CeB_6 экспериментально не исследовалась и вся доступная из литературы информация сводится к случаю магнитного поля направленного вдоль кристаллографической оси [110] [5, 15].

1.5 Соединение с промежуточной валентностью SmB_6 .

1.5.1 Промежуточная валентность в гексабориде самария.

Первоначально, интерес к гексабориду самария был связан с открытием в нем промежуточной валентности [74], обусловленной потерей стабильности $4f$ -оболочки [75, 76]. До 1964 года считалось, что идентичные атомы в эквивалентных узлах кристаллической решетки должны иметь одинаковую, целочисленную валентность. Тем не менее, эксперименты по регистрации рентгеновской фотоэмиссии обнаружили одновременное сосуществование ионов самария в состояниях Sm^{2+} и Sm^{3+} в соотношении 3:7 [74]. Последующие исследования эффекта Мессбауэра [77], обнаружили единственную, практически не зависящую от температуры линию поглощения с изомерным сдвигом, отвечающим состоянию ионов самария с промежуточным значением валентности $+2.7$. Совокупная интерпретация этих экспериментов привела к заключению, что валентность ионов самария флуктуирует между состояниями $2+$ и $3+$ с характерными временами $t \sim 10^{-13}$ с. Стоит упомянуть, что эта общепринятая картина подвергалась критике в работе Кона и Ли [78], которые в рамках простой двухатомной модели смогли объяснить результаты рентгеновских и Мессбауэровских экспериментов. По мнению авторов, подобная процедура оценки характерного времени флуктуаций некорректна, а объяснение экспериментальных данных не требует предположения о существовании флуктуации валентности во времени.

Позднее с помощью прецизионного анализа спектров L_{III} -края рентгеновского поглощения значение валентности было уточнено до $\nu \sim 2.6$ при $T = 300$ К [79]. Также авторами [79] было обнаружено, что валентность гексаборида самария зависит от температуры, и, более того, что температурная зависимость валентности немонотонна (см. рисунок 7). Изучение спектров рентгеновского поглощения [80] продемонстрировало, что среднее значение валентности оказывается неоднородным в пространстве и растет при приближении к поверхности. Похожий результат, обнаруженный в работе [81], позволяет количественно оценить неоднородность валентности в гексабориде самария по формуле:

$$\nu = 3C_{3+}(z) + 2C_{2+}(z) = 3 \left((C_{3+}^0 - C_{3+}^\infty) \exp\left(-\frac{z}{d}\right) + C_{3+}^\infty \right) + 2 \left(C_{2+}^\infty - (C_{2+}^\infty - C_{2+}^0) \exp\left(-\frac{z}{d}\right) \right) = A + B \exp\left(-\frac{z}{d}\right), \quad (2)$$

где z – это расстояние до поверхности, d – характерная величина порядка нескольких нанометров, A и B – не зависящие от координаты коэффициенты и C – приведенные значения концентрации ионов Sm в состояниях $2+$ и $3+$.

В результате спонтанных переходов электронов между магнитным ($\text{Sm}^{3+}: 4f^5 \rightarrow L = 5, S = 5/2, J \neq 0$) и немагнитным ($\text{Sm}^{2+}: 4f^6 \rightarrow L = S = 3, J = 0$) состоянием, в этом соединении возникают зарядовые и спиновые флуктуации. Спиновые флуктуации редуцируют эффективный магнитный момент и затрудняют анализ аномальных магнитных свойств этого соединения [82]. Кроме того, из-за сильной электрон-фононной связи и заметного различия в ионных радиусах состояний $4f^6$ и $4f^5$ в системе возникают локальные поляронные эффекты [83].

1.5.2 Переход металл-диэлектрик.

С другой стороны, интерес к гексабориду самария вызывает, температурно-индуцированный переход металл-диэлектрик (ПМД), который сопровождается особенностями ряда низкотемпературных свойств. Сильная гибридизация $4f$ и $5d$ состояний в гексабориде самария приводит к формированию не прямой гибридизационной щели ~ 20 мэВ с узкими зонами внутри неё. В связи с большой плотностью состояний, эффективная масса носителей заряда в этих узких зонах также оказывается весьма значительной и по данным измерений оптической проводимости [84] достигает величин $m_{\text{eff}} = 1000 \pm 500 m_0$, что позволяет говорить о формировании тяжелых фермионов и принадлежности гексаборида самария к классу Кондо-изоляторов (КИ). Наличие щели приводит к активационному росту удельного сопротивления в SmB_6 , однако, в отличие от классических полупроводников, при $T < 5$ К этот рост насыщается и выходит на постоянные значения $\rho \sim 1 \div 100$ Ом·см [82, 85-88] (рисунок 8). В ранних исследованиях «плато» на сопротивлении приписывалось переходу к режиму примесной проводимости. Тем не менее, концентрация примесей в монокристаллах и способ подготовки поверхности никак не влиял ни на качественное поведение зависимости проводимости, ни на характерные температуры и энергии активации, оказывая влияние лишь на величину остаточного сопротивления, что свидетельствует об иной природе данного эффекта [82, 85-87].

1.5.3 Модель топологического Кондо изолятора.

Принципиально новое направление исследования гексаборида самария было сформировано в рамках теоретической работы Дзеро с соавторами [26]. На основе

анализа периодической модели Андерсона, авторами [26] была предсказана возможность проявления топологических эффектов в этом узкозонном полупроводнике с сильными электронными корреляциями. Класс топологических изоляторов достаточно хорошо исследован и известен ряд соединений этого типа ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ [89], Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 [90]). Ключевая особенность материалов класса ТИ заключается в качественном различии энергетических спектров объема и границы (поверхности) образца. Объем материала имеет щель в зонном спектре, а поверхность обладает бесщелевым спектром, причем поверхностные состояния защищены симметрией обращения времени. При этом спектр формируется из нечетного количества дираковских конусов, обеспеченных топологическим Z_2 инвариантом в объеме. Одним из основных механизмов формирования ТИ является противоположная четность валентной зоны и зоны проводимости, в таком случае, инверсия зон возникает за счет вариации какого-либо взаимодействия, например спин-орбитального. Более того, в результате снятия вырождения по спину поверхностных состояний, спин поверхностных электронов оказывается жестко связан с импульсом. Как упоминалось ранее (п. 1.2), именно такое спиновое состояние предоставляет возможность создания Майорановских фермионов и кубитов на интерфейсе сверхпроводник-ТИ [6, 17].

Модель [26], предложенная для объяснения свойств гексаборида самария, оказывается весьма схожей с описанием классического ТИ, хотя и обладает своими уникальными чертами. Так, нетривиальная топология электронного спектра гексаборида самария, связанная с инверсией $4f$ - и $5d$ -зон (в отличие от инверсии s , p и d зон в классических ТИ) в точках X зоны Бриллюэна [91, 92], в совокупности со свойствами характерными для КИ, позволяет говорить о формировании нового класса материалов – топологических Кондо-изоляторов [26, 91, 92].

В рамках модели ТКИ низкотемпературное плато на температурной зависимости удельного сопротивления у SmB_6 можно объяснить переходом к проводимости по поверхностным состояниям в двумерном металлическом слое на границе материала. Позднее концепция ТКИ была дополнена рассмотрением сценария разрушения кондовских синглетов («kondo breakdown») [93], что позволило объяснить наблюдаемые в спектрах ARPES «легкие» состояния, а также неоднородное распределение валентности в SmB_6 (п. 5.3.5).

Данная модель в последнее время применяется также и для описания магнитных свойств SmB_6 . С этой точки зрения, для объема образца в состоянии Кондо изолятора характерна экранировка магнитных ионов Sm^{3+} с образованием немагнитных синглетных состояний, на поверхности же уменьшение

координационного числа приводит к разрушению синглетов и к тому, что магнитный вклад от объема образца оказывается существенно меньше поверхностного [93-95].

Тем не менее, вопрос о том, является ли SmB_6 топологическим Кондо изолятором остается открытым, например, в недавней работе [96], авторы говорят о сильных аргументах в пользу *тривиальной* природы обнаруженных поверхностных состояний. Более того, даже такое фундаментальное подтверждение металличности поверхности как наблюдение поверхности Ферми и связанных с ней квантовых осцилляций [97, 98] в свете последних исследований оказывается под вопросом [99].

Существует несколько теоретических описаний SmB_6 альтернативных модели ТКИ. Среди прочих необходимо отметить модель Касуи [100], который предложил связать открытие щели в зонном спектре с вигнеровской кристаллизацией носителей заряда в пределе малой концентрации, и модель экситон-поляронного диэлектрика [101], которая описывает многочастичные состояния, формирующиеся в результате валентных флуктуаций. Образующиеся в рамках модели [101] экситон-поляронные комплексы определяют как режим флуктуаций зарядовой плотности, так и особый спектр спиновых возбуждений в этом соединении. Поверхностная проводимость в этом случае возникает за счет изгиба зон вблизи границы материала.

1.5.4 Электронный спиновый резонанс в SmB_6 .

Что касается исследований ЭСР в нелегированных образцах SmB_6 , долгое время считалось, что в связи с быстрыми спиновыми флуктуациями между магнитным Sm^{3+} и немагнитным Sm^{2+} состояниями наблюдение магнитного резонанса в сильно коррелированной матрице этой системы невозможно. Большая часть ранних работ была выполнена на образцах легированных магнитными примесями, например Eu^{2+} [102, 103] или Gd^{3+} [103]. Однако уже небольшие концентрации магнитных примесей возмущают исходные свойства гексаборида самария [104]. В работе [105] были зарегистрированы спектры ЭСР в нелегированных монокристаллах SmB_6 в частотном диапазоне 40-120 ГГц. Была обнаружена структура, состоящая из двух линий с g -факторами $g_1 = 1.907$ и $g_2 = 1.890$. При этом эксперименты проводились лишь при двух температурах 1.8 К и 4.2 К, что принципиально не позволяет изучить природу сигнала, возникновение которого связывалась авторами [105] с наличием некоторых собственных парамагнитных дефектов в объеме образца. Более того, принципиальная роль

поверхности в этом соединении на момент проводимых исследований еще не была осознана, поэтому попыток выделить вклад поверхностных состояний в наблюдаемые спектры резонансного магнитопоглощения также не предпринималось.

В свою очередь, существует ряд успешных исследований ТИ методами магниторезонансной спектроскопии. Магнитный резонанс был обнаружен в целом ряде топологических изоляторов, таких как Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [106], при этом большая часть исследований посвящена наблюдению циклотронного резонанса (ЦР) на электронах проводимости в топологически защищенном слое [107]. Интересно, что, как было показано в теоретической работе [107], из-за сильной спин орбитальной связи, характерной для топологических состояний, возбуждение ЦР возможно не только переменным электрическим, но и переменным магнитным полем. Таким образом, оказывается возможным наблюдение ЦР в стандартной геометрии парамагнитного резонанса.

В то же время существуют работы по исследованию ЭСР на объемных электронах проводимости и ЭСР на магнитных примесях в ТИ [108]. Следует подчеркнуть, что существование парамагнитных дефектов или примесей крайне критично для физики топологических изоляторов. Наличие любых магнитных центров нарушает симметрию обращения времени, и, в результате, ведет к разрушению топологически защищенных поверхностных состояний. В этом случае, безмассовый Дираковский спектр изменяется на спектр со щелью, и квазичастицы в поверхностном слое приобретают конечную эффективную массу [109-114]. Кроме того, ожидается, что магнитные примеси на поверхности ТИ будут ферромагнитно упорядочиваться [111-113], хотя эта возможность и подвергалась сомнению в теоретической работе [114].

Несмотря на существенный прогресс в изучении ТИ методами ЭСР, попыток систематического изучения магнитного резонанса в материалах класса ТКИ, вплоть до данного момента, не предпринималось.

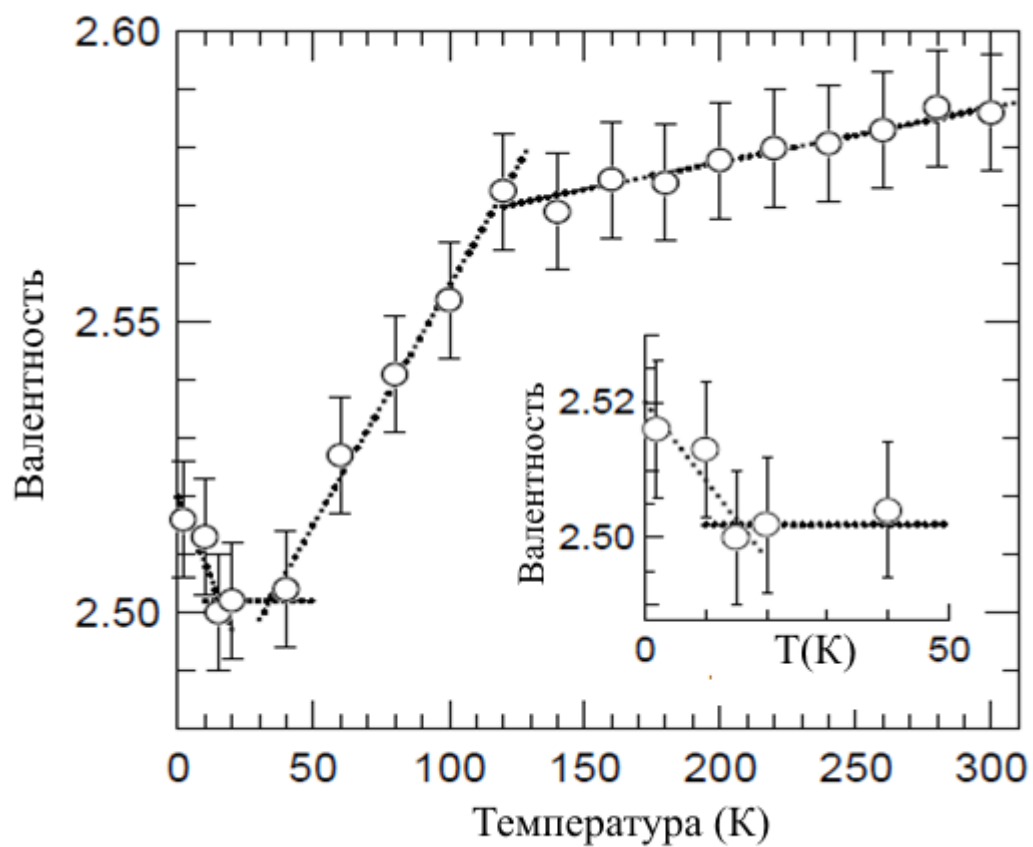


Рисунок 7. Температурная зависимость валентности в SmB_6 [79].

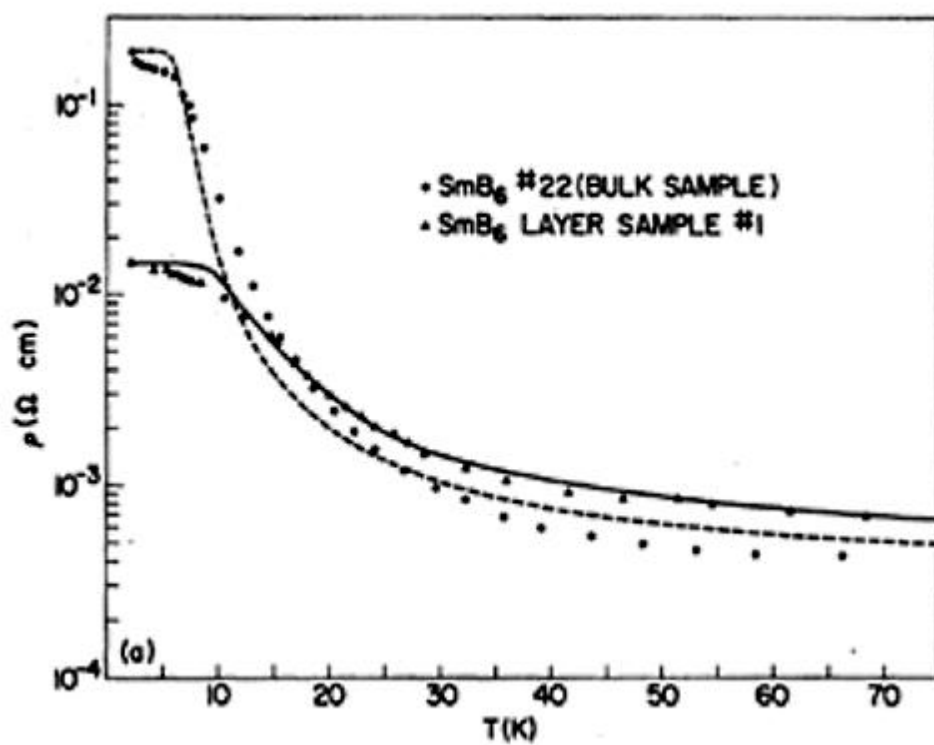


Рисунок 8. Удельное сопротивление SmB_6 [82]

2. Методика эксперимента.

2.1 Установка для измерения электронного спинового резонанса.

Основная часть работы, заключающаяся в измерении ЭСР спектров редкоземельных боридов, была выполнена на ЭСР спектрометре, созданном в отделе низких температур и криогенной техники ИОФ РАН (схема установки изображена на рисунке 9,а; фотография приведена на рисунке 10). Основные элементы установки для измерения ЭСР включают: векторный анализатор цепей марки Agilent PNA E8361C, заливной гелиевый криостат со сверхпроводящим соленоидом, источник тока SMPS-100 (КРИОТЭЛ), температурный контроллер TC1.5/300 (КРИОТЭЛ), а также набор измерительных вставок, ампул и резонаторов.

Векторный анализатор цепей марки Agilent PNA E8361C является одновременно источником излучения в диапазоне 10 МГц-67 ГГц и синхронизированным фазочувствительным приемником сигнала. Работа векторного анализатора ведется в режиме измерения частотных зависимостей S -параметров (относительной величины прошедшей или отраженной мощности излучения). При этом нормировка выходящей мощности происходит в автоматическом режиме благодаря встроенной системе разветвителей.

Для измерений при низких температурах использовался заливной гелиевый криостат со сверхпроводящим соленоидом (критическое поле 7 Тл, критический ток 109 А). Питание сверхпроводящего соленоида обеспечивалось прецизионным источником тока SMPS-100 (КРИОТЭЛ). Источник позволяет проводить автоматическую развертку тока до 100 А с различными скоростями, выбираемыми в зависимости от поставленной задачи.

Измерение и установка температуры в диапазоне от 1.5 К до 300 К выполнялись с помощью температурного контроллера TC1,5/300 (КРИОТЭЛ), который позволяет добиваться относительной точности стабилизации до 10^{-3} и уровня шума ~ 1 мК при гелиевых температурах. Контроль температуры осуществлялся с помощью датчика, подключенного по четырехконтактной схеме, и нагревательного элемента, представляющего из себя бифилярно намотанную катушку из нихромового провода. Уровень гелия отслеживался путем измерения сопротивления нормального участка сверхпроводящей ниобий-титановой проволоки, погруженной в гелиевый объем криостата.

Эксперименты проводились на фиксированной частоте с разверткой поля. Для измерений использовались моды TE_{01n} цилиндрических объемных резонаторов, в диапазоне частот 28-70 ГГц. Резонатор с образцом помещался в

низкотемпературную область в составе вставки, которая состоит из самого резонатора, подводющих волноводов, проводов, датчика температуры и нагревателя. Для измерений при температурах $T < 60-70$ К вставка помещалась в одностенную ампулу, наполненную газообразным гелием при давлении ниже атмосферного. Температуры до 1.8 К достигались путем откачки паров гелия. Для измерений при более высоких температурах вплоть до 300 К использовалась ампула с вакуумной стенкой и капилляром в нижней части для забора гелия из основного объема.

Для измерения монокристаллов металлических образцов использовалась оригинальная методика, описанная в работе [13]. В стенке, являющейся дном резонатора, делается отверстие, которое с обратной стороны закрывается металлическим образцом. При этом сам образец существенно превышает размеры отверстия, что позволяет исключить различные краевые эффекты. Такой способ монтажа также позволяет избежать искажений структуры электромагнитных полей в резонаторе.

Качество регистрируемых спектров и чувствительность приведенного метода хорошо демонстрирует методический результат, полученный в рамках данной работы. С помощью ЭСР спектрометра, описанного выше, впервые удалось зарегистрировать спектр магнитного резонанса в нормальной фазе легированного немагнитной примесью сверхпроводящего додекаборида $Zr_{0.926}Lu_{0.074}B_{12}$ (рисунок 11). Сложность выполненного исследования определяется отсутствием в системе локализованных магнитных моментов. Обнаруженный очень слабый и одновременно широкий (ширина линии $\Delta H \sim 0.3$ Тл) сигнал был интерпретирован как возникновение локализованных магнитных моментов в кластерах B_{24} , искаженных из-за наличия дефектов и вакансий в борной подрешетке.

Для различных целей исследования удобным оказывается применение различных геометрий положения образца и резонатора относительно направления магнитного поля. В наиболее часто используемой схеме, магнитное поле, создаваемое сверхпроводящим магнитом, направлено вдоль оси цилиндрического резонатора, перпендикулярно плоскости образца (рисунок 12,а). Для изучения анизотропии параметров резонансной линии в рамках данной работы была разработана методика, позволяющая реализовать геометрию, в которой поле $\mathbf{B}$ соленоида направлено перпендикулярно оси резонатора и параллельно поверхности образца (рисунок 12,б). Использование данной геометрии позволяет проводить эксперименты с различной ориентацией поля относительно кристаллографических осей образца. Более того измерения, выполненные в различных геометриях, позволяют лучше учесть влияние размагничивающих полей и получить

дополнительную информацию о величине осциллирующей намагниченности M_0 (см. п. 2.2).

Изменение электродинамических параметров образца, в том числе резонансное поглощение СВЧ излучения в резонаторе, вызывает изменение его добротности Q и сдвиг резонансной частоты f_0 . Для компенсации изменения резонансной частоты, применялась методика динамической подстройки частоты: при измерении измеряется амплитуда сигнала в узком диапазоне частот вблизи резонанса и регистрируются как максимум сигнала, так и соответствующая частота. Таким образом, в эксперименте измеряется амплитуда сигнала в максимуме резонанса, которая характеризует изменение добротности резонатора. При этом добротность резонатора определяется проводимостью стенок резонатора и проводимостью и высокочастотной магнитной проницаемостью образца, что может быть представлено [13] в виде:

$$1/Q = 1/Q_{res} + 1/Q_{sample}, \quad (3)$$

где Q – общая добротность резонатора с образцом, Q_{res} – собственная добротность резонатора, Q_{sample} – описывает потери, вносимые образцом.

Для описания эксперимента с использованием векторного анализатора цепей, работающего в режиме измерения S -параметров, необходимо учесть, что величина измеряемого сигнала соответствует отношению амплитуды напряжения на входе детектора (U_2) к амплитуде напряжения на выходе (U_1) (коэффициент пропускания S_{21} , рисунок 9,б):

$$S_{21} = U_2/U_1 = (P_2/P_1)^{1/2}. \quad (4)$$

Считая выходную мощность генератора нормированной, получаем:

$$P(B) = P_2(B) \sim S_{21}^2(B), \quad (5)$$

тогда добротность резонатора пропорциональна величине параметра S_{21} :

$$Q(B) \sim P^{1/2}(B) \sim S_{21}(B). \quad (6)$$

Таким образом, потери мощности СВЧ излучения в резонаторе могут быть получены из измерений S -параметров.

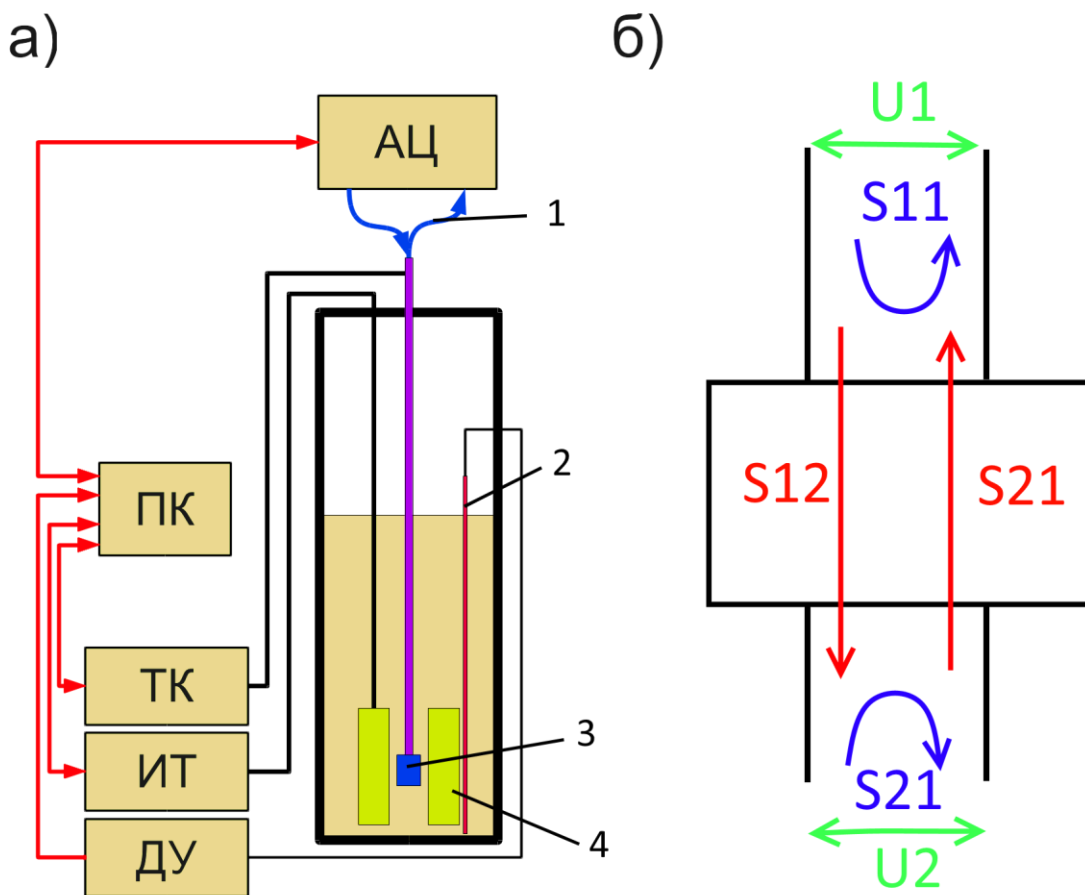


Рисунок 9. а) Схема установки «ЭСР спектрометр». АЦ – векторный анализатор цепей марки Agilent PNA E8361C, ПК – персональный компьютер, ТК – температурный контроллер TC1.5/300 (КРИОТЭЛ), ИТ – источник тока SMPS-100 (КРИОТЭЛ), ДУ – устройство управления сверхпроводящим датчиком уровня гелия, 1 – гибкие волноводы для подключения анализатора к вставке, 2 – сверхпроводящий датчик уровня гелия, 3 – вставка с резонатором и образцом, 4 – сверхпроводящий соленоид. б) Эквивалентная схема четырехполюсника для системы регистрации сигнала. Параметры S_{11} и S_{22} соответствуют коэффициентам отражения от пар полюсов 1 и 2. S_{21} и S_{12} – коэффициенты пропускания в прямом и обратном направлениях, U_1 и U_2 – напряжения между полюсами.



Рисунок 10. Фотография установки «ЭСР спектрометр».

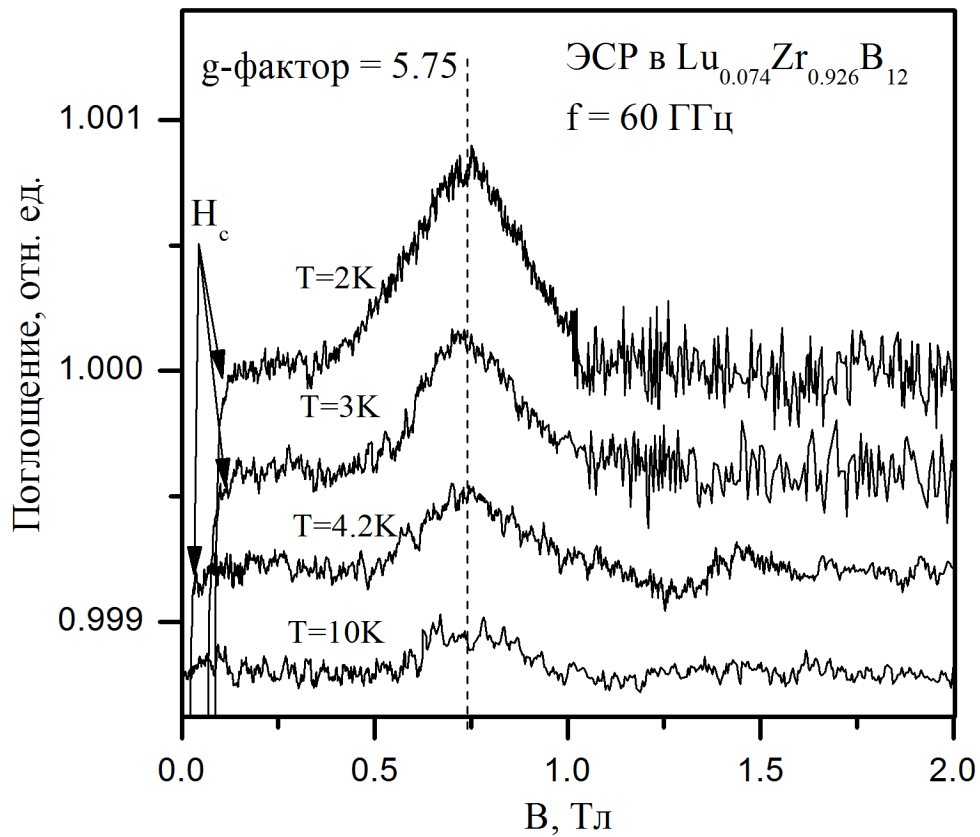


Рисунок 11. Температурная эволюция спектров ЭСР в легированном сверхпроводнике $\text{Zr}_{0.926}\text{Lu}_{0.074}\text{B}_{12}$, полученных на частоте 60 ГГц. Стрелками обозначено поле сверхпроводящего перехода.

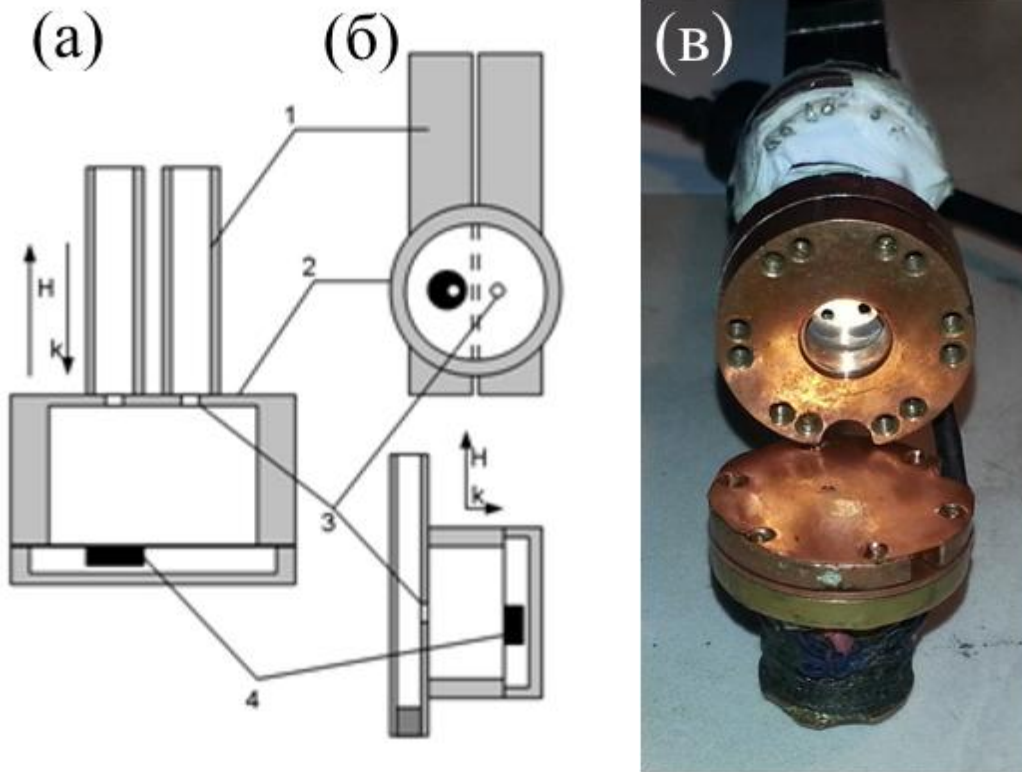


Рисунок 12. Две экспериментальные геометрии ЭСР: внешнее магнитное поле перпендикулярное (а) и параллельное (б) поверхности образца. (в) – фотография резонатора, смонтированного на вставку в геометрии, изображенной на панели (а). 1 – подводящие волноводы, 2 – цилиндрический резонатор, 3 – отверстия связи, 4 – образец

2.2 Модель формы линии электронного спинового резонанса в различных геометриях эксперимента.

Получение выражения для формы линии резонансного поглощения необходимо начать с рассмотрения соотношения между магнитной индукцией $\mathbf{B}_w$ и полем $\mathbf{H}_w$ внутри образца. В простейшем случае эта связь может быть записана в тензорной форме [8]:

$$\mathbf{B}_w = \hat{\mu} \mathbf{H}_w \quad (7)$$

где μ – тензор магнитной проницаемости:

$$\hat{\mu} = \begin{vmatrix} \mu & \mu_\alpha & 0 \\ \mu_\alpha & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (8)$$

Компоненты тензора μ и μ_α (8) являются комплексными функциями частоты ω , магнитной индукции B , гиромагнитного отношения γ , времени релаксации и осциллирующей части намагниченности M_0 [8]. Форма линии, наблюдаемой в ЭСР эксперименте, зависит от скалярной эффективной магнитной проницаемости μ_{eff} которая определяется как отношение между амплитудами магнитной индукции и поля. Ограничения, накладываемые условиями распространения и геометрией эксперимента приводят к следующим выражениям для μ_{eff} [8]:

$$\mu_{eff} = \mu - \frac{\mu_\alpha^2}{\mu} = \mu_1 - i\mu_2 \quad (9)$$

в случае поля $\mathbf{B}$ параллельного поверхности образца и

$$\mu_{eff} = \mu \pm \mu_\alpha = \mu_1^\pm - i\mu_2^\pm \quad (10)$$

для случая поля $\mathbf{B}$ перпендикулярного поверхности образца, где знаки $+$ и $-$ соответствуют волнам различной круговой поляризации. Тогда потери, обусловленные поглощением в скин слое металлического образца можно представить в виде:

$$Q_{sample}^{-1} \sim (\omega \mu_R R)^{1/2} = \left[\omega \left(|\mu_{eff1}| + \mu_{eff2} \right) R \right]^{1/2} \quad (11)$$

Где ω – частота переменного поля и R – сопротивление образца.

Для компонент тензора магнитной проницаемости μ и μ_α могут быть использованы выражения в форме Ландау-Лифшица:

$$\mu_1 = 1 + 4\pi\gamma^2 M_0 \frac{(H_0 + 4\pi M_0)(1 + \alpha_2)(\omega_0^2 - \omega^2) + \alpha^2 \omega^2 (2H_0 + 4\pi M_0)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \alpha^2 \omega^2 \gamma^2 (2H_0 + 4\pi M_0)^2} \quad (12)$$

$$\mu_2 = 4\pi\gamma M_0 \alpha \omega \frac{\gamma^2 (H_0 + 4\pi M_0)(1 + \alpha^2) + \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \alpha^2 \omega^2 \gamma^2 (2H_0 + 4\pi M_0)^2} \quad (13)$$

для геометрии поля **B** параллельного поверхности образца и

$$\mu_1^\pm = 1 + \frac{4\pi\gamma M_0 (\omega_0 \mp \omega + \alpha^2 \omega_0)}{(\omega_0 \mp \omega)^2 + \alpha^2 \omega_0^2} \quad (14)$$

$$\mu_2^\pm = \frac{4\pi\gamma M_0 \alpha \omega}{(\omega_0 \mp \omega)^2 + \alpha^2 \omega_0^2} \quad (15)$$

для геометрии поля **B** перпендикулярного поверхности образца. Здесь параметры ω_0 и H_0 – резонансные частота и поле, γ – гиромагнитное отношение, α – коэффициент диссипации и M_0 – осциллирующая намагниченность.

Уравнения (9)-(15) позволяют удовлетворительно описать большинство экспериментальных ЭСР спектров в металлах.

2.3 Методика определения осциллирующей намагниченности.

В соответствии с приведенными выражениями (9)-(15), интегральная интенсивность линии ЭСР (площадь под спектром) пропорциональна намагниченности M_0 моментов, участвующих в магнитном резонансе. В силу различных факторов, измерение интенсивности линии в единицах магнитной проницаемости оказывается затруднено, и обычно в эксперименте сравнивается лишь качественный характер температурной зависимости интегральной интенсивности и статической восприимчивости. Однако в системах с несколькими магнитными вкладами поведение этих параметров может отличаться и становится актуальной задача определения намагниченности моментов, дающих вклад в ЭСР поглощение, для оценки которой, в случае сильно коррелированных металлов, известно лишь несколько способов [11, 13, 14]. Тем не менее, методы, описанные в п. 1.1, имеют ряд ограничений и требуют дополнительных сведений об изучаемом материале.

В данной работе предложена и реализована новая методика определения осциллирующей намагниченности, основанная на сравнительном анализе сигналов ЭСР в металлических образцах, полученных в двух различных геометриях эксперимента: внешнего поля направленного перпендикулярно и параллельно поверхности образца. Таким образом, эта методика, в отличие от других способов определения осциллирующей намагниченности [11, 13, 14], позволяет получать оценки исходя лишь из данных ЭСР экспериментов и статической намагниченности. Положение линии ЭСР существенно зависит от геометрии

эксперимента, из уравнений (12)-(15) следует, что резонансные условия определяются выражениями:

$$\omega_0^2 = \gamma^2 H_{\parallel} (H_{\parallel} + 4\pi M_0)(1 + \alpha^2) \quad (16)$$

в случае поля **B** параллельного поверхности образца и

$$\omega_0 = \gamma H_{\perp}, \quad (17)$$

в случае поля **B** перпендикулярного поверхности образца, где $H_{\parallel}$ и $H_{\perp}$ – резонансные поля для соответствующих геометрий эксперимента. Уравнения (16)-(17) необходимо скорректировать, чтобы учесть влияние размагничивающих полей. Это может быть осуществлено заменами экспериментальных полей на эффективные $H_{\parallel}' = H_{\parallel} - N_{z1}M_{st}$ и $H_{\perp}' = H_{\perp} - N_{z2}M_{st}$ где N_{z1} и N_{z2} обозначают размагничивающие факторы для различных направлений поля относительно образца, M_{st} – статическая намагниченность насыщения, а штрихом обозначены скорректированные значения соответствующих резонансных полей. Стоит заметить, что учет размагничивающих факторов при этом необходимо проводить как можно точнее, поскольку величины M_0 и M_{st} сравнимы по абсолютному значению и смещения положения линии, связанные с различием в геометрии эксперимента и с размагничивающими полями, оказываются одного порядка. Одним из способов точно оценить величину размагничивающих факторов для произвольной формы образца является численное моделирование, основанное на прямом и обратном Фурье преобразовании [115]. Значения N_{z1} и N_{z2} рассчитанные данным методом для образца в форме диска приведены в таблице 1.

Решая систему (16)-(17) и принимая во внимание то, что эксперименты в обеих геометриях выполнены на одной и той же частоте, можно получить следующее выражение для определения величины осциллирующей намагниченности M_0 :

$$4\pi M_0 = \frac{(H_{\parallel} - N_{z1}M_{st})^2}{(H_{\perp} - N_{z2}M_{st})(1 + \alpha^2)} - (H_{\perp} - N_{z2}M_{st}) \quad (18)$$

Чтобы продемонстрировать широкую применимость методики, для апробации были выбраны две сильно коррелированные системы, EuB_6 и CeB_6 . Гексаборид европия – ферромагнитный полуметалл со статической намагниченностью $M_{st} = 912$ Гс в поле, соответствующем резонансному ($H = 31.6$ кЭ) на частоте $f = 60$ ГГц). Спектры, полученные при $T = 4.2$ К для двух экспериментальных геометрий, приведены на рисунке 13. Большое значение намагниченности приводят к существенному различию в положении резонансных кривых и в величине размагничивающих полей для разных геометрий. Измеренные

и рассчитанные по формуле (18) параметры собраны в таблице 1. Рассчитанное значение осциллирующей намагниченности M_0 в пределах погрешности совпадает с полученными другими способами [13] и, как и ожидалось, совпадает со статической намагниченностью.

Концентрированная Кондо система CeB_6 в противоположность гексабориду европия, имеет малые значения намагниченности ($M_{st} = 96$ Гс при $T = 1.8$ К), что приводит к небольшому наблюдаемому смещению резонансной линии (см. рисунок 14). Более того, относительно большая ширина линии ЭСР понижает точность определения положения линии магнитного резонанса. Тем не менее, и в этом случае рассчитанные значения M_0 находятся в удовлетворительном согласии со значениями, сообщавшимися ранее [15] (см. таблицу 1).

Для случая, когда M_0 и M_{st} существенно различаются ($T = 2.6$ К), еще большее уширение линии наряду с понижением интенсивности сигнала приводят к большим значениям погрешности ($\sim 50\%$). Однако, несмотря на это, полученная оценка демонстрирует, что значение M_0 отличается и оказывается заметно меньше M_{st} (таблица 1), что также коррелирует с результатами, полученными в литературе [15].

Таким образом, предложенный метод позволяет определять осциллирующую намагниченность в сильно коррелированных соединениях, магнитные характеристики которых могут варьироваться в широких пределах.

Таблица 1. Результаты апробации методики измерения осциллирующей намагниченности. В последнем столбце приведены данные по осциллирующей намагниченности полученные методом калибровки по сопротивлению из работы [13] для EuB_6 и работы [15] для CeB_6 .

Образец	T, K	$N_{Z1}, 4\pi$	$N_{Z2}, 4\pi$	$H_{\perp}, \text{кЭ}$	$H_{\parallel}, \text{кЭ}$	$M_{st}, \text{Гс}$	$M_0, \text{Гс}$	$M_{0lum}, \text{Гс}$
EuB_6	4.2	0.86	0.07	17.6	31.6	911	905 ± 16	910
CeB_6	1.8	0.84	0.08	25.7	27.2	96	94 ± 7	96
CeB_6	2.6	0.84	0.08	26.3	27.1	71	21 ± 10	27

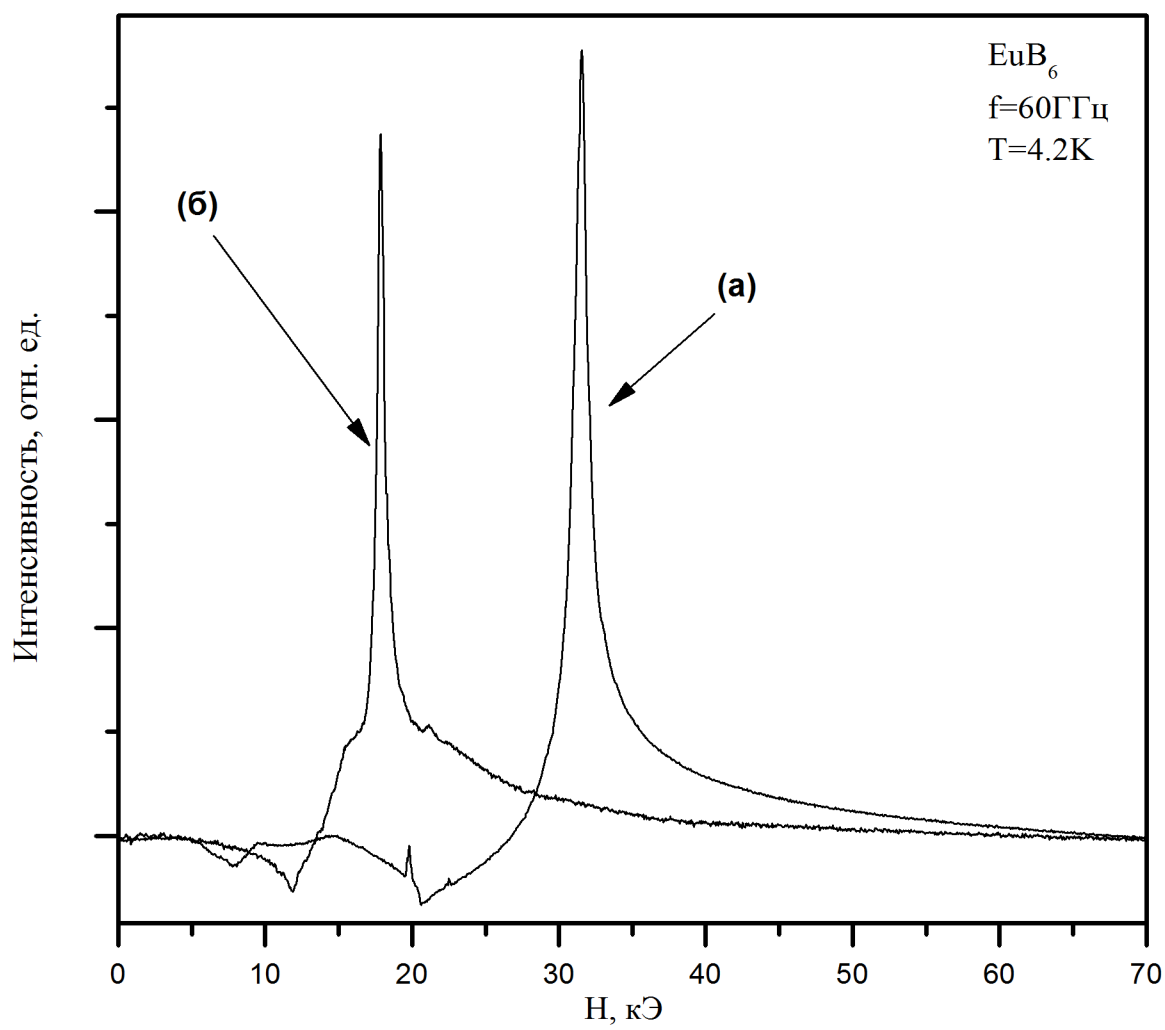


Рисунок 13. Спектры ЭСР в EuB_6 , полученные в геометриях внешнего поля перпендикулярного (а) и параллельного (б) поверхности образца.

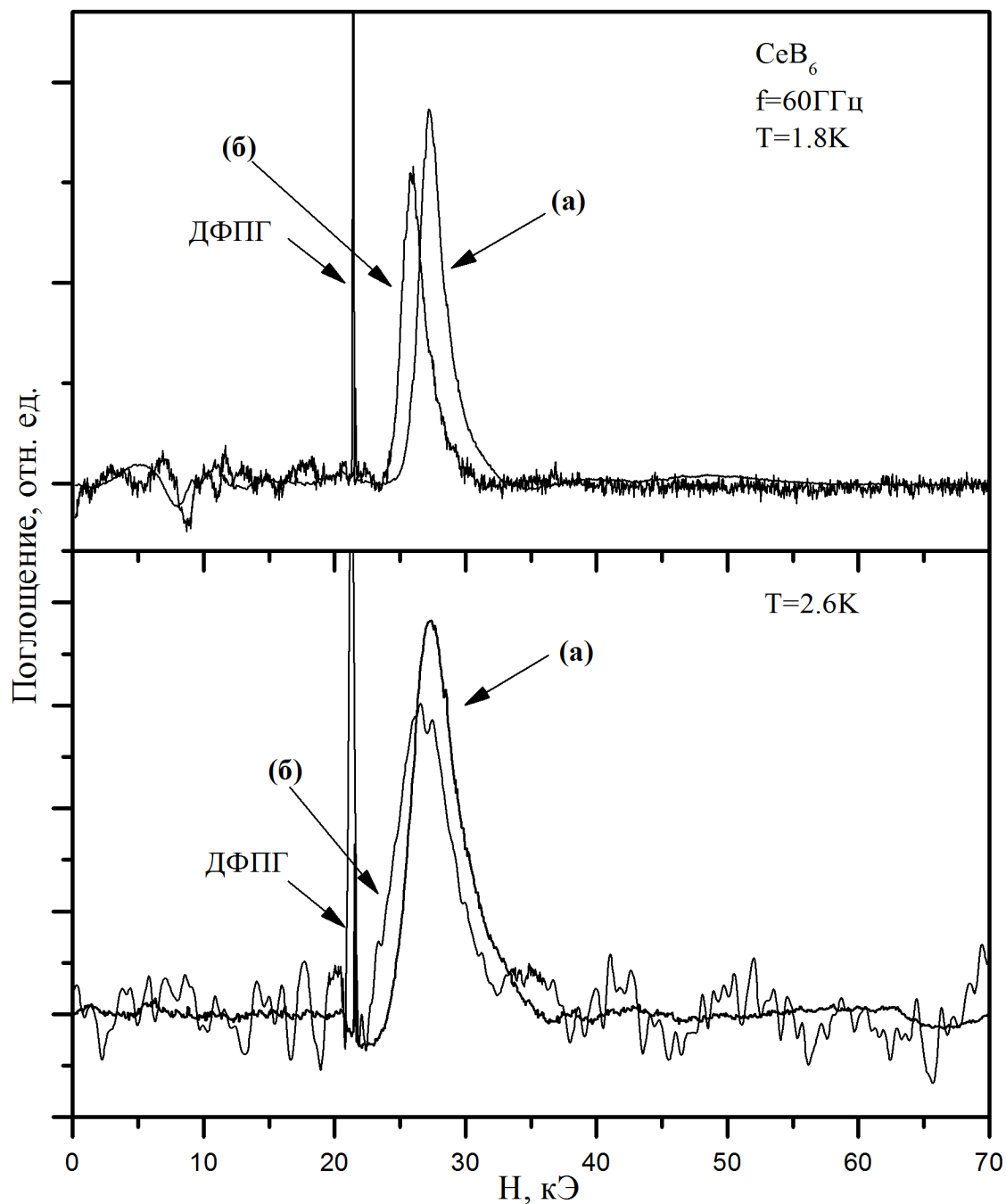


Рисунок 14. Спектры ЭСР в CeB_6 , полученные в геометриях внешнего поля перпендикулярного (а) и параллельного (б) поверхности образца. Узкая линия с пометкой ДФПГ соответствует реперному сигналу с $g=2$ от органического соединения 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил.

2.4 Установка для измерения гальваномагнитных свойств.

Для характеристики образцов SmB_6 , а также для анализа данных ЭСР и корректного учета базовой линии спектров GdB_6 и CeB_6 были выполнены измерения транспортных свойств (удельное сопротивление и эффект Холла) исследуемых образцов. При этом измерения образцов GdB_6 и CeB_6 были выполнены по шестиконтактной схеме (рисунок 15,а), а образцов SmB_6 методом Ванн дер Пау (рисунок 15,б), поскольку данный метод позволяет проводить измерения гальваномагнитных свойств без изменения формы и поверхности образца относительно ЭСР экспериментов.

Измерения транспортных свойств образцов проводились на оригинальной установке «Гальваномагнитные характеристики» отдела низких температур и криогенной техники ИОФ РАН. Экспериментальная установка включает в себя криостат, аналогичный описанному в п. 2.1, со сверхпроводящим соленоидом с критическим полем $H = 8$ Тл, измерительные вставки с ячейками для монтажа образцов и датчиками температуры и магнитного поля, двустенные ампулы, а также модуль управления и регистрации данных. Питание сверхпроводящего соленоида обеспечивается источником тока SMPS-100 (КРИОТЭЛ). Контроль температуры осуществляется с помощью прибора TC1,5/300 (КРИОТЭЛ). Схема установки приведена на рисунке 16.

Для проведения измерений образец монтируется на сапфировую пластину толщиной 0.5–1 мм к обратной стороне, которой подклеен резистивный датчик температуры CERNOX–1050. Сапфировая пластина предварительно фиксируется на плоскость медной ячейки–столика. На сапфировой пластине также размещается миниатюрный преобразователь Холла ПХ ФТТ7.003.00.000 используемый для измерения магнитного поля. Для регулировки температуры на цилиндрическую проточку бифилярно намотан нагревательный элемент из изолированной константановой проволоки. Для монтажа образца, пластины и датчиков используется клей БФ-4.

Контакт к образцу обеспечивается медными проводами, которые подпружиниваются к поверхности образца, а затем подвариваются при помощи электроразрядного устройства и окончательно фиксируются токопроводящей серебряной пастой.

Напряжение с сигнальных контактов измеряется двумя нановольметрами Keithley 2182, при этом величина тока через образец была фиксирована, и значение тока в пределах 1 мкА – 100 мА задается стабилизированным источником тока.

Измерения проводятся в режиме коммутации тока через образец, для исключения различных посторонних вкладов в ЭДС. Переключение направления измерительного тока через образец выполняется релейным коммутационным устройством КРИОТЭЛ VDP-100.

В случае шестиконтактной схемы измерений (рисунок 15,а), абсолютные значения удельного ρ и холловского ρ_H сопротивлений рассчитывались по следующим формулам:

$$\rho = \frac{2(U_+ - U_-) bd}{(I_+ + I_-) l} \quad (19)$$

$$\rho_H = \frac{2(U_{H+} - U_{H-}) d}{(I_+ + I_-)} \quad (20)$$

где U_+ , U_- (U_{H+} , U_{H-}) – напряжение, измеряемое на потенциальных (Холловских) контактах к образцу, I_+ , I_- – значения постоянного тока при различном направлении тока через образец (в большинстве случаев $I_+ = I_-$), b , d , l – геометрические параметры образца (ширина, толщина и расстояние между потенциальными контактами, соответственно).

В случае измерений по методу Ван дер Пау, четыре контакта монтируются по краям поверхности широкого плоскопараллельного образца. При этом на каждом этапе измерений два контакта используются как токовые и два как сигнальные, что позволяет получить значения сопротивлений $R_{AB,CD}$, $R_{BC,DA}$, $R_{AC,BD}$ (рисунок 15,б). Тогда Холловское сопротивление образца можно рассчитать по формуле [116]:

$$\rho_H = \frac{d}{B} (R_{AC,BD}(B) - R_{AC,BD}(B=0)) \quad (21)$$

Расчет удельного сопротивления оказывается более сложным, поскольку оно задается неявной формулой:

$$\exp(-\pi R_{AC,BD} / \rho) + \exp(-\pi R_{AB,CD} / \rho) = 1 \quad (22)$$

В простейшем случае $R_{AB,CD} = R_{AC,BD}$ это уравнение сводится к выражению

$$\rho_H = \pi R_{AB,CD} / \ln(2) \quad (23)$$

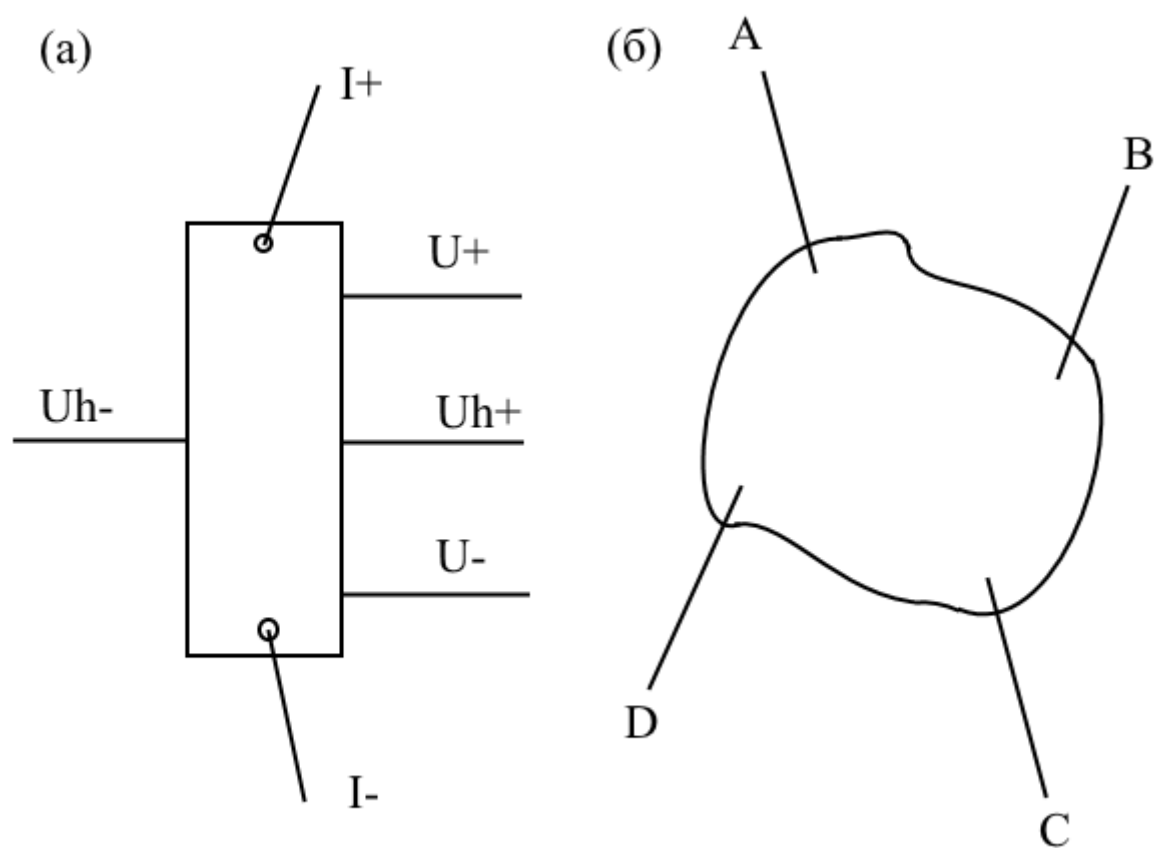


Рисунок 15. Шестиконтактная схема измерений (а) и схема измерения по методу Ван дер Пау (б). I_+ , I_- – токовые, U_+ , U_- – потенциальные и U_{H+} , U_{H-} – холловские контакты

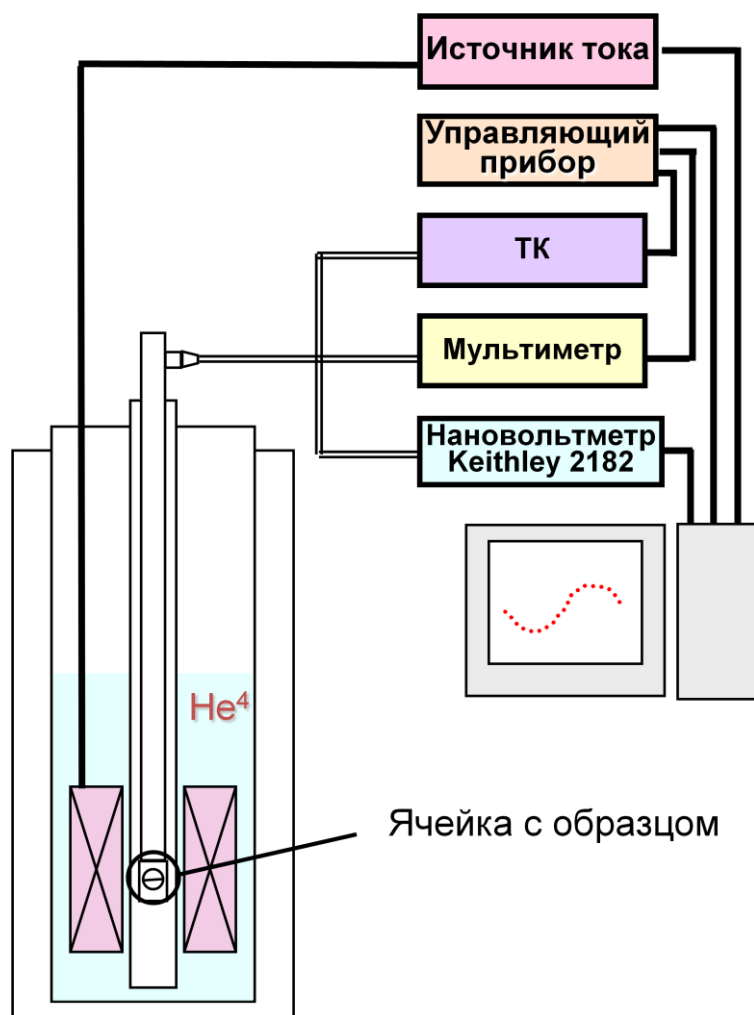


Рисунок 16. Схема установки для измерений гальваномагнитных свойств.

2.5 Синтез и характеристика монокристаллических образцов гексаборидов редкоземельных элементов.

Исследованные в работе монокристаллические образцы редкоземельных гексаборидов RB_6 ($R = \text{Gd}, \text{Ce}, \text{Sm}$) были выращены в Лаборатории тугоплавких соединений редкоземельных элементов Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины (зав. лабораторией д.ф.-м.н. В.Б. Филипов) под руководством к.ф.-м.н. Н.Ю. Шицеваловой. Для роста монокристаллов применялся метод вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в защитной атмосфере аргона. Более подробное описание методики роста образцов приведено в работе [117]. Полученные монокристаллы характеризовались при помощи электронного микроскопа JEOL-5910 и рентгенофазового анализа, выполненного на рентгеновском дифрактометре HZG-4A. Из монокристаллов подготавливались плоскопараллельные диски, с осью направленной вдоль одного из основных кристаллографических направлений $[100]$, $[110]$ или $[111]$, с отклонениями не превышающими $1\text{--}3^\circ$. В случае образцов CeB_6 и GdB_6 для измерений удельного сопротивления подготавливались образцы в форме параллелепипеда, такого, что его главное измерение совпадало с кристаллографической осью $[110]$.

Для устранения дефектов, возникающих при резке и механической полировке образцов, применялось химическое травление водном растворе азотной кислоты HNO_3 . Геометрические размеры образцов определялись при помощи микроскопа МПБС–10, обеспечивающего измерение с точностью до 7 мкм.

Для характеристики магнитных свойств образцов в работе использовался коммерческий СКВИД-магнитометр MPMS-5 производства компании Quantum Design. Данная установка позволяет проводить измерения намагниченности в широком диапазоне температур (2–400 К) и магнитных полей (до 5 Тл). Поле высокой степени однородности (10^{-4} на длине 4 см) позволяет достигать чувствительности до 10^{-8} ед. СГСМ при динамическом диапазоне измеряемой намагниченности $\sim 10^6$. Стабилизация температуры образца выполняется с точностью до 0.01–0.03 К, в зависимости от диапазона проводимых измерений.

3. Электронный спиновый резонанс в антиферромагнитном металле GdB_6 .

3.1 Экспериментальные результаты.

Поскольку температуры фазовых переходов в GdB_6 могут зависеть от качества монокристалла, исследуемые образцы были охарактеризованы путем измерения восприимчивости. Данные по магнитной восприимчивости были получены на установке SQUID-магнитометр (п. 2.5) в диапазоне полей до 5 Тл и приведены на рисунке 17. Минимум обратной восприимчивости при $T_N = 15.5$ К соответствует АФМ переходу первого рода, известному из литературы [31]. Ранее [37] в тех же образцах были исследованы транспортные свойства. Обнаруженное в работе [37] высокое отношение удельного сопротивления при $T = 300$ К к остаточному $\rho_{300\text{K}}/\rho_{2\text{K}} \approx 6$ в совокупности с относительно высокой температурой фазового перехода $T_N = 15.5$ К подтверждает высокое качество используемых образцов.

Данные по магнитному резонансу были получены с использованием резонаторного ЭСР спектрометра (п. 2.1) и набора резонаторов, покрывающих область частот 28-70 ГГц. Эволюция спектров в диапазоне температур 1.8-19.5 К на частоте 60 ГГц для направления [100] приведена на рисунке 18. В парамагнитной фазе наблюдается единственная линия, форма которой соответствует модели локализованных магнитных моментов [4, 43-45] (п. 2.2). При понижении температуры ниже $T = T_N$ обнаружено резкое изменение положения линии с $\mu_0 H_0 (T = 15.6 \text{ К}) \approx 2$ Тл до $\mu_0 H_0 (T = 15.5 \text{ К}) \approx 4$ Тл, при этом наблюдаемый скачок происходит в узком диапазоне температур $\Delta T < 0.1$ К. С дальнейшим понижением температуры линия смещается и структурируется в спектр, состоящий из 4-х мод магнитного резонанса. Необходимо обратить внимание, что после перехода изменение спектра от одной наблюдаемой линии к четырем происходит плавно, и, таким образом, второй АФМ переход в фазу АФМ2 ($T_{N2} \approx 5-10$ К), в характере спектров ЭСР не проявляется. В АФМ состоянии спектр магнитного резонанса может быть хорошо описан суммой 1-4 линий в модели локализованных моментов, при этом при моделировании использовалось число визуально различимых при каждой температуре линий. Подобный анализ позволяет получить температурные зависимости параметров магнитного резонанса, которые будут обсуждаться ниже.

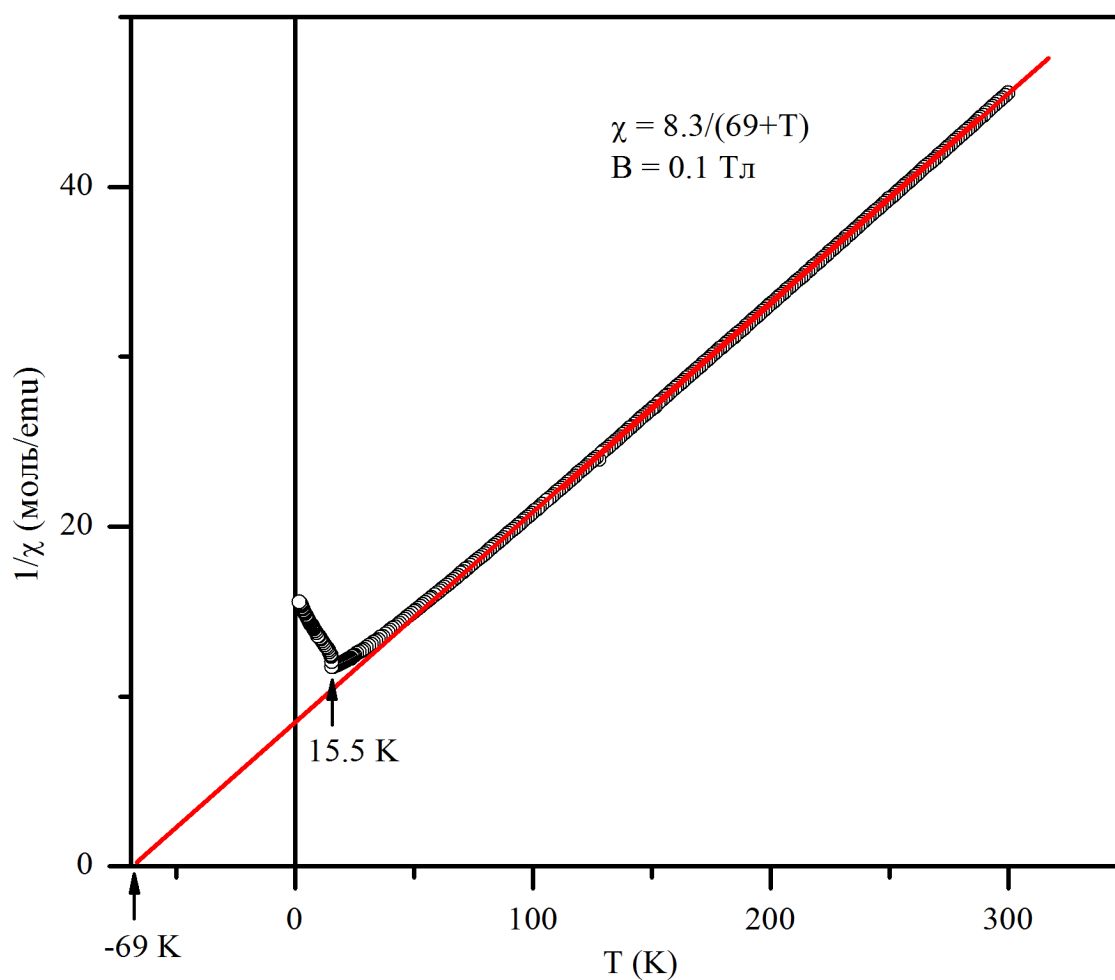


Рисунок 17. Зависимость обратной восприимчивости от температуры, полученная в поле $B = 1$ Тл. Точки – эксперимент, красная кривая – аппроксимация зависимостью Кюри-Вейсса с параметрами указанными на рисунке.

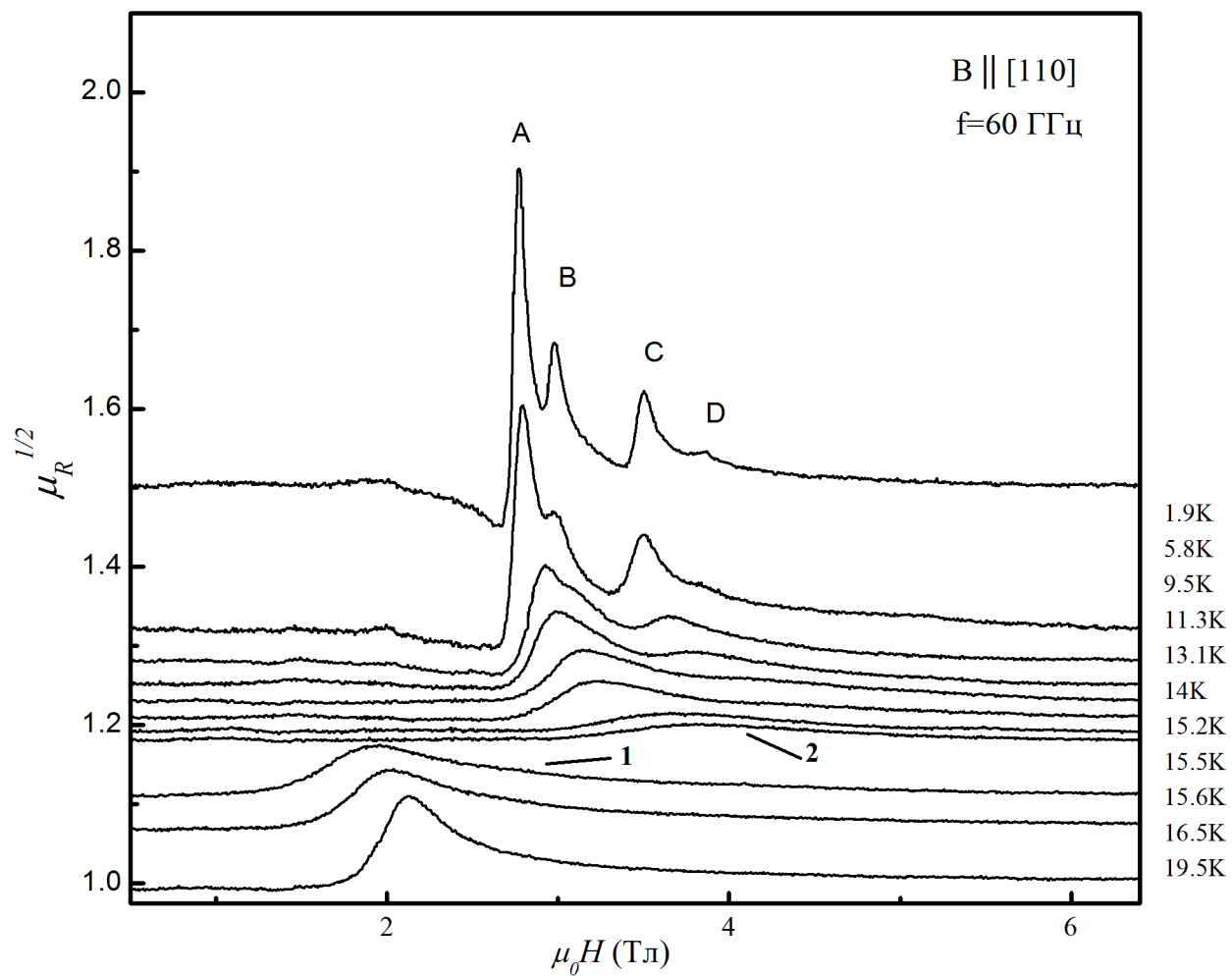


Рисунок 18. Температурная эволюция спектров ЭСР для плоскости (110) монокристалла GdV_6 на частоте 60 ГГц в единицах магнитной проницаемости. Буквами обозначены особенности на кривых магнитопоглощения. Спектры 1 и 2 соответствуют температурам 15.6 К и 15.5 К – выше и ниже температуры перехода в фазу АФМ1.

3.2 Электронный спиновый резонанс в антиферромагнитной фазе GdB_6 .

Особенности поведения спектров ЭСР в АФМ фазе GdB_6 можно проанализировать с точки зрения взаимного смещения ионов Gd^{3+} , которое сопровождается формированием дальнего АФМ порядка. В этом случае характер поведения магнитного резонанса может быть обусловлен двумя основными процессами: влиянием анизотропного одноосного кристаллического поля (КП), являющегося результатом взаимных смещений ионов Gd^{3+} , и антиферромагнитным взаимодействием, которое в совокупности с полями анизотропии может приводить к смещению резонансной линии и появлению дополнительных резонансных мод. При этом, несмотря на то, что ион Gd^{3+} находится в состоянии с нулевым орбитальным моментом ($^8S_{7/2}$), для которого в первом приближении отсутствует расщепление в КП, известно, что смешивание основного состояния с возбужденными ($L \neq 0$) способно сделать влияние КП весьма существенным [29]. Подобное расщепление спектра иона Gd^{3+} на 7 линий наблюдаются, например, в системе $\text{Gd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{B}_6$ в случае малых концентраций $x < 0.003$. При больших концентрациях сателлитные линии оказываются подавленными, и наблюдается единственная линия с $g = 2$. Таким образом, смещение ионов Gd^{3+} из положений равновесия и соответствующее КП низкой симметрии могут привести к расщеплению основного состояния в нулевом поле со сложной структурой переходов между подуровнями.

На рисунке 19 приведена зависимость положения линий магнитного резонанса в единицах $h\nu/\mu_B H$, в парамагнитной фазе соответствующих величине g -фактора. Можно заметить, что взаимное положение линий в спектре почти не изменяется с температурой. Таким образом, структура спектра, вероятно, становится наблюдаемой благодаря сужению компонент, а не в связи с расщеплением уровней при понижении температуры. В то же время сама сложная структура спектра может быть обусловлена воздействием асимметричного одноосного кристаллического поля на ион Gd^{3+} . Характерные величины такого расщепления известны из литературы [118] и хорошо согласуются с наблюдаемыми в эксперименте значениями ~ 2 кЭ. Стоит подчеркнуть, что заметный рост ширины линии при повышении температуры ($\Delta H(T = 7.7 \text{ K})/\Delta H(T = 1.9 \text{ K}) \approx 2$), и дальнейшее уширение спектра при температурах $8 \text{ K} < T < T_N$ соответствует переходу в состояние со сдвиговой волной ионов Gd^{3+} , модель которого представлена в работе [33]. В рамках этой модели возможно объяснить сильную температурную зависимость ширины линии неоднородностью локальных полей действующих на

магнитный момент иона, а не изменением параметров спиновой релаксации. Тогда наблюдение спектра состоящего из узких линий при низких температурах может свидетельствовать о стабилизации регулярной структуры сдвиговой волны в фазе АФМ2, которая была подробно рассмотрена в работе [39] (см. п. 1.3.2).

Следует отметить аномальное поведение резонансного поля при АФМ переходе: скачок положения линии при T_N происходит в область высоких полей, в то время как дальнейшее смещение линии с понижением температуры происходит в область низких полей. Для выявления природы такого поведения, были проведены ЭСР эксперименты на различных частотах в диапазоне 28-70 ГГц. Полученные спектры для температуры 1.9 К, приведены на рисунке 20. При этом сигнал магнитного резонанса на частотах 28 ГГц и 33 ГГц при самых низких температурах не наблюдался. Положение линии А приведено на ν - H_0 диаграмме (вставка рисунок 19). Видно, что зависимость $\nu(H_0)$ при $H_0 \rightarrow 0$ стремится к значению $\nu = 35$ ГГц. Такое значение расщепления в нулевом поле существенно превышает эффекты, обусловленные КП, и вероятно связано с формированием АФМ порядка, что позволяет анализировать полученные данные в рамках моделей ЭСР в антиферромагнетиках. Оказалось, что зависимость $\nu(H_0)$ хорошо описывается в модели АФМ с легкой осью намагниченности. Модельная кривая $\omega/\gamma = (H_0^2 + 2H_A H_E)^{1/2}$ (γ - гиромагнитное отношение, H_E - обменное поле, H_A - поле анизотропии, $H_A \ll H_E$) для моды максимальной интенсивности А приведена на рисунке. Данная аппроксимация экспериментальных данных позволяет получить значения параметров для АФМ фазы: $\gamma = 1.12 \cdot 10^7$ ($g = 1.27$) и $(2H_A H_E)^{1/2} = 20$ кЭ. Значение обменного поля $H_E = 245$ кЭ было вычислено из зависимостей намагниченности в импульсном поле [119], что позволяет рассчитать величину поля анизотропии $H_A = 800$ Э. Таким образом, изменение положения линии ЭСР при переходе в АФМ фазу определяется двумя основными факторами. Скачкообразное изменение g -фактора приводит к сдвигу линии в область высоких полей, а дальнейшее уменьшение резонансного поля при понижении температуры является следствием плавной эволюции величины магнитных взаимодействий, определяемых параметром $2H_E H_A$.

Следует отметить, что величина $(2H_A H_E)^{1/2}$ задает поле перехода от антипараллельной к скошенной подрешетке (spin-flop) в модели одноосного антиферромагнетика. На рисунке 21 приведены полевые зависимости производной намагниченности для трех основных кристаллографических направлений [100], [110] и [111]. Легко заметить, что для направления [111] на производной dM/dH

присутствует максимум в окрестности поля $H^* \sim 15$ кЭ, что достаточно хорошо согласуется со значением параметра $(2H_A H_E)^{1/2}$, полученным в ЭСР эксперименте. В данном случае кристаллографическая ось [111] в GdB_6 будет являться трудным направлением, а ось [110] – самым легким, что соответствует данным нейтронных экспериментов [36]. Следует отметить, что характер спин-флоп переходов в случае кубической симметрии отличается от известного случая одноосной анизотропии. Так, для направлений поля [110] существуют ортогональные направления с легкой осью [110] и в этом случае для направления поля вдоль легкой оси спин-флоп переход наблюдаться не должен.

Поскольку кристаллографическая анизотропия для иона с нулевым орбитальным моментом мала, более правдоподобным механизмом для объяснения значительной величины поля H_A представляется диполь-дипольное взаимодействие (ДДВ). Величина ДДВ зависит от расстояния между ионами Gd^{3+} как $1/r^3$ и, таким образом, при взаимном сдвиге ионов Gd^{3+} значение поля H_A может существенно увеличиваться. Более того, полученные из моделирования значения параметров позволяют оценить необходимое смещение ионов Gd^{3+} из положений равновесия в борной подрешетке. Магнитный момент Gd^{3+} равен $7\mu_B$ [119] который на расстоянии размера решетки $a \approx 4.11 \text{ \AA}$ создает поле ~ 1000 Э, тогда возникновение дополнительного поля ~ 800 Э возможно при сдвиге каждого иона на величину меньше $< 10 \%$, что в абсолютных единицах соответствует смещению $\delta \approx 0.4 \text{ \AA}$. Приведенная оценка сопоставима с известным из рентгеновских экспериментов [28] высокотемпературным среднеквадратичным отклонением $\langle \delta^2 \rangle^{1/2} \approx 0.1 \text{ \AA}$ [28]. Тем не менее, оценка, следующая из модели, предложенной для сдвиговой волны в фазе АФМ 1, оказывается существенно меньше и составляет $\delta \approx 0.014 \text{ \AA}$ [33].

Обнаруженные сильные изменения g -фактора с температурой в АФМ фазе также весьма нетипичны для поведения АФМР. Чаще всего эффекты КП сводятся к появлению сателлитов в спектре иона Gd^{3+} и незначительному смещению основной линии. Кроме того, более сильные сдвиги бывают обусловлены факторами влияния анизотропного КП [120] или d -электронов в металлах [121], оба из которых могут иметь место и в случае GdB_6 . Тем не менее, стоит отметить, что наблюдаемый в данной работе сдвиг $\Delta g \sim 0.73$ существенно превосходит максимальные известные из литературы значения ($\Delta g < 0.3$), и изучение физических механизмов, определяющих большую амплитуду изменений g -фактора, всё ещё остается предметом дальнейших исследований.

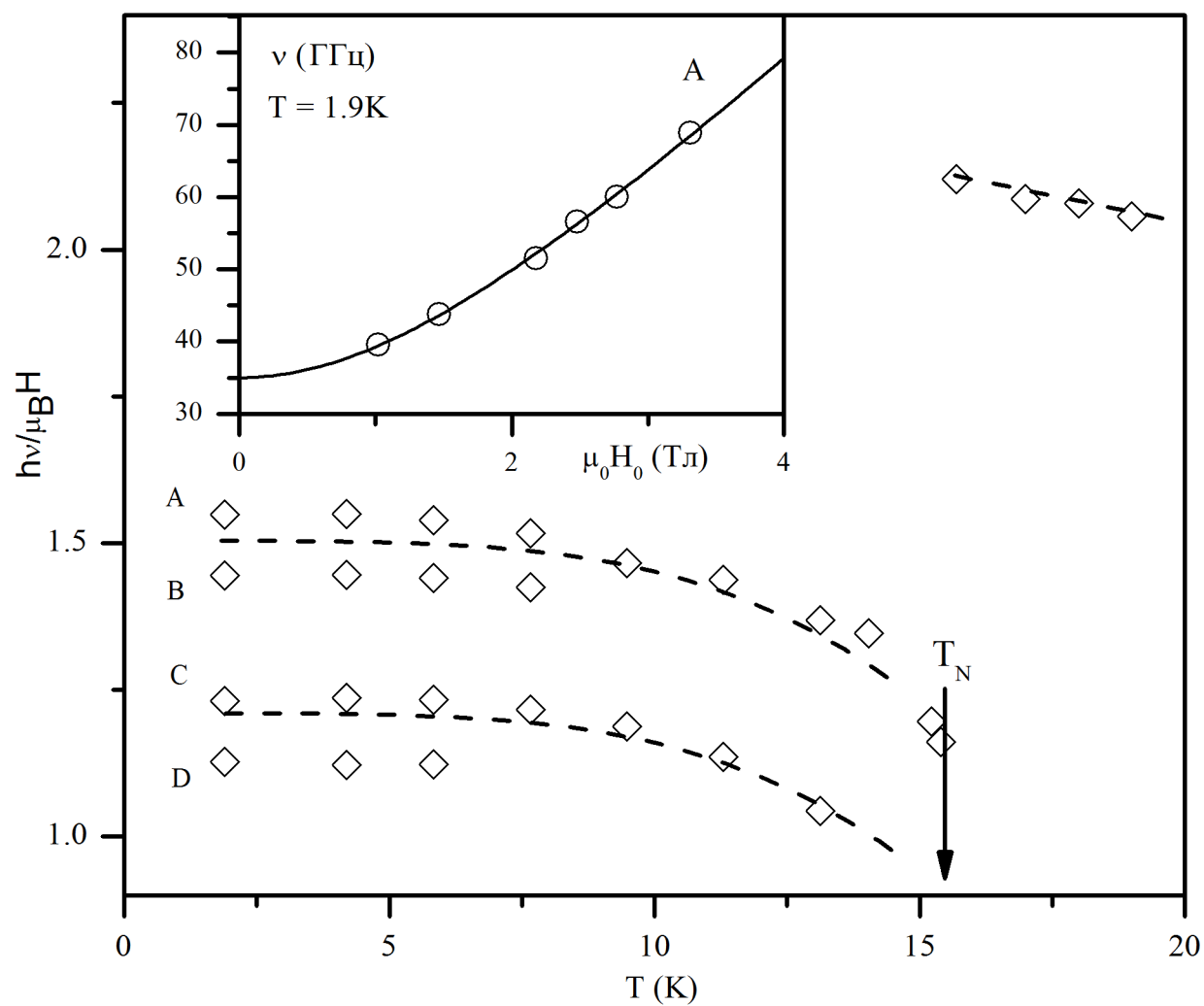


Рисунок 19. Температурные зависимости положения пиков резонансного поглощения на частоте 60 ГГц. На вставке приведена частотно-полевая зависимость (ν ; B) положения пика А при температуре 1.9 К.

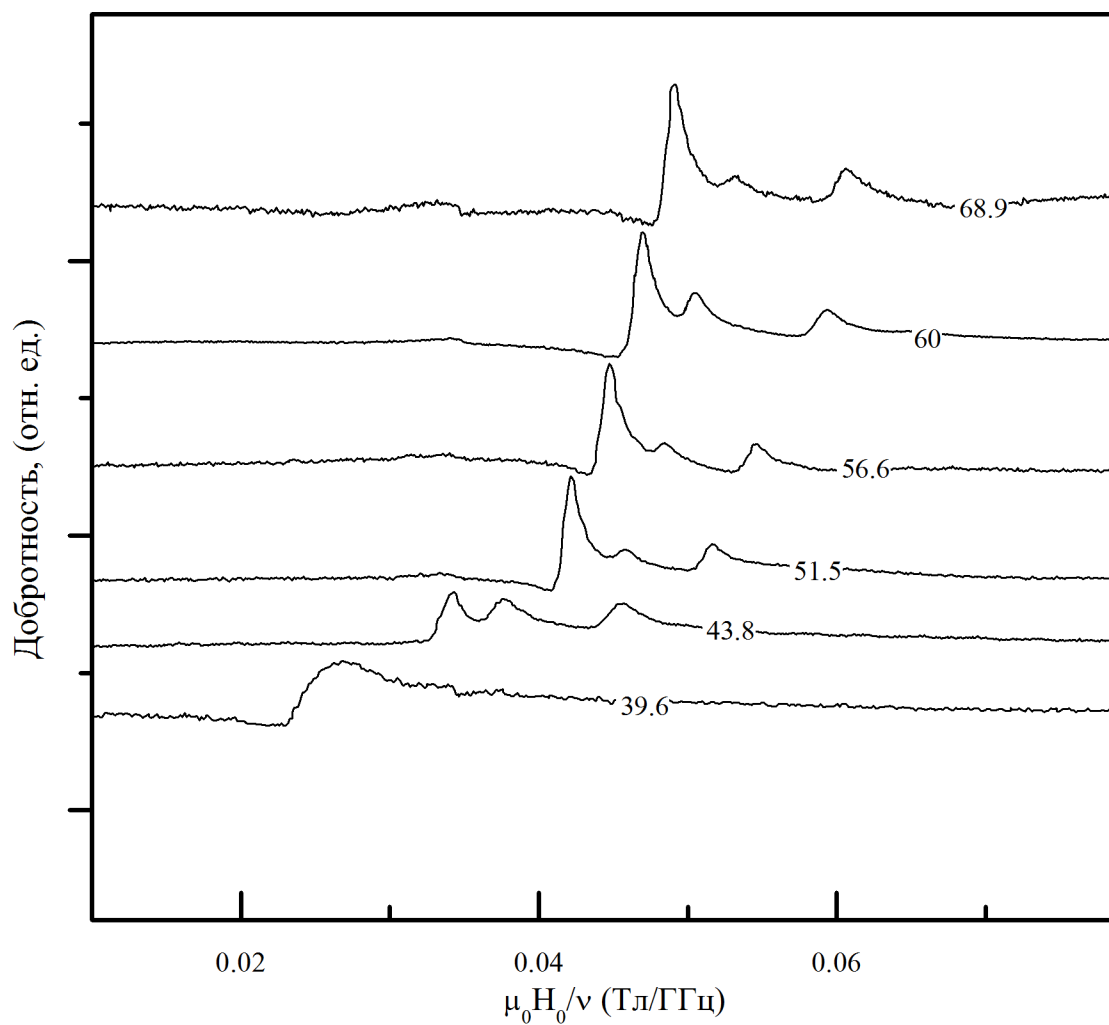


Рисунок 20. Спектры резонансного поглощения для разных частот при температуре $T = 1.9$ К. Ось абсцисс представлена в приведенных единицах, в случае постоянного g -фактора положение линии в этих координатах меняться не должно.

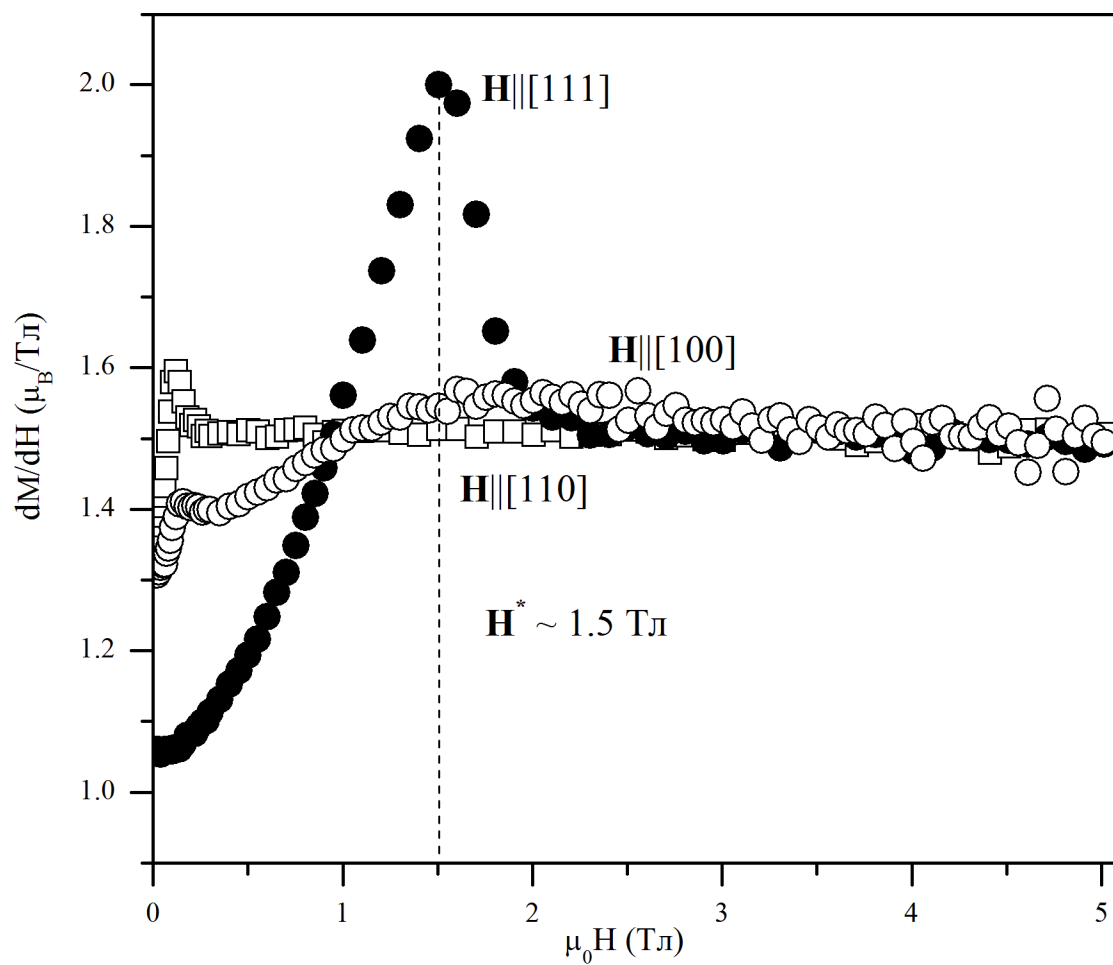


Рисунок 21. Производная полевой зависимости намагниченности для трех основных кристаллографических направлений. Пунктирная линия соответствует полю «spin-flop» перехода.

3.3 Электронный спиновый резонанс в парамагнитной фазе GdB_6 .

Параметры ЭСР в парамагнитной фазе GdB_6 подробно исследовались в ряде работ [4, 42-45], позволивших обнаружить сильный рост ширины линии ЭСР с понижением температуры. Наблюдаемое поведение интерпретировалось авторами как формирование ближнего магнитного порядка. Зарегистрированный в нашей работе монотонный рост ширины линии находится в качественном соответствии с литературными данными и количественно совпадает со значениями ширины линии при высоких температурах, известными из других работ [43]. Тем не менее, в области температур в районе $T \sim T_N$, значения ширины линии ЭСР ΔH оказываются более чем вдвое превосходящими соответствующие параметры, известные из литературы [43]. Подобное несоответствие может быть связано с тем, что эксперименты [4, 42-45] проводились на частотах X-диапазона ($\nu \approx 9$ ГГц), в отличие от настоящей работы ($\nu = 60$ ГГц). Таким образом, расхождение может объясняться либо зависимостью ширины линии от частоты, либо ошибками, возникающими при попытке определения параметров широких линий на низких частотах, поскольку в этом случае ширина линии уже становится сравнимой с резонансным полем $\Delta H \sim H_0$.

Стоит отметить, что в диапазоне $T < T^* \sim 60\text{-}70$ К начинается сильный рост ширины линии $\Delta H(T)$, и в то же время g -фактор заметно смещается от высокотемпературного значения $g \approx 2$ (рисунок 22). При этом характерная температура T^* оказывается близка к парамагнитной температуре Кюри $\Theta \approx 70$ К полученной из аппроксимации высокотемпературной части статической магнитной восприимчивости в модели Кюри-Вейсса $\chi \sim 1/(T + \Theta)$ (рисунок 17).

Интересно сравнить зависимости $\Delta H(T)$ и $\Delta g(T)$ в парамагнитной фазе GdB_6 с поведением параметров ЭСР в системах с ближними корреляциями. Для материалов этого класса с понижением температуры обычно наблюдается сингулярный рост ширины линии $\Delta H(T)$, который может быть описан зависимостью критического типа $\Delta H \sim (T - T_f)^{-a}$, где T_f – некоторая характерная температура, и a – коэффициент порядка единицы. Такое поведение параметра ΔH наблюдается, например, в спиновых стеклах [122], низкоразмерных магнетиках [123] и некоторых магнетиках с пониженной симметрией [124]. Однако в GdB_6 зависимость $\Delta H(T)$ не расходится при $T \rightarrow T_N = T_f$ и ширина линии магнитного резонанса оказывается конечной вплоть до температуры АФМ перехода. Такое необычное поведение говорит о различной природе механизмов ответственных за формирование фазового перехода и за

уширение линии, то есть АФМ порядок возникает лишь как сопутствующий эффект при переходе первого рода, вызванного регулярными искажениями решетки. Об этом же свидетельствует и близкая к вертикальному положению граница фазы II магнитной фазовой диаграммы [35] (п. 1.3.1).

При этом между температурными зависимостями g -фактора и ширины линии $\Delta H(T)$ наблюдается линейная корреляция:

$$\Delta H(T) = a_0(g(T) - g_0), \quad (24)$$

где $g_0 \approx 2$ значение g -фактора при высоких температурах и $a_0 \approx 100$ кЭ (см. вставку на рисунке 22). Теория, разработанная Ошикавой и Аффлеком для описания ЭСР в низкоразмерных магнетиках [123], является единственной моделью, устанавливающей однозначную связь между этими параметрами, известной нам из современной литературы. Хотя теория Ошикавы-Аффлека [123] рассматривает одномерные спиновые цепочки с антиферромагнитным обменом между узлами и некоторым замороженным полем, можно сделать попытку интерпретации с её помощью параметров обнаруженной эмпирической зависимости. Из данной модели следует соотношение типа (24), где коэффициент a_0 оказывается зависящим от температуры $a_0 = 1.99k_B T / \mu_B$ [124]. В этом случае, параметры, полученные для GdB_6 соответствуют некоторой «замороженной» температуре $T^* \sim 3.5$ К. В то же время ниже этой температуры спектр магнитного резонанса отчетливо структурируется в 4 линии, что вероятно говорит о связи температуры T^* с характерной амплитудой спиновых флуктуаций.

Несмотря на качественный характер полученной оценки, она может свидетельствовать об универсальности обнаруженного соотношения между температурными зависимостями ширины линии ЭСР и сдвига g -фактора, что, безусловно, требует дополнительной проверки и поиска других систем, к которым это отношение может быть применимо. С другой стороны, GdB_6 отличается от других систем с близкими корреляциями тем, что обладает рядом уникальных магнитных свойств, таких как высокое отношение Θ/T_N , отклонение зависимости $1/\chi(T)$ от линейной при температурах заметно больших температуры Нееля $T \gg T_N$ и уширение резонансной линии при температурах значительно превышающих начало сдвига g -фактора [9]. В этом смысле, сильные динамические сдвиги магнитных ионов Gd^{3+} могут обуславливать и нетипичное поведение параметров $g(T)$ и $\Delta H(T)$ в GdB_6 .

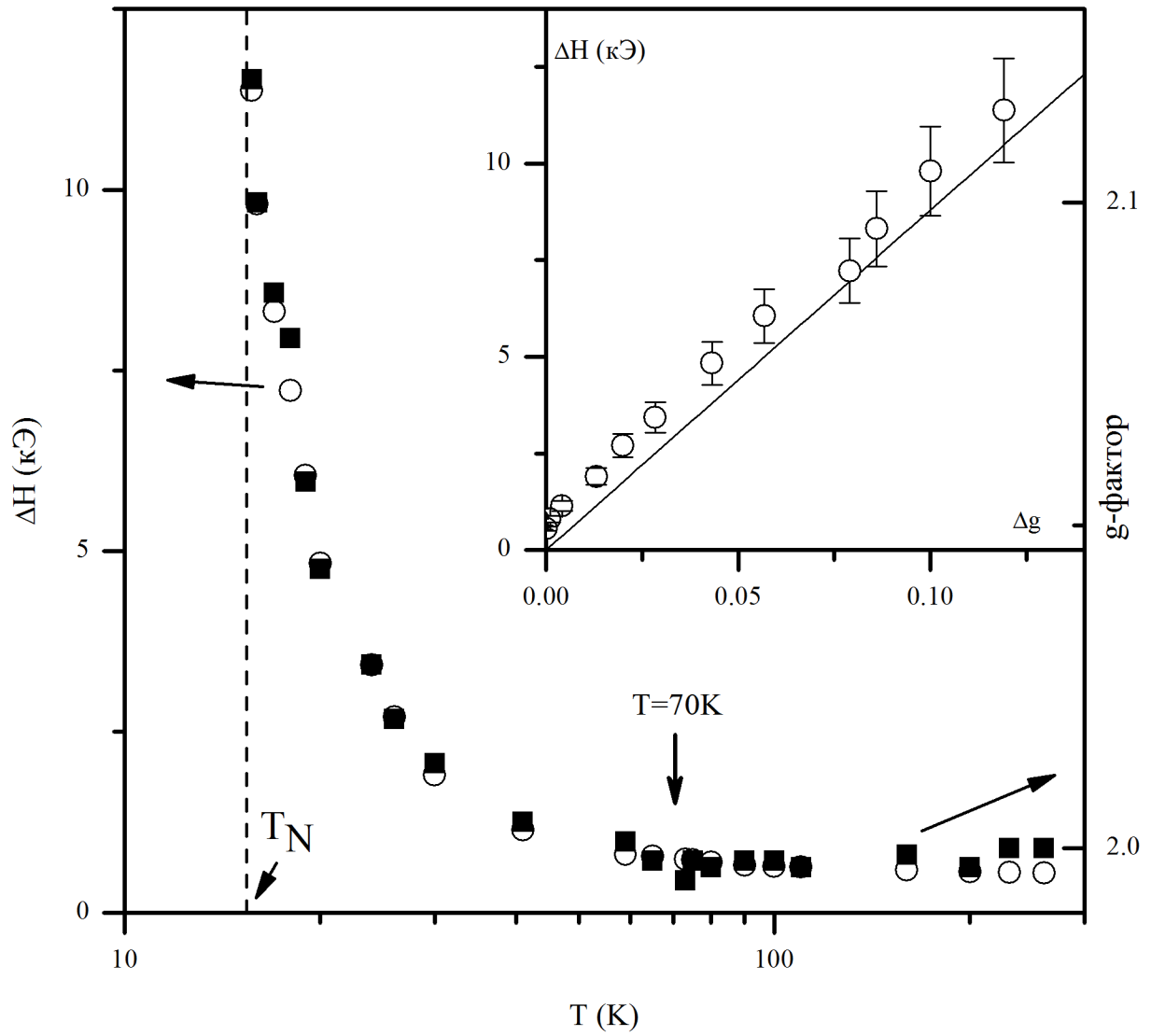


Рисунок 22. Температурные зависимости ширины линии ΔH (закрашенные точки) и g -фактора (пустые точки) в парамагнитной фазе. Вставка демонстрирует линейное соотношение между шириной линии и температурным сдвигом g -фактора.

4. Электронный спиновый резонанс в сильно коррелированном металле CeV_6 .

4.1. Температурные зависимости электронного спинового резонанса в CeV_6 для трех основных кристаллографических направлений.

С помощью резонаторного ЭСР спектрометра, описанного в п. 2.1, в работе были исследованы температурные зависимости спектров ЭСР в геометрии внешнего магнитного поля $\mathbf{B}$ перпендикулярного поверхности образца, при этом поле было направлено вдоль основных кристаллографических направлений $\mathbf{B} \parallel [100]$, $[110]$ и $[111]$. Эксперименты были выполнены на частоте $\nu = 60$ ГГц в диапазоне температур 1.8-300 К и полей $B < 7$ Тл. Линия магнитного резонанса наблюдается исключительно в области существования АФК фазы ($T < T_Q(B = 2.6 \text{ Тл}) = 4.5 \text{ К}$) (рисунок 5), что находится в хорошем соответствии с результатами работы [15] в которой исследовался ЭСР в CeV_6 для направления $[110]$.

Температурная эволюция спектров ЭСР для направления $[100]$ изображена на рисунке 23. Учет базовой линии и приведение спектров ЭСР к единицам высокочастотной магнитной проницаемости проводился в соответствии с методикой, описанной в п. 2.2. Пример аппроксимации спектров для трех основных кристаллографических направлений при температуре $T = 1.8 \text{ К}$ в модели локализованных магнитных моментов для геометрии $\mathbf{k} \parallel \mathbf{B}$ (п. 2.2) приведен на рисунке 24. Видно, что модельные кривые удовлетворительно воспроизводят экспериментальные данные. Подобный анализ был проведен для всех измеренных спектров и позволил получить температурные зависимости основных параметров линии: g -фактора, ширины и осциллирующей намагниченности.

Для случая $\mathbf{B} \parallel [110]$ g -фактор не зависит от температуры ($g = 1.6$), что согласуется с данными предыдущих работ [5, 15]. В то же время для двух других изученных направлений магнитного поля $\mathbf{B} \parallel [111]$ и $[100]$ температурная зависимость существует. При этом для поля направленного вдоль оси $[100]$ зарегистрированы наибольшие изменения g -фактора (рисунок 25,а). Так, для этого направления величина g -фактора растет от $g \sim 1.4$ при $T = 3.2 \text{ К}$ до $g \sim 1.75$ при понижении температуры ниже $T = 1.8 \text{ К}$. Стоит отметить, что при температуре $T^* \sim 2.5 \text{ К}$ g -факторы для всех направлений совпадают.

Поведение ширины линии ЭСР также оказывается зависящим от направления магнитного поля (рисунок 25,б). Температурные зависимости ΔH при $\mathbf{B} \parallel [110]$, $[111]$ совпадают в рамках экспериментальной точности и демонстрируют близкий к линейному рост. В то же время, ширина линии в направлении $[100]$ оказывается

примерно в 2 раза больше и обнаруживает тенденцию к насыщению по мере приближения к границе парамагнитной и АФК фазы.

Температурные зависимости осциллирующей намагниченности для трёх основных кристаллографических направлений приведены на рисунке 25,в. Поскольку величина M_0 может отличаться от статической намагниченности M_{st} (п. 1.1), наиболее информативным оказывается рассмотрение отношения этих параметров M_0/M_{st} . Подобный анализ позволил обнаружить аномальное поведение осциллирующей намагниченности для направления $[100]$. Так, в случае $\mathbf{B} \parallel [110]$ во всем температурном диапазоне наблюдения ЭСР выполняется соотношение $M_0/M_{st} < 1$, а сама зависимость $f(T) = M_0(T)/M_{st}(T)$ монотонно спадает с повышением температуры, что также качественно соответствует результатам, полученным ранее [15]. Соотношение $M_0/M_{st} < 1$ выполняется и для направления $[111]$, однако монотонность поведения $f(T)$ для него нарушается и зависимость $f(T)$ демонстрирует максимум при температуре $T = T^*$. В случае $\mathbf{B} \parallel [100]$ эта особенность становится более выраженной. Более того, в этом случае в диапазоне температур $2.3 \text{ К} < T < 2.7 \text{ К}$ осциллирующая намагниченность превышает статическую $M_0/M_{st} > 1$. При этом максимум зависимости $f(T)$ так же наблюдается при температуре $T \approx T^*$.

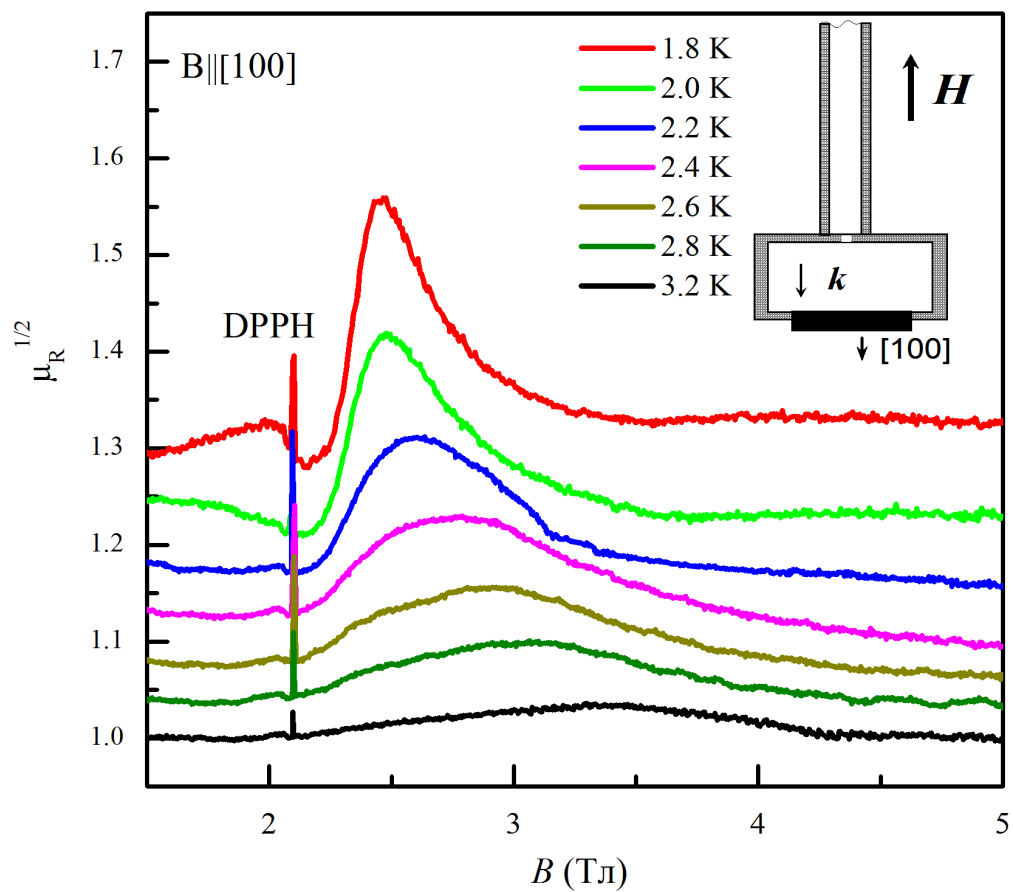


Рисунок 23. Температурная эволюция спектров в случае внешнего магнитного поля $\mathbf{B}$ направленного вдоль кристаллографической оси $[100]$ монокристалла CeB_6 .

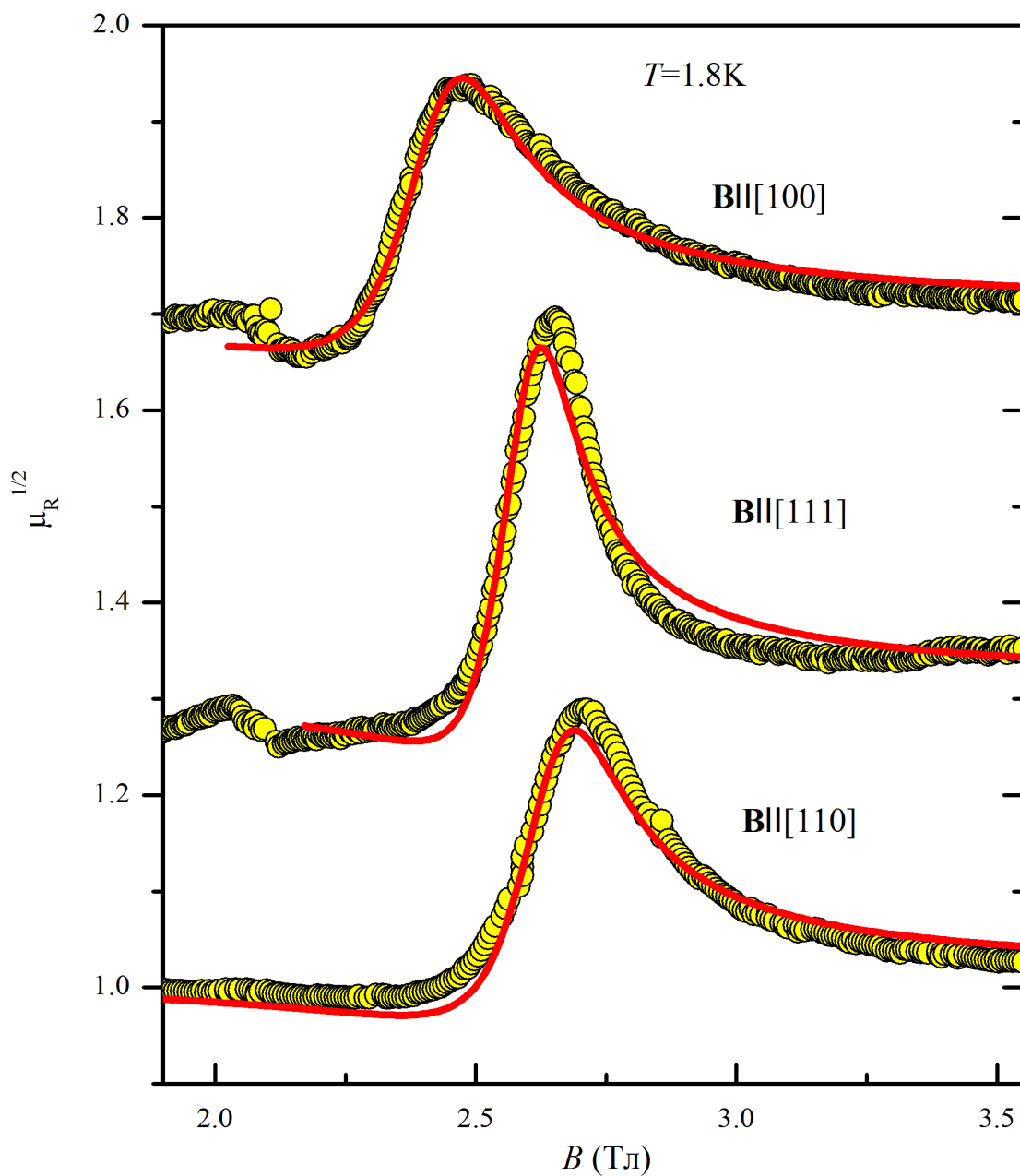


Рисунок 24. Экспериментальные спектры в геометриях поля $\mathbf{B}$ направленного вдоль основных кристаллографических направлений при температуре 1.8 К. Точками приведены экспериментальные данные, сплошной кривой – аппроксимации данных в модели локализованных магнитных моментов в металлах (глава 2.2) [8].

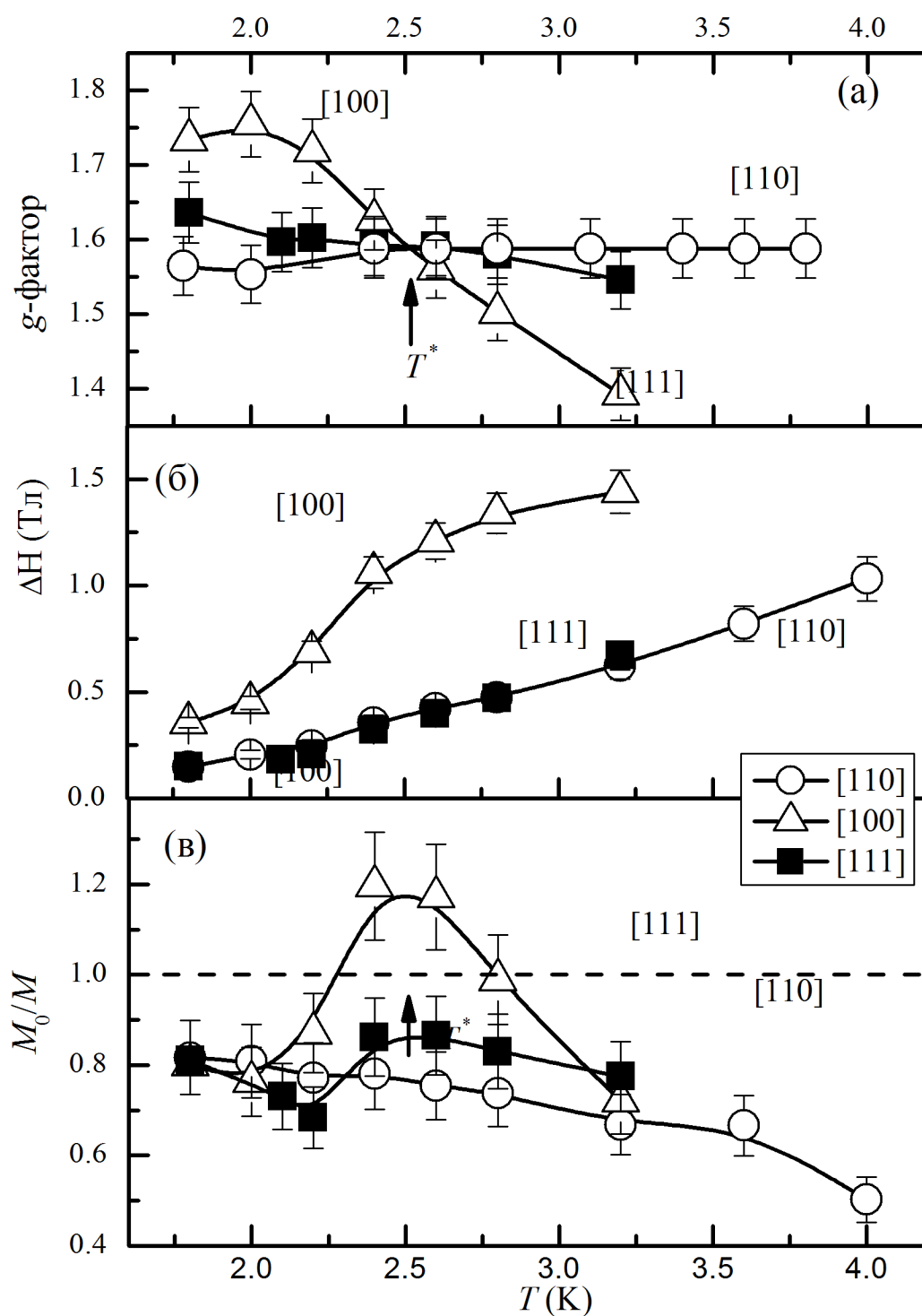


Рисунок 25. Температурные зависимости параметров спектров ЭСР ((а) g -фактор, (б) ширина линии, (в) осциллирующая намагниченность) в SeV_6 для магнитного поля направленного вдоль основных кристаллографических направлений.

4.2 Угловые зависимости спектров электронного спинового резонанса в CeB_6 .

С применением методики измерения угловых зависимостей параметров линии магнитного резонанса, описанной в главе 2.1, были получены угловые зависимости спектров ЭСР в CeB_6 на частоте $\nu = 60$ ГГц для двух температур $T = 1.8$ К и $T = 2.6$ К. В этой геометрии эксперимента внешнее магнитное поле направлено в плоскости (110) образца, а угол θ отсчитывается от кристаллографического направления [100], при этом во время вращения образца, направление поля проходит все основные кристаллографические направления [100], [110] и [111]. Стоит отметить, что применение в этом случае методики нормировки сигнала по проводимости оказывается затруднено, поскольку переменное магнитное поле на поверхности образца не перпендикулярно постоянному и лишь нормальная статическому полю компонента излучения участвует в возбуждении ЭСР. Таким образом, экспериментальные данные позволяют обсуждать лишь относительную величину осциллирующей намагниченности M_0 , нормированную на значение M_0 при угле $\theta = 0^\circ$, соответствующему направлению [100]. Кроме того, анализ формы линии в рамках модели локализованных магнитных моментов для геометрии эксперимента **кН** (п. 2.2) позволяет определить g -фактор и ширину линии магнитного резонанса.

Полученные спектры изображены на рисунке 26. Узкая линия с $H_{\text{res}} = 2.13$ Тл соответствует реперному поглощению с $g = 2$ от 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида (ДФПГ). При движении по углу от $\theta = 90^\circ$ (направление [110]) к $\theta = 0^\circ$ (направление [100]) линия уширяется и смещается. При этом в случае $T = 1.8$ К смещение происходит в область низких, а при $T = 2.6$ К – в область высоких полей, что согласуется с результатами, полученными при измерении температурных зависимостей. Заметные изменения зависимости g -фактора от направления магнитного поля $g(\theta)$ (рисунок 27) наблюдаются лишь в узком диапазоне углов $\Delta\theta \approx \pm 30^\circ$ от направления [100]. Похожий выделенный характер направления [100] сохраняется в поведении и осциллирующей намагниченности (рисунок 28,а), и ширины линии (рисунок 28,б), наибольший рост которых наблюдается в окрестности направления [100]. Таким образом, между измерениями в различных геометриях наблюдается достаточно хорошее согласие, а некоторые отклонения могут быть связаны с неточностями определения угла и с более сложной структурой высокочастотных полей в геометрии для измерения угловых зависимостей.

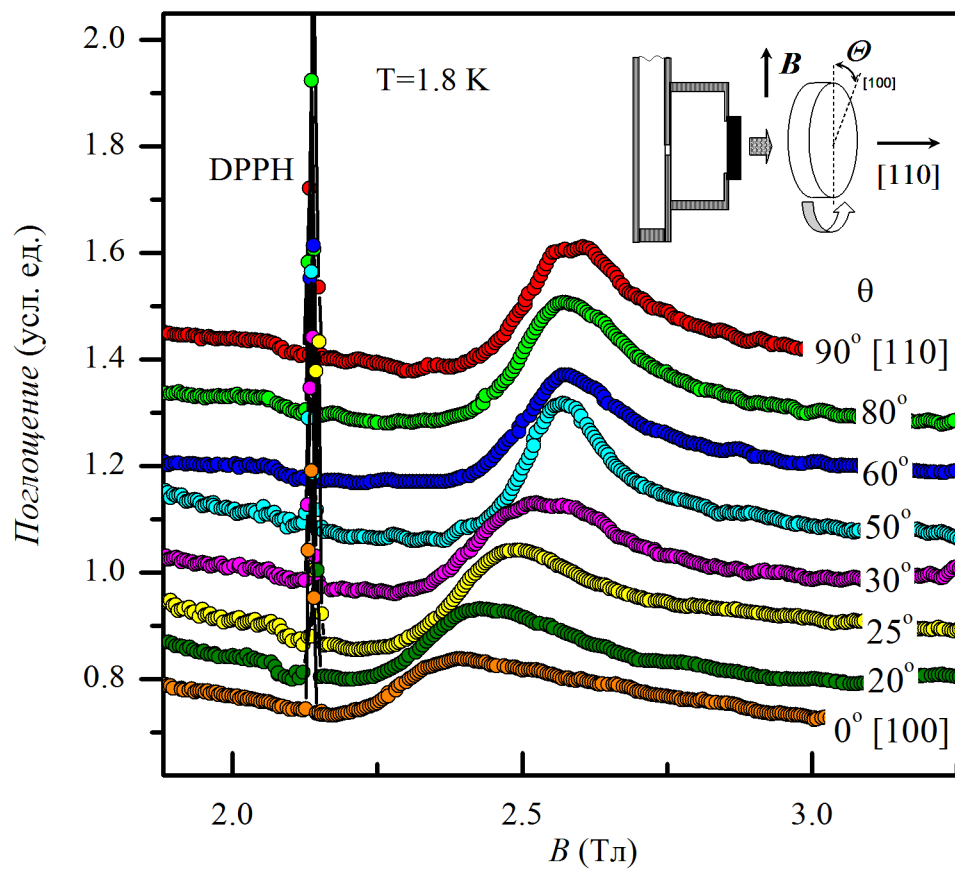


Рисунок 26. Зависимость спектров ЭСР от угла между внешним магнитным полем и направлением $[100]$ в плоскости (110) при температуре 1.8 K

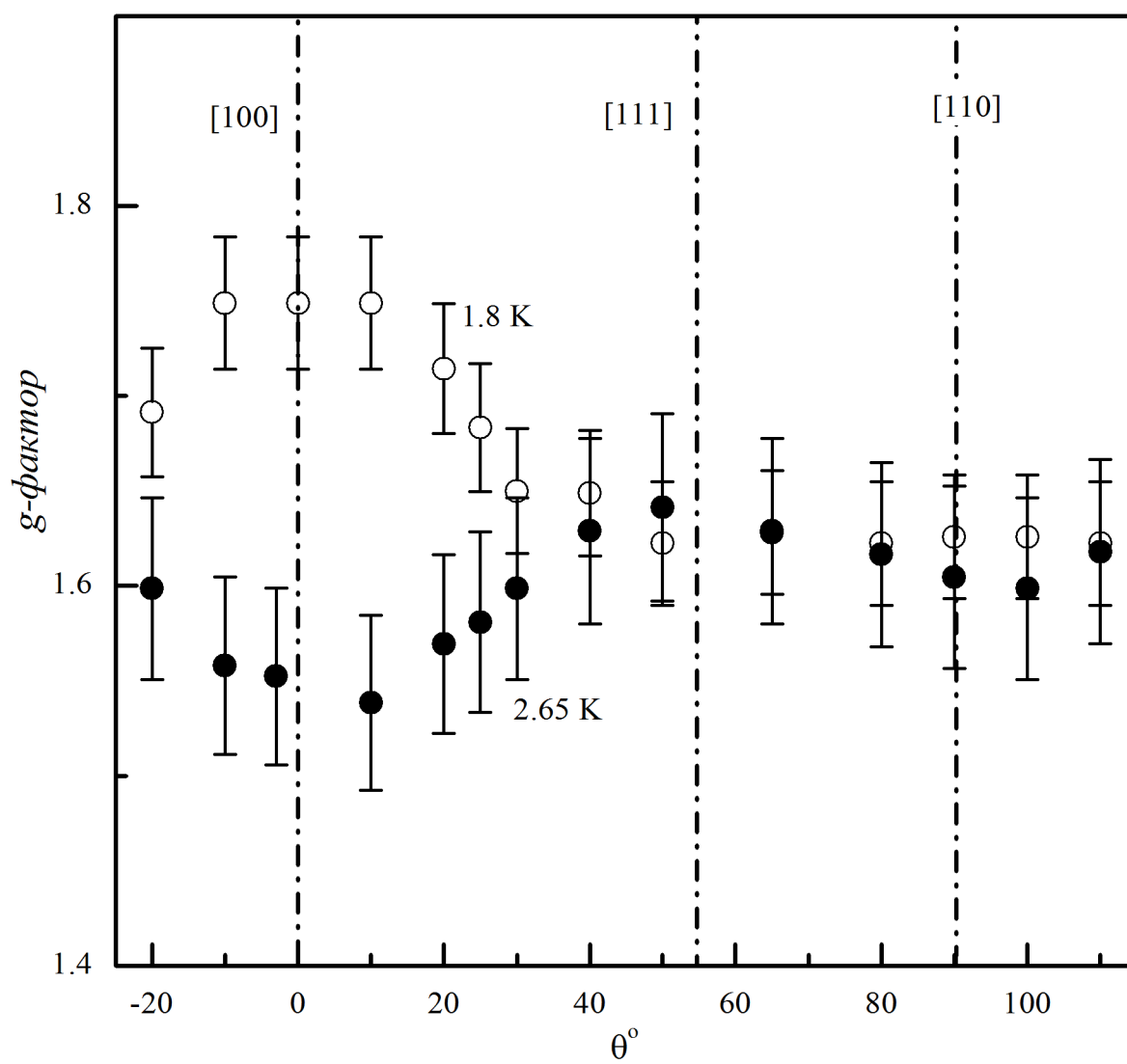


Рисунок 27. Угловые зависимости g -фактора линии ЭСР для температур $T = 1.8$ К и 2.6 К.

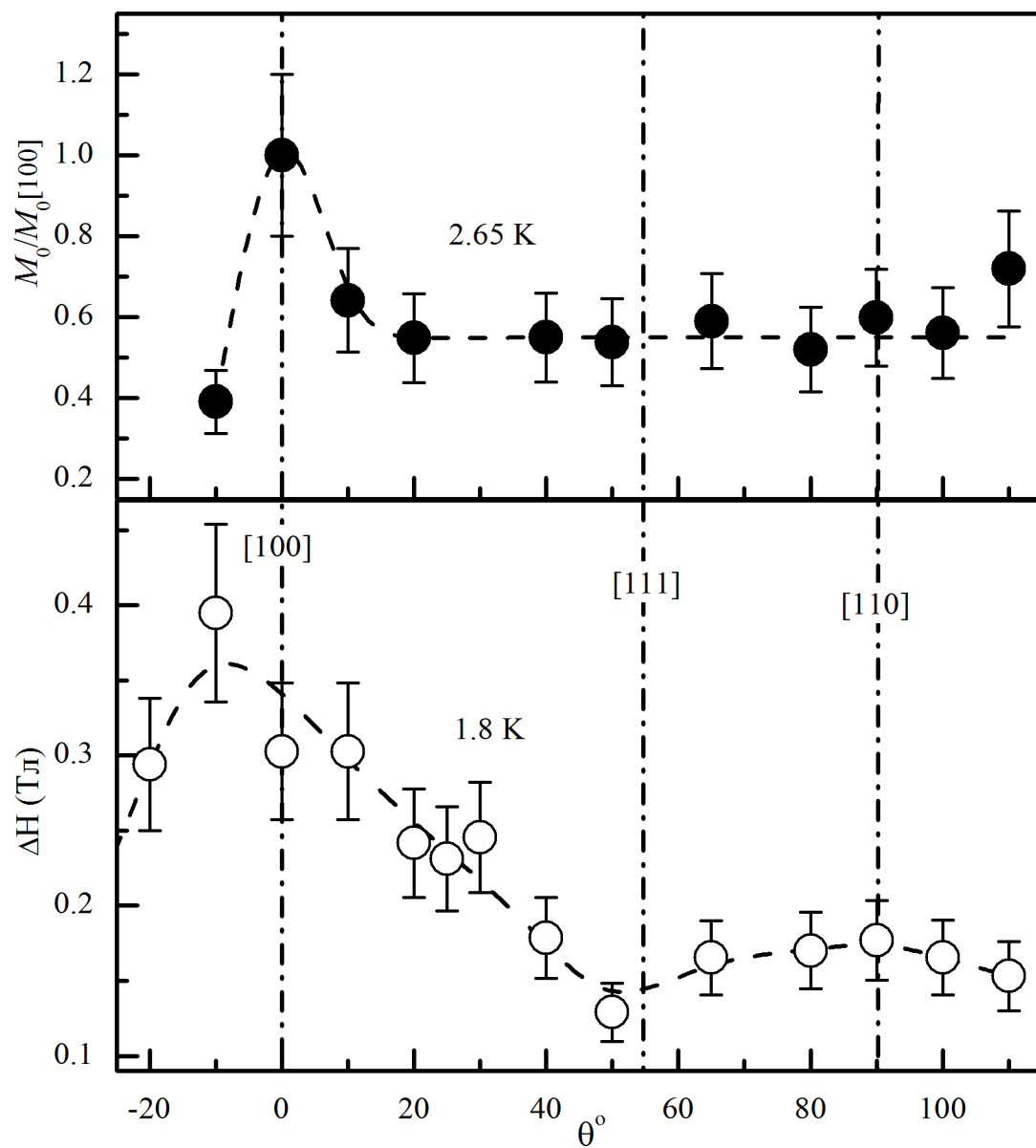


Рисунок 28. Угловые зависимости осциллирующей намагниченности и ширины линии. Штриховые линии через экспериментальные точки проведены для удобства восприятия.

4.3 Обсуждение результатов.

4.3.1 Угловые зависимости g -фактора.

Обсуждение полученных экспериментальных данных удобно начать с сопоставления их с теоретическими предсказаниями, полученными в модели ЭСР в CeV_6 , рассматривающей упорядочение орбиталей Γ_8 ионов Ce^{3+} в АФК фазе [7] (п. 1.4.6). В магнитном поле состояние Γ_8 расщепляется на 4 подуровня с шестью возможными переходами, 2 из которых являются вырожденными. Таким образом, в ЭСР эксперименте должны наблюдаться 4 линии магнитного резонанса. В рамках проведенных вычислений для CeV_6 , в работе [7] было показано, что наличие двух АФК подрешеток может приводить к редуцированию числа линий ЭСР до двух, по одной на каждую подрешетку со следующими зависимостями g -фактора:

$$g_{\pm} = 2 \left\{ \cos^2(\theta) \left(1 \pm \frac{4}{7} \cos(\varphi) \right)^2 + \sin^2(\theta) \left[\left(1 \mp \frac{2}{7} \cos(\varphi) \right)^2 + \frac{12}{49} \sin^2(\varphi) \right] \right\}^{1/2} \quad (25)$$

где θ – угол между магнитным полем и кристаллографической осью [100], а угол φ является свободным параметром модели, задающим относительную ориентацию $4f$ -орбиталей в АФК фазе. В свою очередь взаимодействие f -электронов с электронами проводимости приводят к формированию единственной линии поглощения с усредненным g -фактором:

$$g(\theta, \varphi) = \frac{g_+ + g_-}{2} \quad (26)$$

Диапазон значений $g(\theta)$ определяется выражениями (25) и (26) и заключен между кривыми $g(\theta, 0)$ и $g(\theta, \pi/2)$ изображенными на рисунке 29. Таким образом, теоретически предсказанная величина g -фактора оказывается заключена в пределах 2-2.23, что существенно превосходит наблюдаемые в эксперименте значения $g \sim 1.4$ -1.75 (рисунок 29). Более того, в выражениях (25) и (26) отсутствует явная зависимость от температуры. Неявно зависимость g -фактора от температуры можно внести в единственный свободный параметр модели $\varphi = \varphi(T)$. Однако наиболее сильные температурные изменения наблюдаются для направления [100], в то время как из уравнений (25), (26) для этого направления следует, что g -фактор не зависит от угла φ и $g \equiv 2$ (рисунок 29). Таким образом, модель [7] не позволяет объяснить аномальную температурную зависимость g -фактора в направлении [100].

Как видно из рисунка 29, даже характер предсказанного поведения существенно отличается от наблюдаемого в эксперименте. Тем не менее, вне

области в окрестности направления $[100]$ предсказанная теоретическая зависимость может быть приведена в удовлетворительное соответствие с экспериментом эмпирическим соотношением:

$$g_{\text{exp}}(\theta) \approx b \cdot g(\theta, \varphi) + g_0 \quad (27)$$

где $b = 0.3$, $g_0 = 1$ и $\varphi = \pi/3$. В работах [72, 73] указывается, что меньшие значения g -фактора, наблюдаемые в эксперименте, вероятно, связаны с АФМ корреляциями. Полученная оценка демонстрирует весьма сильное редуцирование g -фактора по сравнению со значением, рассчитанным для основного состояния Γ_8 , и должна свидетельствовать о доминирующей роли взаимодействий АФМ типа. Однако такая интерпретация противоречит существующей теории магнитного резонанса в металлических СКС [72, 73, 125], наблюдение ЭСР в которых возможно лишь благодаря существованию ферромагнитных корреляций. Более того, работы по ЭСР [15] и магнитному рассеянию нейтронов [126] позволяют считать хорошо установленным тот факт, что осциллирующий вклад в намагниченность CeV_6 также обусловлен ферромагнитными корреляциями. Известно, что АФМ взаимодействия действительно определяют свойства CeV_6 в парамагнитной фазе, но именно в этой области магнитный резонанс не наблюдается. В дополнение, стоит отметить, что роль АФМ корреляций в рамках теории среднего поля в физике ЭСР известна, и выражается, например, в уширении линии с понижением температуры [127], тогда как в исследуемом случае наблюдается прямо противоположная картина. Таким образом, редуцирование g -фактора за счет влияния АФМ взаимодействий оказывается маловероятным.

Необходимо также упомянуть, что полученные экспериментально угловые зависимости g -фактора были впоследствии интерпретированы Шлоттманном [70]. Автор отмечает, что при более низких температурах ($T = 1.8$ К), в связи с близостью АФМ фазы, существенным оказывается влияние АФМ флуктуаций, учет которых в модели не производился. Таким образом ожидать соответствия теоретических предсказаний с экспериментом возможно лишь при относительно высоких температурах внутри АФК фазы. Также используя значение температуры Кондо $T_K \sim 3$ К, была получена оценка (формула (1)) перенормировки поля, приводящая к существенному сдвигу g -фактора $\Delta g \sim 0.4$. Учет этого смещения позволил получить удовлетворительную аппроксимацию экспериментальных данных модельной кривой с двумя свободными параметрами (угол упорядочения φ и сдвиг g -фактора Δg) (рисунок 29), что, по мнению автора, говорит о корректности построения модели. Тем не менее, величина смещения, необходимого для аппроксимации

угловых зависимостей положения линии, оказывается весьма существенной и даже превышает приведенные оценки (полученное из аппроксимации значение $\Delta g \sim 0.48$). Таким образом, вопрос наблюдаемого большого смещения линии, несомненно, требует более детального рассмотрения, а не качественных оценок и должен являться одним из центральных для дальнейшего развития модели.

4.3.2 Особенности угловой зависимости ширины линии электронного спинового резонанса в CeV_6

Известно, что в различных сильно коррелированных металлах основной вклад в ширину линии магнитного резонанса вносят спиновые флуктуации, поэтому можно рассмотреть уширение линии ЭСР в направлении $[100]$ в CeV_6 (рисунок 28,б) с точки зрения данного механизма [2, 15, 72, 125]. Спиновые флуктуации также оказывают существенное влияние на параметры магнитного рассеяния, и таким образом, сопоставление угловых зависимостей магнетосопротивления $\Delta\rho(B, \theta) = \rho(B, \theta) - \rho(B = 0)$ и ширины линии ЭСР $\Delta H(\theta)$ может выявить роль спиновых флуктуаций в ЭСР и возможный характер их анизотропии. В результате проведенного анализа, между этими параметрами была обнаружена корреляция, выражающаяся в скейлинговой зависимости $1 - \Delta\rho_n = a(1 - \Delta H_n)$, где $\Delta\rho_n$ и ΔH_n величины магнетосопротивления, соответствующего области наблюдения резонанса ($B \sim 2.8$ Тл), и ширины линии, нормированные на соответствующие значения этих параметров при $\theta = 0$, и a – численный коэффициент $a \sim 0.1$ (рисунок 30). Столь хорошее соответствие между $\Delta\rho(\theta)$ и $\Delta H(\theta)$ подтверждает ключевую роль спиновых флуктуаций для объяснения характера поведения ширины линии. Более того, можно заключить, что спиновые флуктуации оказываются существенно анизотропными и достигают максимальной величины в направлении $\mathbf{B} \parallel [100]$. Перенормировка g -фактора также может быть связана со спиновыми флуктуациями, так как с ними должны быть связаны изменения локального поля внутри образца CeV_6 , и, соответственно, наблюдаемые значения g -фактора. Тем не менее, существующие модели ЭСР в CeV_6 [72, 73, 125] не учитывают влияние спиновых флуктуаций, что может являться одной из причин обнаруженных расхождений с экспериментом.

Анизотропные спиновые флуктуации, следующие из наших экспериментов, свидетельствуют о возникновении у CeV_6 в АФК фазе электронного нематического эффекта. Согласно существующей теории [128, 129], анизотропные спиновые флуктуации в сильно коррелированных электронных системах эмулируют

палочковидные органические молекулы в жидких кристаллах, ориентационное упорядочение которых формирует различные нематические фазы. Для систем с сильно коррелированными электронами аналогом нематического перехода в жидких кристаллах является переход от изотропных спиновых флуктуаций к анизотропным. В случае CeB_6 теория [128, 129] предсказывает возникновение анизотропного спин-флуктуационного режима в АФК фазе, поскольку нематические фазы в жидких кристаллах также соответствуют порядку квадрупольного типа [129]. Однако, поскольку ЭСР в парамагнитной фазе CeB_6 не наблюдается, зарегистрировать изотропную резонансную линию и определить температуру перехода в фазу электронного нематика не представляется возможным.

Выполненное в [130] исследование роли спиновых флуктуаций и их влияния на транспортные свойства CeB_6 позволило получить ответы на эти вопросы. Изучение угловых зависимостей магнетосопротивления позволило обнаружить в АФК фазе гексаборида церия теоретически предсказанное и следующее из наших ЭСР экспериментов спонтанное нарушение пространственной симметрии рассеяния носителей заряда, и установить, что температура нематического перехода точно соответствует фазовой границе между АФК и парамагнитной фазой.

4.3.3 Аномальное поведение осциллирующей намагниченности.

Поведение осциллирующей намагниченности $M_0(T)$ существенно отличается от характера температурной зависимости статической намагниченности $M_{st}(T)$ в АФК фазе. Так, статическая намагниченность слабо зависит от направления и не обнаруживает особенностей при $T = T^*$, ярко выраженных в M_0 для направлений [100] и [111] (рисунок 25,в). Недавние исследования продемонстрировали сильную связь между параметрами порядка в АФ и АФК фазах в нулевом магнитном поле [65], что позволяет допустить существование АФ флуктуаций выше $T_{AF}(B)$ внутри АФК фазы. При достаточном времени жизни этих флуктуаций, их влияние на осциллирующую намагниченность может приводить к наблюдаемому в эксперименте немонотонному поведению. В то же время, с точки зрения статической намагниченности M_{st} этот вклад усреднится и не приведет к существенным изменениям магнитных свойств.

Необходимо подчеркнуть аномальное поведение осциллирующей намагниченности для направления [100]. Осциллирующая намагниченность для этого направления превышает статическую M_{st} в диапазоне температур $2.3 \text{ K} < T < 2.7 \text{ K}$. Интерпретация этого эффекта может быть проведена в рамках модели Абрахамса и Вульфле [125], в которой рассматривается магнитный резонанс

Кондо системах. Для обоих изученных предельных случаев, Кондо примеси и Кондо решетки, показано, что из-за сильного взаимодействия f -электронов с электронами проводимости, ЭСР оказывается коллективным многочастичным эффектом. Выражение для высокочастотной восприимчивости $\chi(\omega)$ для случая концентрированных Кондо систем в работе [125] получено с существенными упрощениями, которые реализуются в соединении YbRh_2Si_2 и оказываются неприменимыми для CeV_6 . Поэтому оценки, полученные ниже, сделаны в модели Кондо примеси. Высокочастотная восприимчивость в этом случае задается выражением:

$$\chi(\omega) = \chi_f(\omega, \omega_f, \gamma_f) + \chi_c(\omega, \omega_c, \gamma_c) + \chi_{cf}(\omega, \omega_f, \gamma_f, \omega_c, \gamma_c) \quad (28)$$

где перекрестный член χ_{cf} описывает корреляционные эффекты развивающиеся в дополнении ко вкладам в восприимчивость локализованных электронов χ_f и электронов проводимости χ_c . Параметры $\omega_f = g_f \mu_B B$, $\omega_c = g_c \mu_B B$ и γ_f , γ_c обозначают резонансные значения частот и невозмущенные ширины линии ЭСР для локализованных моментов и зонных электронов соответственно [125]. При $\omega = 0$ перекрестный член обращается в ноль $\chi_{cf} = 0$ и статическая намагниченность выражается линейной суммой восприимчивости локализованных электронов χ_f и вклада паулиевского типа χ_c . В том случае, когда выполняется $\omega_f > \gamma_f$ и $|\omega_f - \omega_c| \ll \gamma_c$, из выражений, полученных в работе [125], следует, что резонансное поглощение возникает на частоте $\omega = \omega_f$, и величина χ_f оказывается равной полной статической восприимчивости локализованных моментов системы, в то время как $\chi_c = 0$. При этом перекрестный член χ_{cf} не исчезает при $\omega = \omega_f$ и дает дополнительный вклад в интенсивность магнитного резонанса, который не регистрируется в измерениях статической намагниченности. В рамках этого приближения, применительно к нашим результатам можно получить простую оценку этого дополнительного вклада в осциллирующую намагниченность $\Delta M_0 \sim 2M_0 g_c \gamma_f / [g_f \gamma_c (1 + \chi_c(\omega = 0) / \chi_f(\omega = 0))]$. (29)

Учитывая, что индивидуальные температурные зависимости g -факторов g_f , g_c , релаксации γ_f , γ_c и вкладов в динамическую восприимчивость χ_c , χ_f остаются неизвестными, то и численные оценки ΔM_0 для случая CeV_6 оказываются невозможными. Тем не менее, можно заключить, что рост параметра γ_f (ширины линии ЭСР) должен неизменно приводить к росту осциллирующей намагниченности, что в свою очередь позволяет realizоваться условию $M_0 > M_{st}$. Более того, как можно видеть на рисунке, скоррелированный рост ширины линии ΔH и осциллирующей намагниченности M_0 наблюдаются как в температурных зависимостях в эксперименте для направления [100], так и в угловых зависимостях

указанных параметров. Однако стоит еще раз подчеркнуть, что приведенные оценки получены в рамках предельного случая Кондо примеси и могут рассматриваться только как отправная точка для описания многочастичных эффектов в CeV_6 . Для полного понимания наблюдаемого аномального поведения M_0 необходимо более детальное теоретическое рассмотрение предела концентрированной Кондо системы в этой модели.

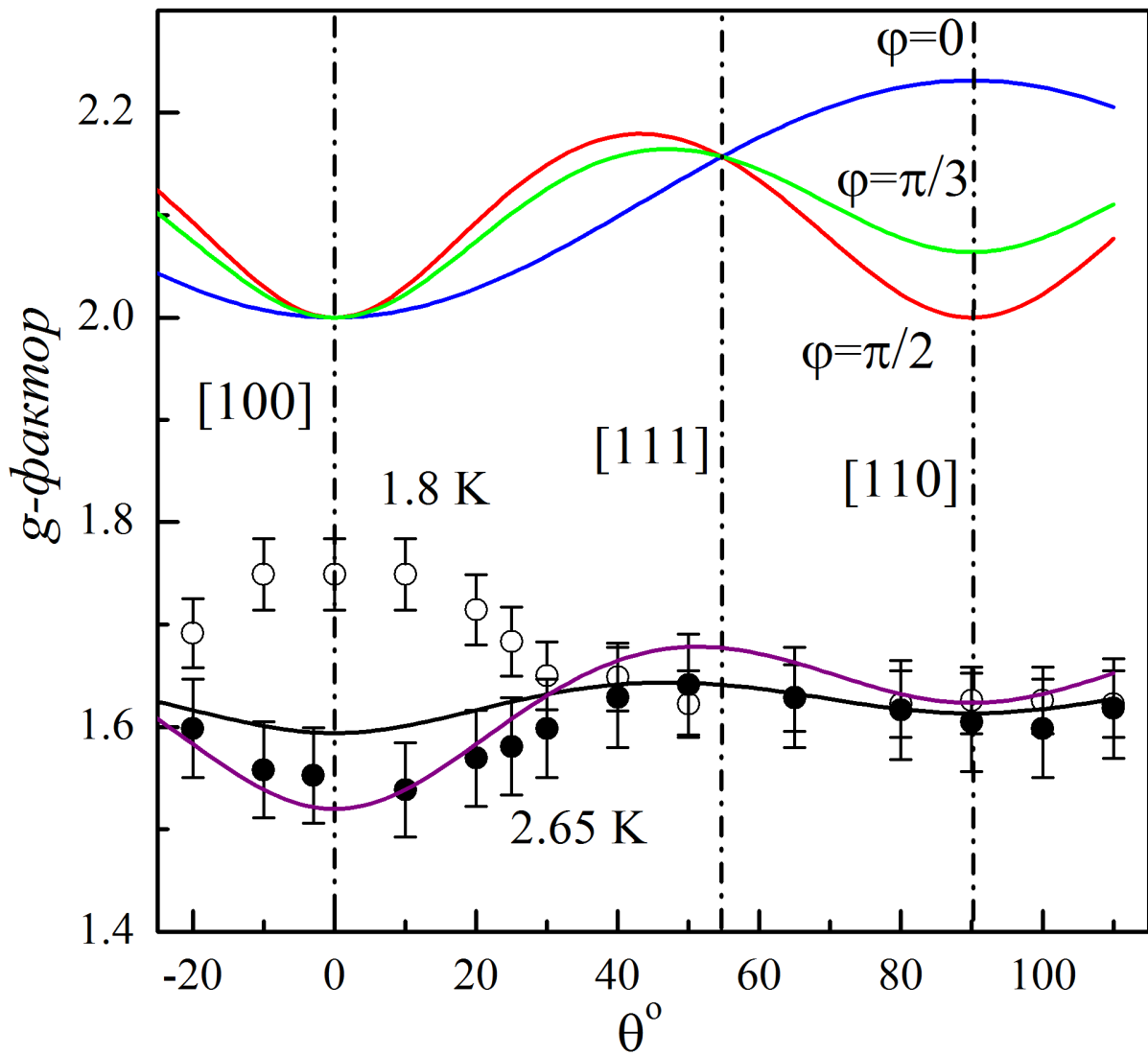


Рисунок 29. Угловые зависимости g -фактора линии ЭСР. Точки – экспериментальные данные для двух температур. Цветные кривые соответствуют теоретическим зависимостям для разных углов упорядочения подрешеток [7]. Сплошная черная линия – эмпирическая зависимость в соответствии с формулой (27). Фиолетовая линия – аппроксимация в рамках теоретической модели [70] (выражения (25) и (26)) с параметрами $\varphi = 0.18\pi$ и $\Delta g = 0.48$.

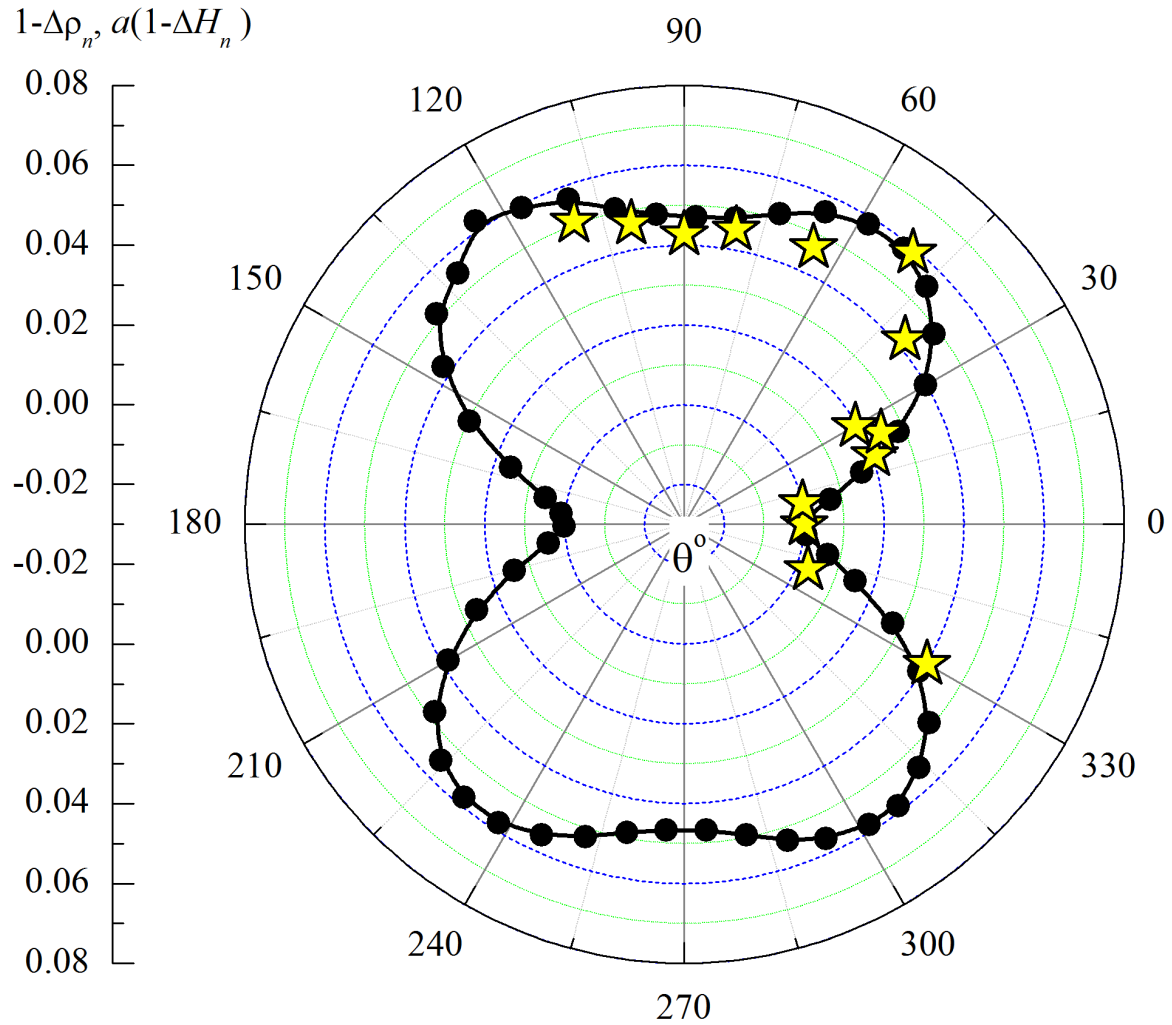


Рисунок 30. Сопоставление зависимостей $1-\Delta\rho_n$ (точки) и $a(1-\Delta H_n)$ (звёзды), где $\Delta\rho_n$ и ΔH_n величины магнетосопротивления в поле магнитного резонанса ($B \sim 2.8$ Тл) и ширины линии, нормированные на соответствующие значения этих параметров при $\theta = 0$, a – численный коэффициент $a \sim 0.1$

5. Электронный спиновый резонанс в системе с промежуточной валентностью SmB_6 .

5.1 Характеризация образцов и состояния поверхности.

Несмотря на то, что природа поверхностных состояний в SmB_6 до конца не изучена, многочисленные исследования свидетельствуют о том, что качество поверхности существенно влияет на характеристики материала получаемые в эксперименте. Таким образом, контроль состояния поверхности при исследовании гексаборида самария является необходимым условием для получения достоверных результатов. Чтобы установить роль поверхности в формировании сигнала ЭСР исследовались два различных состояния поверхности (110), которые далее мы будем называть S1 и S2. Состояние S1 было подготовлено путем механической шлифовки образца на алмазном порошке, при этом в процессе обработки средний размер зерна постепенно уменьшался от 7 до 1 мкм, что позволило получить зеркальную поверхность. После выполнения всех необходимых измерений, поверхность S1 была подвергнута химическому травлению в растворе азотной кислоты HNO_3 и дистиллированной воды в соотношении 1:10 (состояние S2). Поверхности S1 и S2 хорошо различимы визуально на фотографии с 4-х кратным увеличением (рисунок 31). Помимо стандартного контроля качества монокристаллов методами рентгеновской дифракции и электронно-зондового микроанализа (п. 2.5), для оценки концентрации магнитных центров были выполнены измерения намагниченности (п. 2.5), а характеризация поверхности и параметров носителей заряда проводилась путем измерения транспортных свойств (удельного сопротивления и эффекта Холла) методом Ван дер Пау (п. 2.4).

Одним из самых чувствительных и в то же время простых методов контроля качества поверхности SmB_6 является измерение температурных зависимостей удельного сопротивления и эффекта Холла. Так, чем меньше примесей и дефектов в кристалле и на его поверхности, тем больше оказывается остаточное сопротивление и отношение $\rho(2\text{ K})/\rho(300\text{ K})$. На рисунке 32 приведены температурные зависимости транспортных свойств для обоих состояний поверхности. Видно, что при изменении состояния поверхности от S1 к S2 остаточное сопротивление растет более чем в четыре раза. При этом различие между температурными зависимостями удельного сопротивления для этих состояний поверхности формируется при температурах $T < 6\text{ K}$. В то же время, кривые $\rho(T)$ демонстрируют типичное для

SmB₆ поведение, которое обычно интерпретируется в рамках модели параллельных сопротивлений

$$1/R(T) = 1/R_s + 1/R_b(T), \quad (30)$$

где $R(T)$ – полное сопротивление образца, а $R_s(T)$ и $R_b(T)$ отвечают поверхностному и объемному вкладу в сопротивление соответственно [131]. Стоит подчеркнуть, что эксперименты сделаны на одном и том же образце, и между измерениями воздействие оказывалось только на поверхность кристалла. Таким образом, рост остаточного сопротивления соответствует уменьшению *поверхностной* проводимости, и, вероятно, связан с изменением концентрации дефектов и (или) электронов на поверхности образца при травлении.

Измерения эффекта Холла также демонстрируют существенную разницу между состояниями S1 и S2 (рисунок 32). Несмотря на то, что в обоих случаях сохраняется отрицательный знак коэффициента Холла R_H , его абсолютное значение в случае S2 при $T \sim 2$ К оказывается почти на порядок больше чем для состояния S1. Аналогично эволюции удельного сопротивления при воздействии на поверхность, наибольшая разница между $R_H(T)$ для состояний S1 и S2 достигается в районе выхода на плато при $T < 6$ К. Тем не менее, разделение объемного и поверхностного вкладов в коэффициент Холла является весьма нетривиальной задачей и требует дополнительной информации о характере вкладов в холловское напряжение от поверхностного и объемного слоев и топологии токовых путей. Не углубляясь в этот вопрос, в рамках данной работы можно сделать лишь качественное заключение о том, что концентрация электронов в состоянии S2 меньше, чем в состоянии S1.



Рисунок 31. Фотографии двух состояний поверхности SmB_6 , полученные с четырехкратным увеличением. S1 соответствует шлифованной поверхности, S2 – восстановленной посредством травления в азотной кислоте.

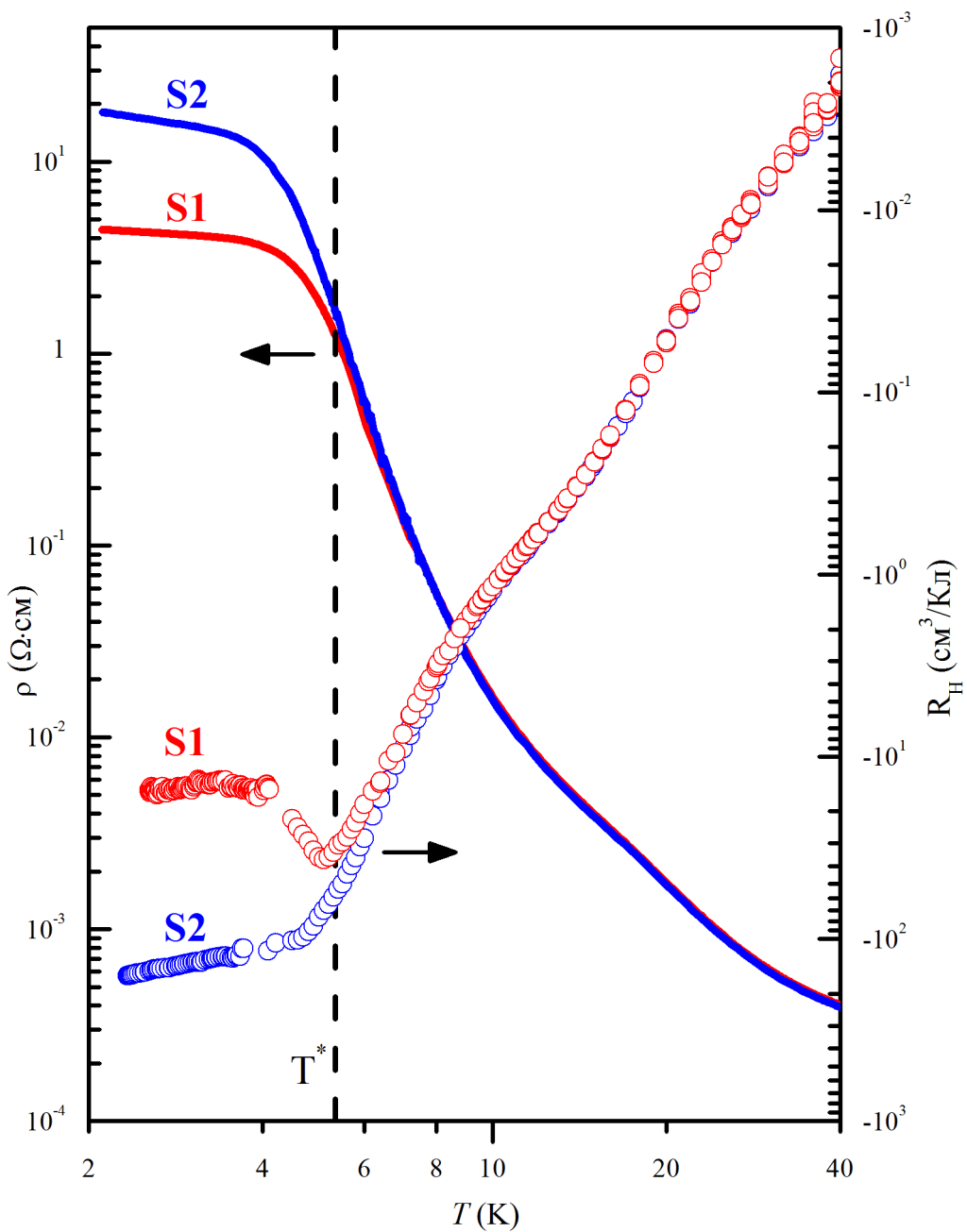


Рисунок 32. Транспортные характеристики образца для двух состояний поверхности гексаборида самария. Линии соответствуют зависимостям удельного сопротивления, открытые точки – значению коэффициента Холла.

5.2 Температурные зависимости спектров электронного спинового резонанса для разных состояний поверхности SmB_6 .

Измерения ЭСР в гексабориде самария были выполнены на частоте 60 ГГц при помощи ЭСР спектрометра, описанного в п. 2.1. Были получены температурные зависимости параметров резонансных линий для S1 и S2 состояний поверхности [110], а также температурные зависимости добротности Q нагруженного резонатора, характеризующей микроволновую проводимость образца ($Q \sim 1/\rho_{\text{DC}}$). Обсуждение полученных данных удобно начать со спектров ЭСР в случае поверхности S1 (рисунок 33). Сигнал наблюдается только при температурах $T < 6$ К и состоит из нескольких линий: дублета А, В, сателлитов A_1 , B_1 и дополнительной линии С. Амплитуды этих линий растут с понижением температуры, при этом их положение в пределах экспериментальной точности не изменяется. Интересно, что положения линий основного дублета $g_A = 1.926$ и $g_B = 1.92$ оказываются очень близки к сообщавшимся ранее в работе [105]. Стоит подчеркнуть, что в данном методе (в отличие от работы [105]) возбуждение спектра происходит в геометрии парамагнитного резонанса, в которой отсутствует осциллирующее электрическое поле, и наблюдаемый эффект связан только с высокочастотным магнитным полем, перпендикулярным статическому полю $\mathbf{B}$ (рисунок 12). Таким образом, по крайней мере, с точки зрения метода возбуждения, обнаруженные резонансные линии должны иметь парамагнитную, а не циклотронную природу.

Отличие спектров для разных состояний поверхности хорошо видно на рисунке 34. Характер линий А, В и A_1 , B_1 качественно почти не изменяется. Тем не менее, структура спектра изменяется, и в состоянии S2 возникает широкая линия D (рисунок 34). Обсуждение влияния подготовки поверхности на абсолютную интенсивность линий ЭСР, с какой-либо точностью, не представляется возможным ввиду зависимости сигнала от монтажа образца, а также разницы в сопротивлении образцов, определяющей глубину проникновения высокочастотного поля. Тем не менее, можно проанализировать отношение интенсивностей линий, наблюдаемых в одном эксперименте. Так, переход от состояния S1 к состоянию S2 приводит к двукратному подавлению интенсивности линии С по отношению к амплитуде дублета А-В (рисунок 34). Таким образом, структура спектра для разных состояний поверхности отличается и качественно, и количественно.

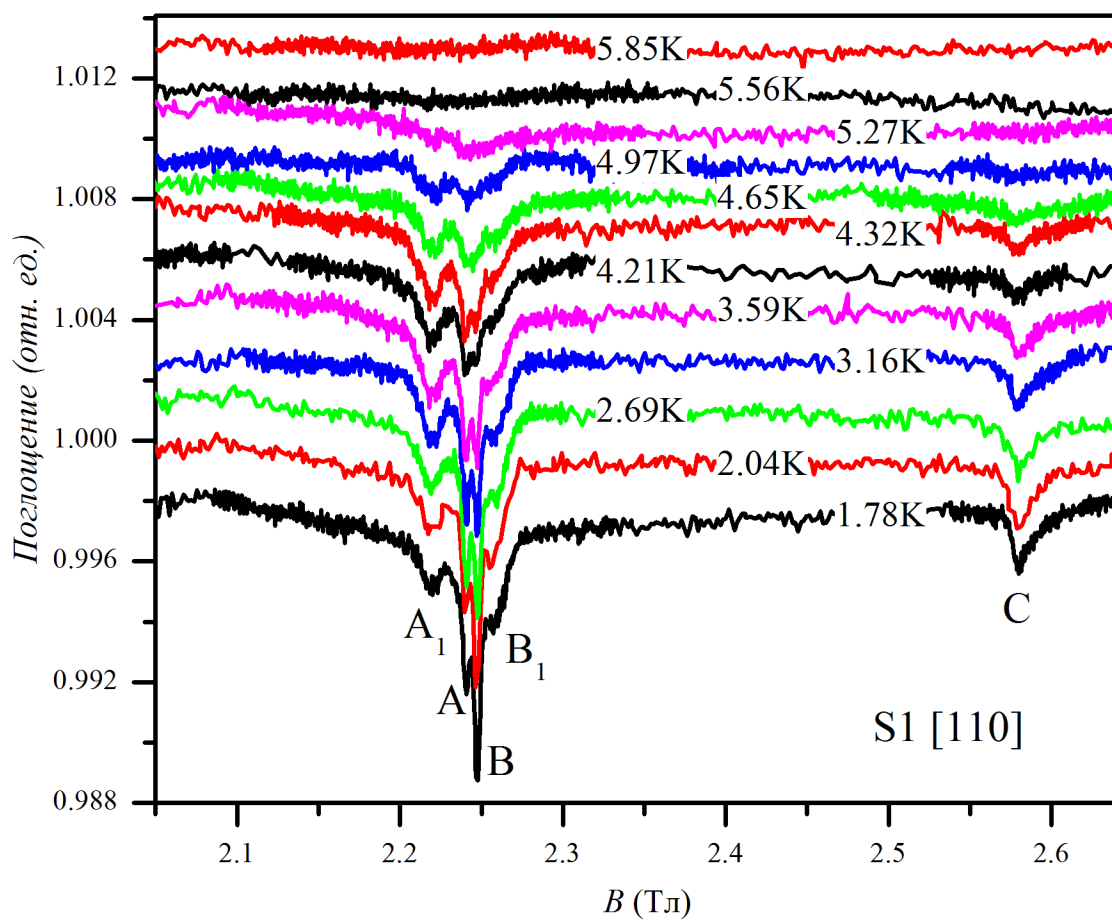


Рисунок 33. Температурная эволюция спектров ЭСР в геометрии внешнего поля перпендикулярного плоскости (110) гексаборида самария. Латинскими буквами обозначены различные особенности кривой поглощения.

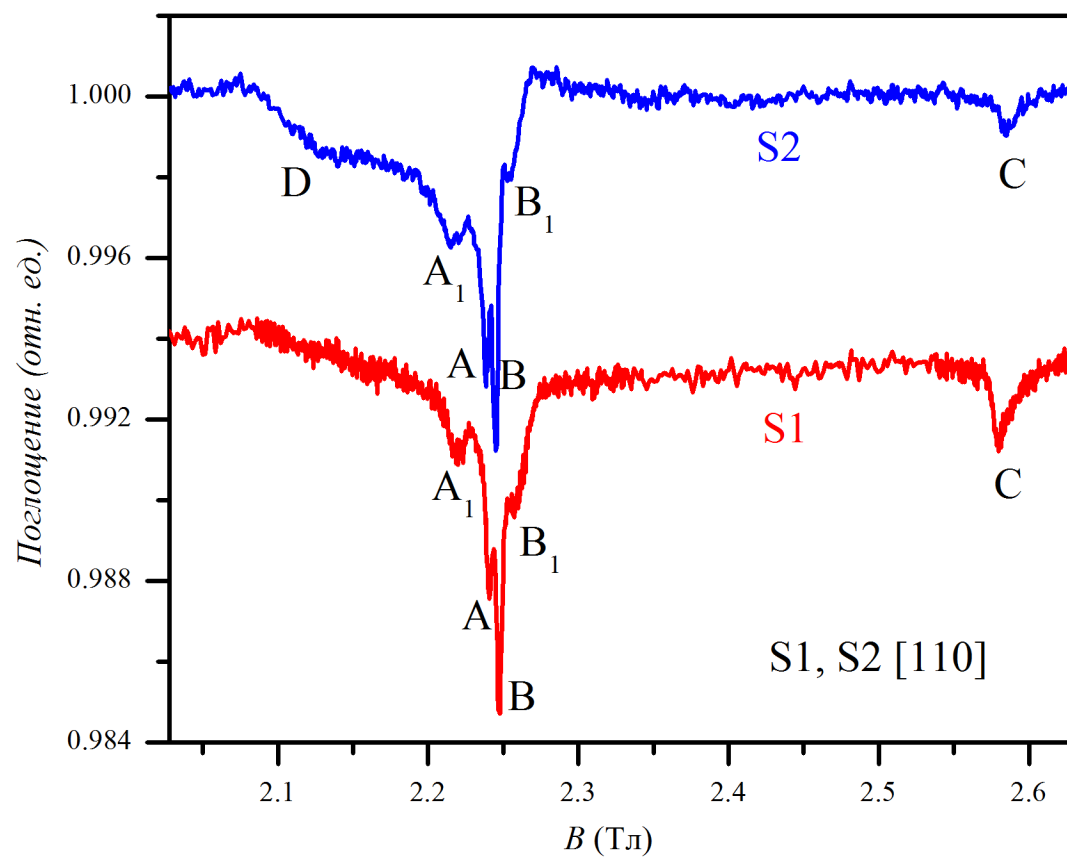


Рисунок 34. Сравнение спектров полученных для различных состояний поверхности, при температуре $T = 1.78$ К.

5.3 Обсуждение результатов.

5.3.1 Транспортные свойства и оценка глубины проникновения.

Использованная в данном эксперименте схема измерений позволяет оценить поведение микроволновой проводимости $\sigma_{\text{MW}}(T)$ из температурной зависимости добротности резонатора в нулевом магнитном поле (см. п. 2.3). В случае SmB_6 расчеты в рамках модели параллельных сопротивлений (формула 30) дают возможность разделить поверхностный и объемный вклад в проводимость, а так же оценить, какая часть микроволнового излучения поглощается в поверхностном слое P_s , а какая в объемном P_b . Сравнительный анализ этих данных дает потенциальную возможность проверки существования металлического слоя на поверхности образца.

Для получения оценок, в расчетах предполагается, что толщина поверхностного слоя a много меньше характерного размера образца $d \gg a$ с объемной проводимостью σ_b . Тогда поверхность представима в виде слоя бесконечно малой толщины с проводимостью σ_s . Существенным оказывается рассмотрение геометрии с конечным размером образца и учетом второй поверхности. Иначе, в случае полубесконечного образца ($d \rightarrow \infty$), прямой расчет отношения мощностей, поглощенных в поверхности и в объеме выражается простым соотношением $P_s/P_b = \sigma_s a / \sigma_b \delta_b$, где δ_b – глубина скин-слоя в объеме. Если объемную проводимость в предположении $\rho_b(T) \sim \exp(E_d/k_B T)$ легко получить из экспериментальных данных $\sigma_b(T) = 1/\rho_b(T)$, то оценить в какой-либо степени достоверно величину $a\sigma_s$ из ρ_s не представляется возможным (рисунок 35). В то же время, в модели параллельных сопротивлений величина поверхностной проводимости перенормируется по отношению к $1/\rho_s$ на фактор l_{eff}/a , где эффективная длина l_{eff} сопоставима с размерами образца и определяется методикой измерения исходной зависимости $\rho(T)$. Так, для стандартной четырехточечной схемы измерения на образце в форме параллелепипеда, эффективная длина будет выражаться как отношение площади и периметра поперечного сечения. В случае использовавшейся в данной работе для характеристики поверхности схемы Ван дер Пау (п. 2.4), l_{eff} оказывается примерно равным $L/4$, где L это расстояние между контактами на поверхности образца. В обоих случаях при этом конечный результат описывается соотношением $P_s/P_b = \rho_b l_{\text{eff}} / \rho_s \delta_b$, которое не зависит от толщины поверхностного слоя. Конечная толщина образца приводит к уменьшению поглощаемой мощности в объеме в $k_b = 1 - \exp(-2d/\delta_b)$ раз. В то же время, наличие

поглощения на второй стенке увеличивает P_s на фактор $k_s = 1 + \exp(-2d/\delta_b)$. В результате, можно записать:

$$\frac{P_s}{P_b} = \frac{l_{eff}}{\delta_b \tanh(d/\delta_b)} \quad (31)$$

Для оценок можно использовать выражение $\delta_b = c\sqrt{\rho_b/2\pi\omega}$, которое в области плато может быть записано в виде $\delta_b = \delta_0 \cdot f(T)$, где $\delta_0 = c\sqrt{\rho_s/2\pi\omega}$ и $f(T) = \exp[E_a(1/T - 1/T_0)/2k_b]$. Здесь температура T_0 это точка пересечения асимптотик $\rho_s = const$ и $\rho_b \sim \exp(E_a/k_B T)$ (рисунок 35). Так уравнение (31) содержит два безразмерных параметра l_{eff}/δ_0 и d/δ_0 и энергию активации E_a . В нашем эксперименте состоянию S1 соответствуют значения этих параметров $E_a \approx 5$ мэВ, $l_{eff}/\delta_0 = 2.18$ и $d/\delta_0 = 1.25$, что позволяет рассчитать зависимости $P_s(T)$, $P_b(T)$ и $P_s/P_b(T)$ изображенные на рисунке 35.

На рисунке 35 также видно, что равенство $P_s \approx P_b$ достигается при $T \sim 6$ К. При этом данная температура не совпадает с точкой, в которой находится равенство ρ_s и ρ_b ($T \sim 5$ К). При температуре $T \sim 5$ К, поверхностный вклад в поглощение уже в три раза превышает объемный, и при дальнейшем понижении поглощение в объеме образца экспоненциально спадает. Таким образом, расчеты в данной модели демонстрируют, что основное взаимодействие СВЧ излучения с образцом в области плато происходит в металлическом поверхностном слое. В этом случае, резонаторные измерения могут позволить выделить поверхностный вклад в проводимость.

Как уже упоминалось (п. 2.2), для металлов величина $1/\sigma_{MW}(T)$ хорошо коррелирует с удельным сопротивлением образца на постоянном токе. В случае гексаборида самария эта простая связь нарушается, тем не менее, сравнительный анализ поведения этих параметров позволяет сделать некоторые выводы. Из рисунка 36 хорошо видно, что в то время как $\rho(T)$ растет с понижением температуры ниже $T < 4$ К, $1/\sigma_{MW}(T)$ уменьшается для обоих исследованных состояний поверхности (S1 и S2). Как следует из полученных оценок, в этом температурном диапазоне существенно преобладает поверхностное поглощение микроволнового излучения, а влиянием объема можно пренебречь. Таким образом, расхождение в поведении $\rho(T)$ и $1/\sigma_{MW}(T)$ можно связать с существованием на поверхности металлического слоя, проводимость которого, в отличие от общепринятого предположения $R_s = const$, действительно растет с понижением температуры. Более того, зависимости $\rho(T)$ и $1/\sigma_{MW}(T)$ почти совпадают в области

температур $T > 6$ К, где преобладает объемная проводимость (рисунок 36). Стоит отметить, что уменьшение сопротивления поверхностного слоя с понижением температуры ранее не наблюдалось и не учитывалось при построении существующих моделей поверхности SmB_6 [131, 132]. В то же время, наблюдаемый в данной работе металлический характер поведения поверхностной проводимости, согласуется с предсказаниями модели ТКИ [26, 133] для поверхностного слоя гексаборида самария.

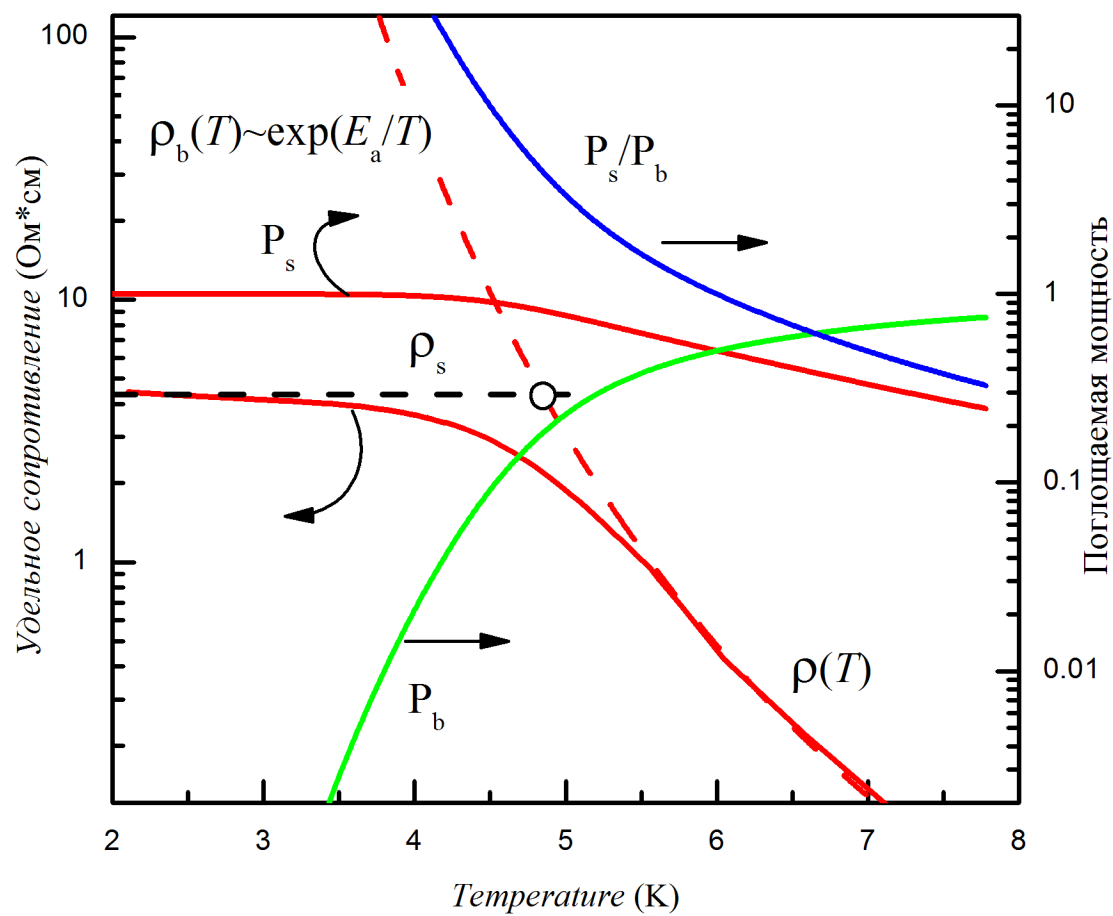


Рисунок 35. К оценке отношения мощностей излучения, поглощаемого в поверхностном и объемном слое (см. текст).

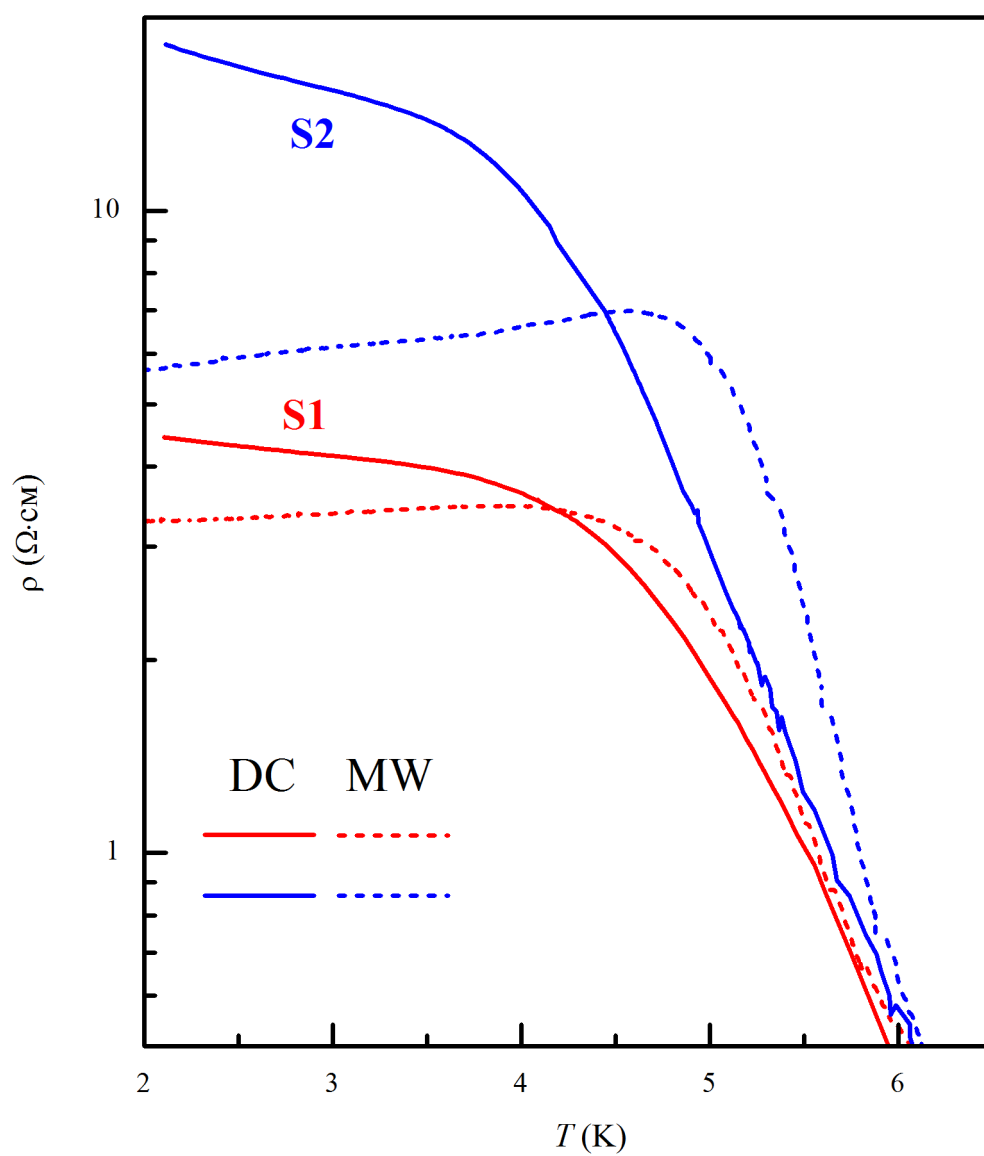


Рисунок 36. Сравнение температурных зависимостей удельного сопротивления на постоянном токе и обратной микроволновой проводимости для двух состояний поверхности.

5.3.2 Интегральная интенсивность сигнала электронного спинового резонанса.

Чтобы изучить эволюцию спектров ЭСР, был проведен анализ формы линии основного сигнала для состояния S1. На рисунке 37 можно видеть, что экспериментальная кривая хорошо описывается суммой четырех лоренцевых линий. В результате такого разложения были получены параметры g -фактора, интенсивности I и ширины ΔH линий A_1 , A , B , и B_1 основного парамагнитного сигнала. При этом ширина и положение линий в рамках экспериментальной точности слабо зависят от температуры, а наиболее информативным параметром оказывается температурная зависимость интегральной интенсивности.

Полученные значения интегральной интенсивности всех линий приведены на рисунке 38. Интересно, что выше температуры 5.5 К сигнал ЭСР не наблюдается. Более того, температурные зависимости каждой из линий могут быть описаны в рамках модели критического поведения:

$$I(T) \sim (T^* - T)^\alpha \quad (32)$$

с характерной температурой $T^* = 5.34 \pm 0.05$ К и показателем степени $\alpha = 0.38 \pm 0.03$. Модельные аппроксимации $I(T)$ на рисунке 38 для линий A_1 , A , B , B_1 приведены штриховыми линиями, а для суммарной интенсивности $A_1 + A + B + B_1$ – сплошной. Стоит отметить, что T^* хорошо коррелирует с температурами насыщения проводимости и холловского сопротивления (рисунок 32). Существенно отличается поведение $I(T)$ для линии С (звезды на рисунке 38): понижение температуры приводит к почти линейному росту интегральной интенсивности выходящему на насыщение при $T < 3$ К. В то же время, как было показано выше, эта мода оказывается более чувствительной к состоянию поверхности образца (рисунок 34).

Чтобы выяснить природу различных наблюдаемых линий магнитного резонанса в SmB_6 , рассмотрим перераспределение мощности поглощения СВЧ излучения при понижении температуры (рисунок 39). Поглощаемая в некоторой области образца мощность, как и интегральная интенсивность ЭСР, зависит от мощности доходящего до этой области излучения, поэтому полную интегральную интенсивность можно представить в виде взвешенной суммы $I(T) = P_b \cdot I_b(T) + P_s \cdot I_s(T)$, где $I_b(T)$ и $I_s(T)$ обозначают объемную и поверхностную интегральную интенсивность соответственно, а для поглощенной мощности P выполняется соотношение $P_s + P_b = 1$. Исходя из этого выражения для интегральной интенсивности, усиление сигнала ЭСР при низких температурах может либо в равной мере определяться объемным и поверхностным поглощением ($I(T) = I_b(T) = I_s(T)$), либо преимущественно происходить в поверхностном слое

образца ($I(T) \approx P_s(T)I_s(T)$). В первом случае, зависимость $I(T)$ воспроизводит реальное поглощение для соответствующей моды, а во втором реальная кривая $I_s(T)$ оказывается промодулирована зависимостью $P_s(T)$. В последнем случае величина $I_s(T)$ может быть рассчитана из экспериментальных данных по формуле $I(T)/P_s(T)$ что позволяет сравнить ее с исходной зависимостью $I(T)$. На рисунке 39 видно, что эти кривые почти не отличаются, и предположение о формировании отклика магнитного резонанса на поверхности образца слабо влияет на температурную зависимость интегральной интенсивности. Такое поведение является достаточно закономерным, учитывая, что основную роль в формировании отклика в микроволновом эксперименте играет поверхностный слой.

Другой важный вопрос состоит в рассмотрении возможности описания экспериментальной зависимости $I(T)$ основного парамагнитного сигнала с точки зрения, альтернативной критическому поведению. Предполагая, что сигнал ЭСР связан с дефектами парамагнитного типа, можно ожидать для интегральной интенсивности $I_s(T) \sim \chi(T)P_s(T)$, где $\chi(T)$ магнитная восприимчивость парамагнитных центров. Модельная аппроксимация в рамках закона Кюри $\chi(T) \sim 1/T$ (кривая 3 рисунок 39) существенно расходится с экспериментом. Более хорошего согласия можно добиться, если использовать для описания зависимость Кюри-Вейссовского типа $\chi(T) \sim 1/(T + \theta)$ где $\theta = 4.5$ К (кривая 4 рисунок 39). Тем не менее, в рамках этой модели остается неясным, почему спектр ЭСР отчетливо наблюдается при $T = 5$ К и полностью отсутствует при $T = 6$ К, хотя ожидаемые интенсивности сигнала при этих температурах должны быть вполне сравнимы. Стоит отметить, что в случае парамагнитных центров, одинаково распределенных по объему $I(T) \sim \chi(T)$, хорошего согласия с экспериментом также не наблюдается (кривые 3а и 4а на рисунке 39 соответствуют зависимостям $\chi(T) \sim 1/T$ и $\chi(T) \sim 1/(T + \theta)$ соответственно).

Проведенное рассмотрение свидетельствует о том, что критическая зависимость интегральной интенсивности связана с температурным поведением восприимчивости парамагнитных центров участвующих в ЭСР. Это может означать, что парамагнитные центры не существуют при температурах $T > T^*$, а появляются ниже T^* в связи с некоторым структурным или магнитным переходом. В ЭСР эксперименте переход наблюдается на металлической поверхности [110], тем не менее, результаты исследования не позволяют исключить, что этот же переход может реализовываться и в объеме SmB_6 . Обнаруженные парамагнитные центры оказываются устойчивы к различной обработке поверхности, и, с точки

зрения топологической природы поверхности SmB_6 , являются скорее собственными, чем внешними.

Таким образом, можно сформулировать гипотезу о природе магнитного резонанса в этом соединении: часть ионов самария может «замерзнуть» в состоянии Sm^{3+} , не участвуя в валентных флуктуациях и формируя внутренние локализованные магнитные моменты, наблюдаемые в ЭСР эксперименте. В соответствии с работой [134] основное состояние ионов Sm^{3+} с полным моментом $J = 5/2$ расщепляется в кубическом кристаллическом электрическом поле на дублет Γ_7 и нижележащий кваттет Γ_8 . Теоретическая модель для ЭСР в состоянии Γ_8 на ионах Ce^{3+} в соединении CeB_6 была разработана в работе [73]. CeB_6 является изоструктурным соединением для гексаборида самария, а ионы Ce^{3+} находятся в том же основном состоянии Γ_8 что и ионы Sm^{3+} в SmB_6 [134], что позволяет применить эту теоретическую модель и в случае SmB_6 . В условиях отсутствия квадрупольного упорядочения, характерного для CeB_6 , состоянию Γ_8 соответствуют четыре моды ЭСР [73]. В этом пункте теоретическая модель согласуется с результатами эксперимента, в котором наблюдается 4 линии с g -факторами $g(A_1) = 1.944 \pm 0.001$, $g(A) = 1.926 \pm 0.001$, $g(B) = 1.920 \pm 0.001$ и $g(B_1) = 1.911 \pm 0.001$ (рисунок 33, 37). Однако значения экспериментальных g -факторов оказываются значительно ниже рассчитанных из теории [7] величин. Следует отметить, что подобное редуцирование g -фактора реализуется и в CeB_6 [15]. Таким образом, выдвинутая гипотеза о собственной природе ЭСР активных ЛММ не противоречит полученным экспериментальным данным. В следующих параграфах высказанная гипотеза о природе ЛММ будет уточнена на основании теоретической модели разрушения кондовских синглетов («kondo breakdown») [93] и результатов исследования статических магнитных свойств.

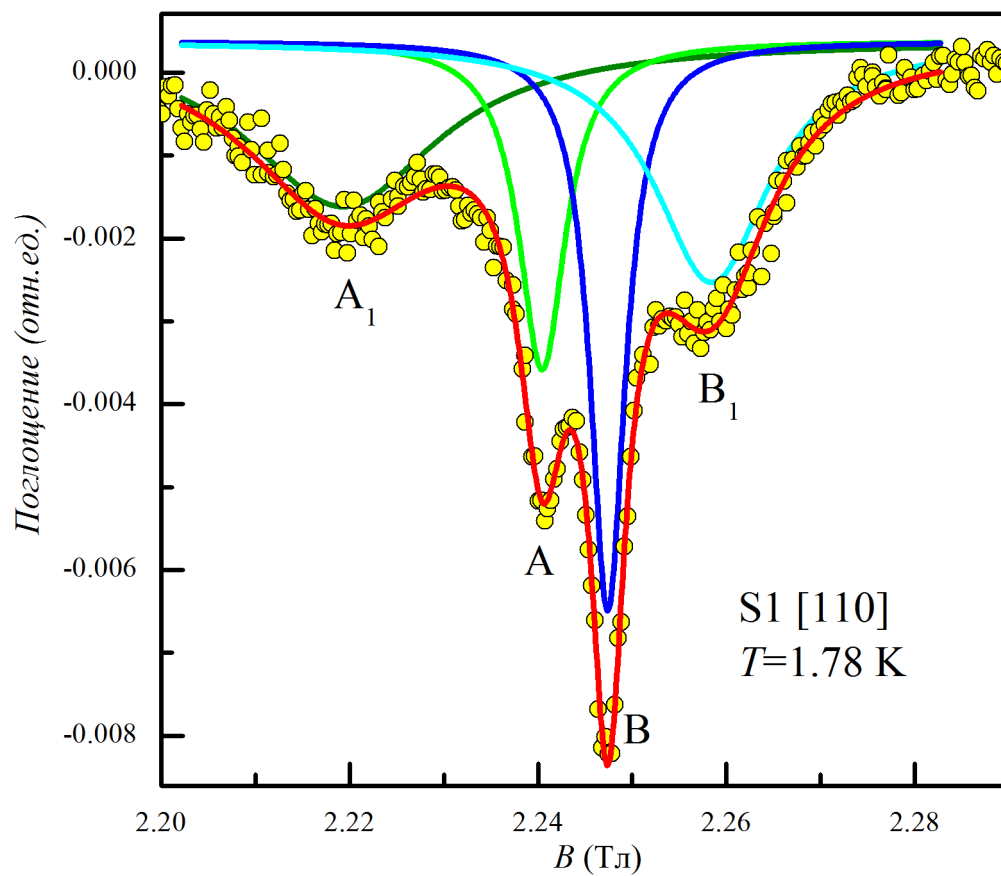


Рисунок 37. Пример аппроксимации спектра основного сигнала ЭСР в SmB₆ суммой четырех лоренцевых линий.

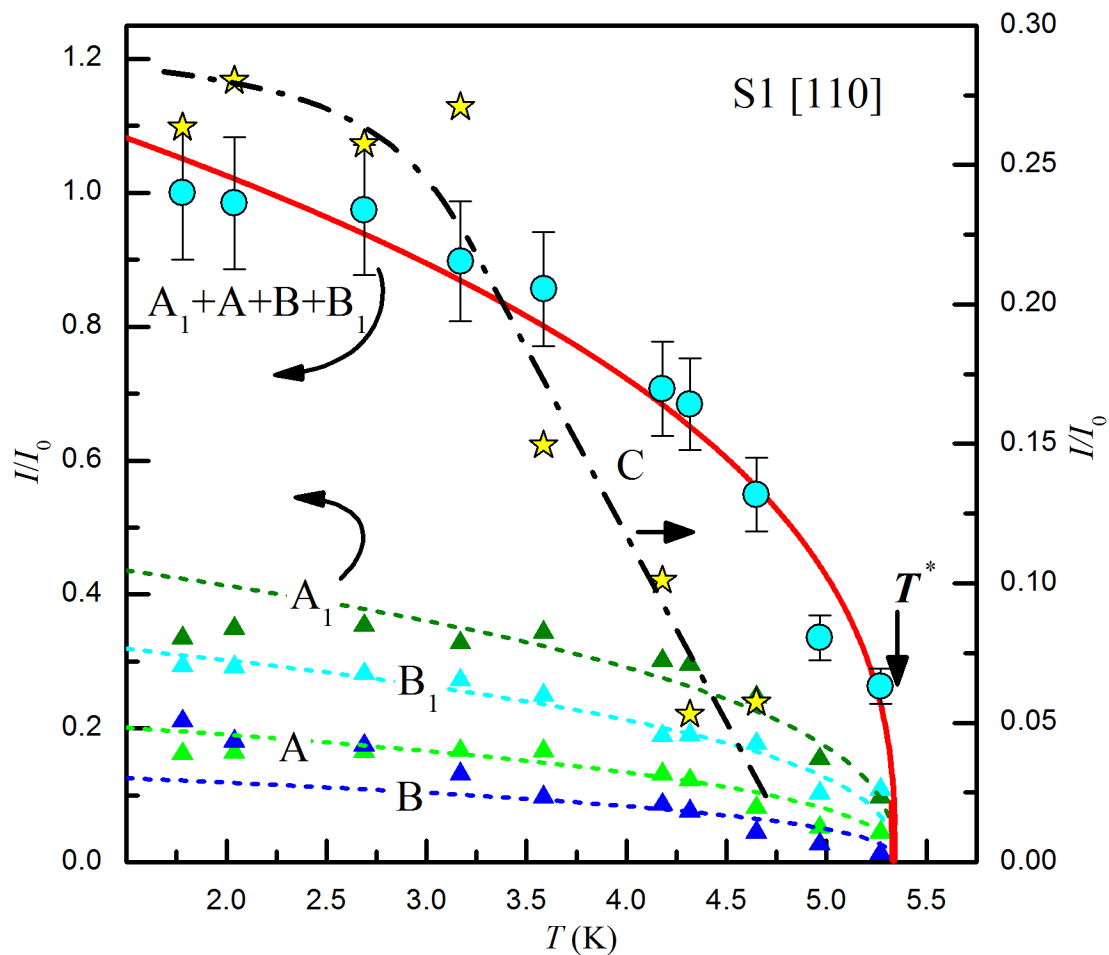


Рисунок 38. Интегральная интенсивность зарегистрированных линий поглощения. Круглые точки соответствуют суммарной интегральной интенсивности, звезды – интенсивности линии C в увеличенном масштабе. Сплошная и пунктирные линии получены аппроксимацией экспериментальных данных зависимостью соответствующей критическому поведению (формула (32)). Штрихпунктирная линия приведена для упрощения восприятия данных.

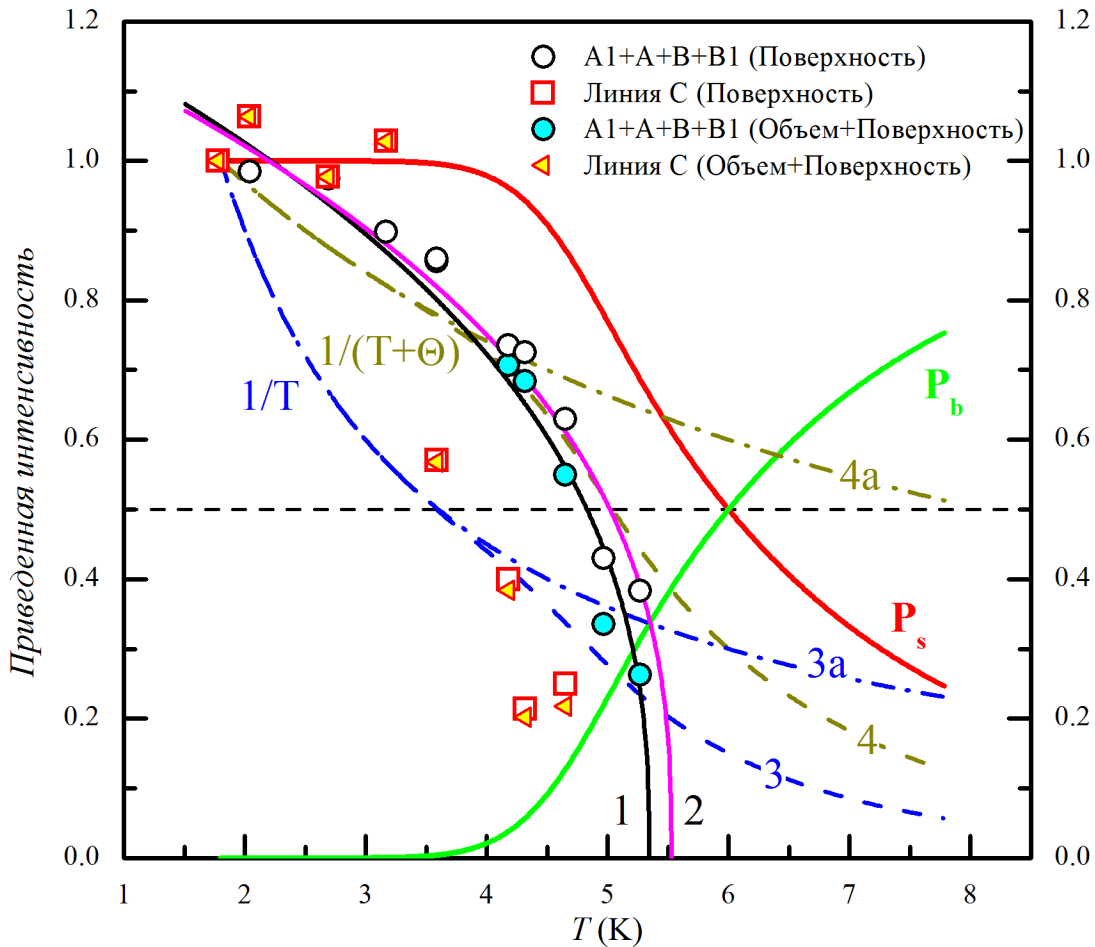


Рисунок 39. Зависимость интегральной интенсивности группы линий $A_1+A+B+B_1$ и линии С с предположением о поверхностном и объемно-поверхностном характере СВЧ проводимости (см. текст). Сравнение поведения интенсивности с зависимостями Кюри $I(T) \sim 1/T$ и Кюри-Вейссовского $I(T) \sim 1/(T+\theta)$ типа, ожидаемым в случае примесной природы сигнала.

5.3.4 Природа линий С и D в спектре электронного спинового резонанса.

Линии С и D оказываются более чувствительными к подготовке поверхности, и поэтому требуют отдельного рассмотрения (рисунок 34). Так, линия D с g -фактором $g \sim 2.02$ не наблюдается в состоянии поверхности S1 и является специфичной для состояния S2. Такое поведение может свидетельствовать о том, что линия D появляется в связи с формированием некоторых дефектов при химическом травлении образца. Линия С наблюдается в обоих состояниях поверхности, тем не менее, ее амплитуда в состоянии с меньшей концентрацией электронов (S2) оказывается меньше. Положительная корреляция интенсивности линии С с концентрацией носителей может говорить о том, что наблюдение ЭСР происходит на дефектах донорного типа.

В то же время, температурное поведение интенсивности линии С (рисунок 33) существенно отличается от интенсивности основного парамагнитного сигнала, и также не описывается в рамках закона Кюри-Вейсса. Как уже отмечалось, интегральная интенсивность этой моды насыщается в диапазоне $T < 3$ К, в котором $P_s = 1$. Таким образом, объемные состояния почти не дают вклада в эту особенность магнитного поглощения. Кроме того, на поверхности ТИ спиновая и орбитальная степени свободы являются сильно связанными, и теория магнитного резонанса в ТИ допускает возможность возбуждения циклотронного резонанса (ЦР) через парамагнитную подсистему и нельзя исключать, что линия С является модой циклотронного резонанса на топологически защищенной поверхности SmB_6 .

Положение линии С не смещается при изменении состояния поверхности и концентрации электронов, что противоречит предположению о безмассовом дираковском спектре носителей заряда на поверхности ТИ, так как в этом случае циклотронная масса должна была бы зависеть от энергии Ферми и степени легирования. Однако реальный спектр поверхности SmB_6 в интервале температур $T < T^*$ должен иметь энергетическую щель вследствие присутствия внутренних парамагнитных дефектов. Тогда, если энергия Ферми E_F будет близка к размеру щели Δ , циклотронная масса будет даваться выражением $m_c(E) = E_F / v_F^2 \sim \Delta / v_F^2$ и может слабо зависеть от концентрации носителей заряда. Экспериментальное положение линии С ($B_{res} = 2.58$ Тл, рисунок 34) соответствует циклотронной массе $m_c = 1.2m_0$, где m_0 масса свободного электрона. Точное определение параметра v_F для SmB_6 оказывается затруднено [135], что не позволяет достоверно оценить ширину щели Δ и сравнить ее с характерной температурой T^* . Тем не менее, если взять энергию Ферми для поверхности [110] SmB_6 из литературы $E_F \sim 0.46$ мэВ

[136] и предположить, что $\Delta \sim E_F$, то наблюдаемая эффективная масса $m = 1.2m_0$ должна соответствовать значению скорости Ферми $v_F \sim 2.6 \cdot 10^3$ м/с, которое находится в интервале значений $68 < v_F < 6 \cdot 10^5$ м/с известных из литературы [136]. К тому же величина $E_F/k_B \sim \Delta/k_B \sim 5.3$ К оказывается вполне сравнимой с T^* .

5.3.5 Разрушение Кондо экранировки

Другая интересная возможность для интерпретации полученных результатов связана со сценарием разрушения кондовских синглетных состояний [93], выдвинутым в качестве гипотезы для объяснения «легких» квазичастиц в SmB_6 . Состояния с характерными скоростями ферми v_F в диапазоне $4.5\text{--}7.6 \cdot 10^3$ м/с [137, 138] были зарегистрированы в экспериментах по наблюдению квантовых осцилляции и методами ARPES, в то время как существующие теории предсказывали тяжелые состояния с большими на порядок скоростями ферми в диапазоне $3.3\text{--}4.6 \cdot 10^4$ м/с [26, 133].

В основе физической картины разрушения кондовских синглетных состояний лежит наблюдение, что редуцирование координационного числа для ионов Sm^{3+} на поверхности SmB_6 способно существенно уменьшить температуру Кондо $T_{Ks} \sim T_K/10$. Таким образом, экранировка локализованных магнитных моментов на поверхности либо проявляется лишь при сверхнизких температурах, либо полностью подавляется из-за возникновения магнитного порядка. Последовавшее более детальное изучение квантовых осцилляций магнетосопротивления в гексабориде самария [139], выявило низкотемпературные отклонения от формулы Лифшица-Косевича, которые можно объяснить в рамках сценария «kondo breakdown». Авторы [93] отмечают, что если экранировка ЛММ подавляется не полностью, то при сверхнизких температурах в слабых полях должны формироваться тяжелые низкочастотные моды, попыток обнаружить которые пока не предпринималось.

Из гипотезы разрушения кондовских синглетных состояний вытекает целый ряд следствий, удивительным образом коррелирующих с наблюдениями, сделанными в данной работе. В этом случае на поверхности освобождаются некомпенсированные моменты ($4f^5$, $3+$), которые увеличивают среднее значение валентности на поверхности, что подтверждается в экспериментах по рентгеновской спектроскопии [80]. Данное наблюдение согласуется с предположением о формировании сигнала ЭСР ионами Sm^{3+} и естественным образом объясняет природу магнитных моментов, участвующих в ЭСР. Кроме того,

существует ряд дополнительных экспериментальных свидетельств [81, 95] о том, что валентность не является однородной по всему объему образца, и ее значение существенно увеличивается при приближении к поверхности (рисунок 40), что, в свою очередь, может быть интерпретировано как рост среднего числа ионов Sm^{3+} . Более того, как было показано в работе [110], при значениях валентности ниже $\nu < 2.56$ SmB_6 не удовлетворяет условиям, необходимым для формирования топологически защищенной поверхности. Таким образом, реализация топологических состояний в диапазоне температур $T < 5$ К, где средняя валентность ионов самария $\nu \sim 2.52$, [79] возможна только за счет увеличения валентности в приповерхностном слое. Расчеты в соответствии с работой [81] позволяют оценить значение валентности на поверхности $\nu \sim 2.66$ (рисунок 40), а значит, с этой точки зрения SmB_6 , действительно удовлетворяет критерию ТКИ.

С другой стороны, в рамках этого сценария оказывается возможным объяснить не только формирование магнитного порядка на поверхности SmB_6 , но и устойчивость топологических состояний к возникновению поверхностного магнетизма [93]. Таким образом, критическое поведение интегральной интенсивности основного сигнала ЭСР может являться первым прямым подтверждением формирования магнитного порядка на поверхности гексаборида самария в рамках сценария «kondo breakdown».

Еще одно важное следствие данной теории заключается в том, что концентрация носителей заряда на поверхности существенно возрастает, в результате чего Дираковская точка спектра поверхностных состояний смещается из запрещенной в валентную зону. Именно по этой причине поверхностные состояния становятся устойчивыми к поверхностному магнетизму. Более того, по этой же причине спектр топологических состояний становится существенно нелинейным с доминирующим квадратичным по $\mathbf{q}$ членом, определяющим межузловые перескоки. Этому квадратичному члену соответствует на порядок меньшая эффективная масса, чем было предсказано ранее, что позволяет объяснить наблюдение легких состояний в экспериментах по квантовым осцилляциям и ARPES. В предположении циклотронной природы линии С, этот результат способен также объяснить и весьма низкие значения наблюдаемой эффективной массы.

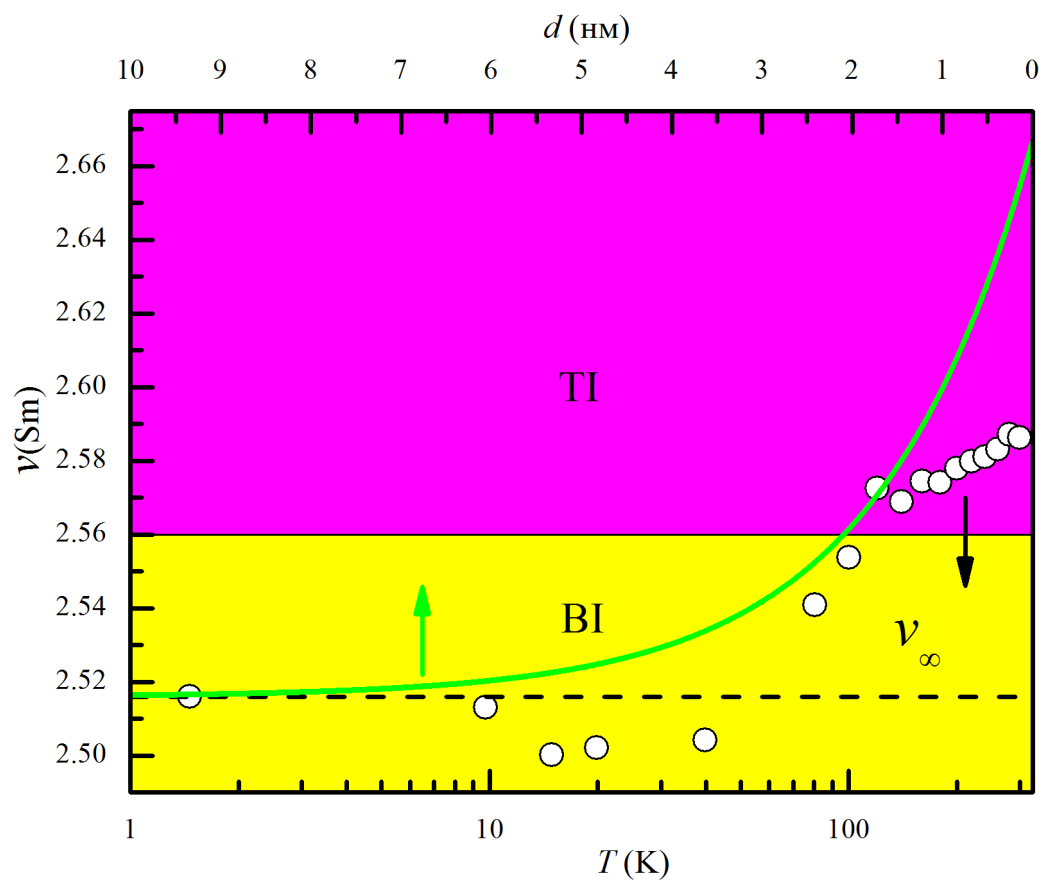


Рисунок 40. Экспериментальная температурная зависимость валентности [79] (точки) и теоретическая зависимость валентности ионов от расстояния до поверхности при низких температурах [81] (сплошная линия). Значение $\nu = 2.56$ разделяет области, в которых возможно и не возможно формирование топологически защищенных состояний [110].

5.4 Статическая намагниченность.

Для оценки концентрации и определения характеристик парамагнитных центров, а также для уточнения природы обнаруженных в ЭСР эксперименте магнитных моментов, для образца с состоянием поверхности S1 были проведены измерения статической намагниченности на установке Quantum Design (п. 2.5) в области температур $T < 10$ К и полей $B < 5$ Тл. Исследованная зависимость $M(B, T) \approx \chi_1 \cdot B$ практически линейна по магнитному полю, причем восприимчивость χ_1 слабо зависит от температуры (вставка на рисунке 41). В рамках модели разрушения кондовских синглетов [93] такое поведение обусловлено парамагнетизмом Паули зонных электронов на поверхности образца, на фоне которой парамагнитный вклад локализованных моментов $M_p(B, T)$ в нелегированных образцах является малой добавкой. При этом для корректной интерпретации данных, необходимо решить задачу разделения вкладов в намагниченность. Известные из литературы работы по изучению магнитных свойств SmB_6 в большинстве случаев ограничиваются анализом *температурной зависимости магнитной восприимчивости* в слабом магнитном поле [77, 140]. В такой ситуации выделение парамагнитного вклада требует дополнительных предположений, которые не всегда могут быть доказаны. Альтернативный и более адекватный поставленной задаче, на наш взгляд, подход, заключается в исследовании *зависимостей намагниченности от магнитного поля* $M(B, T)$ и анализе нелинейного вклада, обусловленного локализованными моментами [141].

5.4.1 Разделение линейного и нелинейного вкладов в намагниченность.

Чтобы разделить вклады в полевые зависимости намагниченности $M(B, T)$, необходимо сначала задаться некоторым видом этих вкладов. В рамках сделанных предположений, для этих целей можно выбрать следующую аппроксимацию

$$M(B, T) = \chi_1 \cdot B + M_{LMM}(B, T), \quad (33)$$

где нелинейная часть обусловлена локализованными магнитными моментами и может быть представлена в виде:

$$M_{LMM}(B, T) = M_s \varphi(\mu^* B / k_B \theta(T)) = M_s \varphi(B / B_0(T)). \quad (34)$$

Здесь функция $\varphi(x)$ описывает выход полевой зависимости на насыщение и удовлетворяет соотношениям $\varphi(x \rightarrow 0) = \alpha x$, $\varphi(x \rightarrow \infty) = 1$ и $d\varphi/dx > 0$. В формуле (34) M_s – момент насыщения для подсистемы ЛММ, $B_0(T) = k_B \theta(T) / \mu^*$, а $\theta(T)$ обозначает некоторую эффективную температуру, μ^* – эффективный магнитный момент.

Однако, стоит заметить, что существует проблема с определением функции $\varphi(x)$, поскольку в рамках существующих теоретических моделей не только не известен ее точный вид, но зачастую отсутствует даже корректный подход к ее вычислению [142]. В экспериментальной практике в качестве $\varphi(x)$ обычно выбирают функцию Бриллюэна $B_J(x)$, в предположении некоторого квантового числа J . Таким образом, в описание процесса намагничивания изначально закладывается приближение изолированного магнитного иона, в котором функция $\theta(T)$ должна совпадать с абсолютной температурой $\theta(T)=T$. Однако для описания экспериментальных данных приближение $\theta(T)=T$ часто оказывается недостаточным, и лучшая аппроксимация достигается в случае $\theta(T)=T-T_0$, где T_0 – эмпирически определенная парамагнитная температура [94, 142]. В этом случае выражение (34), как правило, понимается как эмпирическая формула, соответствующая закону Кюри-Вейсса в слабом магнитном поле и передающая тенденцию к насыщению намагниченности при $B \rightarrow \infty$. Тем не менее, возможны ситуации, когда такая формула с $\theta(T)=T-T_0$ может оказаться точной, например, в случае описания намагничивания в системе спиновых поляронов [142].

Следующим шагом для выделения нелинейной части является анализ производных полевых зависимостей намагниченности $\partial M(B, T)/\partial B$ при фиксированных температурах. Так как $d\varphi/dB(B \rightarrow 0) = \text{const} > 0$ и $d\varphi/dB(B \rightarrow \infty) = 0$, кривые $\partial M(B, T = \text{const})/\partial B$ приобретают характерный для присутствия парамагнитного вклада колоколообразный вид (рисунок 41). Исходя из предположения $\varphi(x) = B_J(x)$ и учитывая формулы (33) и (34), аппроксимацию полученных производных $\partial M(B, T)/\partial B$, можно выполнить по формуле

$$\partial M / \partial B = (M_s / B_0) \cdot \left(\left[1/2J \sinh(B/2J \cdot B_0) \right]^2 - \left[(1 + 1/2J) / \sinh((1 + 1/2J)B/B_0) \right]^2 \right) + \chi_1, \quad (35)$$

в которой параметры M_s , B_0 и χ_1 являются подгоночными. Описанная процедура позволяет установить, что практически совпадающая наилучшая аппроксимация экспериментальных данных может быть получена при любых значениях J из набора $J = 5/2$, $J = 3/2$ и $J = 1/2$ (рисунок 41). Здесь $J = 5/2$ соответствует случаю изолированного магнитного иона Sm^{3+} , квантовое число $J = 3/2$ реализуется для основного состояния Γ_8 иона Sm^{3+} в матрице SmB_6 [134], и случай $J = 1/2$ соответствует некоторому примесному парамагнитному центру. При этом величина χ_1 в пределах погрешности при $T < 10$ К почти не зависит от выбора J и температуры (пунктир на рисунке 41). В результате, задача описания экспериментальных данных сводится к двухпараметрической аппроксимации с помощью формулы (35), позволяющей получить параметры M_s и B_0 . В

рассматриваемой модели магнитная восприимчивость локализованных моментов в нулевом магнитном поле, задающая амплитуду максимума производной $\partial M/\partial B$, имеет вид

$$\chi_0(T) = \partial M_p(B=0, T) / \partial B = M_s(J+1) / 3J \cdot B_0 \quad (36)$$

Анализ экспериментальных данных показал, что для любой фиксированной температуры подгонка дает совпадающие и не зависящие от J в пределах ошибки значения намагниченности насыщения. Кроме того, для любого J из указанного набора температурные зависимости $B_0(T)$ остаются подобными. Поэтому далее на рисунках будут приведены результаты только для случая $J = 1/2$, когда $\phi(x) = th(x)$, $d\phi/dx = 1/ch^2(x)$ и $\chi_0(T) = M_s/B_0$.

Температурная зависимость $\chi_0(T)$ демонстрирует типичное для магнитной восприимчивости парамагнетика поведение и монотонно возрастает при понижении температуры не имея каких-либо резких особенностей (рисунок 42,а). Для перестроенной в координатах $\chi_0(T)^{-1} = f(T)$ кривой характерно отклонение от закона Кюри-Вейсса, которое можно связать или с влиянием антиферромагнитных корреляций или с образованием спиновой щели [140]. Кроме того, основываясь исключительно на анализе магнитной восприимчивости, естественно считать, что локализованные моменты существуют во всем исследованном интервале температур в противоречии результатам ЭСР-эксперимента, описанным в п. 5.3.

Однако в действительности ситуация может являться более сложной. Рассмотрим влияние температуры на намагниченность насыщения M_s и на параметр B_0 , задающий аргумент функции $\phi(x)$ (рисунок 42,б). Прежде всего необходимо заметить, что намагниченность насыщения в SmB_6 увеличивается в 2.6 раза при уменьшении температуры от 10 К до 2.5 К (рисунок 42,б). При этом низкотемпературный рост M_s происходит и в области $T < T^*$, где g -фактор и эффективный магнитный момент μ^* не зависят от температуры (см. п. 5.3). Для парамагнитных примесей с концентрацией N намагниченность насыщения равна $M_s = N \cdot \mu^*$ и, следовательно, при $T < T^*$ должно выполняться условие $M_s(T) = \text{const}$, в то время как в интервале $2.5 \text{ К} < T < T^*$ величина M_s изменяется в 1.4 раза (рисунок 42,б). Этот результат не позволяет связать нелинейную часть намагниченности с присутствием какой-либо парамагнитной примеси в исследованных образцах. Согласно экспериментальным данным (рисунок 42) концентрация парамагнитных центров в этом случае должна зависеть от температуры, что исключает интерпретацию поведения намагниченности,

основанную на предположении о неустранимом и неконтролируемом загрязнении номинально чистых образцов [141].

Согласно данным ЭСР, локализованные магнитные моменты отсутствуют при $T > T^*$. В то же время нелинейный насыщающийся вклад в статическую намагниченность присутствует и в данном интервале температур (рисунки 41, 42). Для выяснения причины такого несоответствия между статическими и динамическими свойствами полезно рассмотреть температурное поведение параметра B_0 . Из рисунка 42,б видно, что кривая $B_0(T)$ имеет два участка. На участке I ($T < 5$ К) величина $B_0(T)$ зависит от температуры практически линейно $B_0(T) \sim \theta(T) = T - T_0$ в соответствии с ожидаемым для локализованных моментов поведением (формула (34)). Однако, на участке II ($T > 7$ К) параметр B_0 перестает зависеть от температуры $B_0(T) = \text{const}$. Интересно, что область плавного перехода между участками I и II хорошо согласуется с характерной температурой T^* , характеризующей критическое поведение интегральной интенсивности ЭСР (пунктир на рисунке 42,б). Более того, при $T \approx T^*$ на кривой $M_s(T)$ наблюдается излом соответствующий изменению наклона $\partial M_s / \partial T$ на $\sim 20\%$ (рисунок 42,б).

Таким образом, в низкотемпературной области для парамагнитных центров, g -фактор которых не зависит от температуры, аргумент функции $\phi(x)$ напротив, обязательно будет иметь температурную зависимость, обусловленную общей структурой статистической суммы по зеемановским уровням магнитного центра. В этом случае, отсутствие зависимости коэффициента B_0 от температуры на участке II, свидетельствует о том, что в данной области модель локализованных магнитных моментов неприменима и магнитные свойства SmB_6 в диапазоне $T > T^*$ имеют иную природу. При этом температурная эволюция формы кривой $\partial M / \partial B$ в диапазоне $T > T^*$ определяется исключительно параметром $M_s(T)$, а в интервале $T < T^*$ как параметром $M_s(T)$, так и параметром $B_0(T)$.

Наблюдаемый кроссовер между зависимостями $B_0(T) \sim T - T_0$ и $B_0(T) = \text{const}$ в совокупности с результатами ЭСР эксперимента допускают интерпретацию в рамках модели магнитных свойств топологического Кондо-изолятора [93]. В области температур $T > T^*$ магнитные свойства SmB_6 определяются парамагнетизмом Паули электронов на поверхности образца, а возможный вклад от ЛММ или мал, или полностью отсутствует. В этом случае магнитная восприимчивость $\partial M / \partial B = \rho \cdot \mu_B^2$ определяется плотностью поверхностных электронных состояний на уровне Ферми ρ , а температурная и полевая зависимости намагниченности могут возникать в результате перенормировки $\rho = \rho_0 + \Delta \rho(B, T)$

[143]. Как следует из результатов ЭСР эксперимента, при температурах $T < T^*$ помимо паулиевского вклада необходимо учитывать вклад от локализованных магнитных моментов (формула (33)), которые могут находиться как на поверхности, так и в объеме образца. Таким образом, в общем случае намагниченность SmB_6 содержит два вклада: вклад ЛММ M_{LMM} и паулиевский вклад $M_{Pauli} = \chi_1(B, T) \cdot B$. Тогда

$$M_s(T) = M_{sLMM}(T) + M_{sPauli}(T), \quad (37)$$

при этом если в интервале $T > T^*$ выполняется $M_s(T) = M_{sPauli}(T)$ и $M_{sLMM}(T) = 0$, то в диапазоне $T < T^*$ оба члена в формуле (37) отличны от нуля, что естественным образом объясняет изменение наклона кривой $M_s(T)$ при $T \sim T^*$ (рисунок 42,б).

Таким образом задача разделения магнитных вкладов требует знания о поведении нелинейной паулиевской намагниченности в области $T < T^*$, однако соответствующая теория в настоящее время отсутствует, и какие-либо аналитические выражения для $M_{Pauli}(B, T)$ неизвестны. Поэтому экспериментальные данные $M(B, T)$ SmB_6 позволяют произвести лишь приближенную оценку параметров локализованных магнитных моментов, выполненную в следующем параграфе.

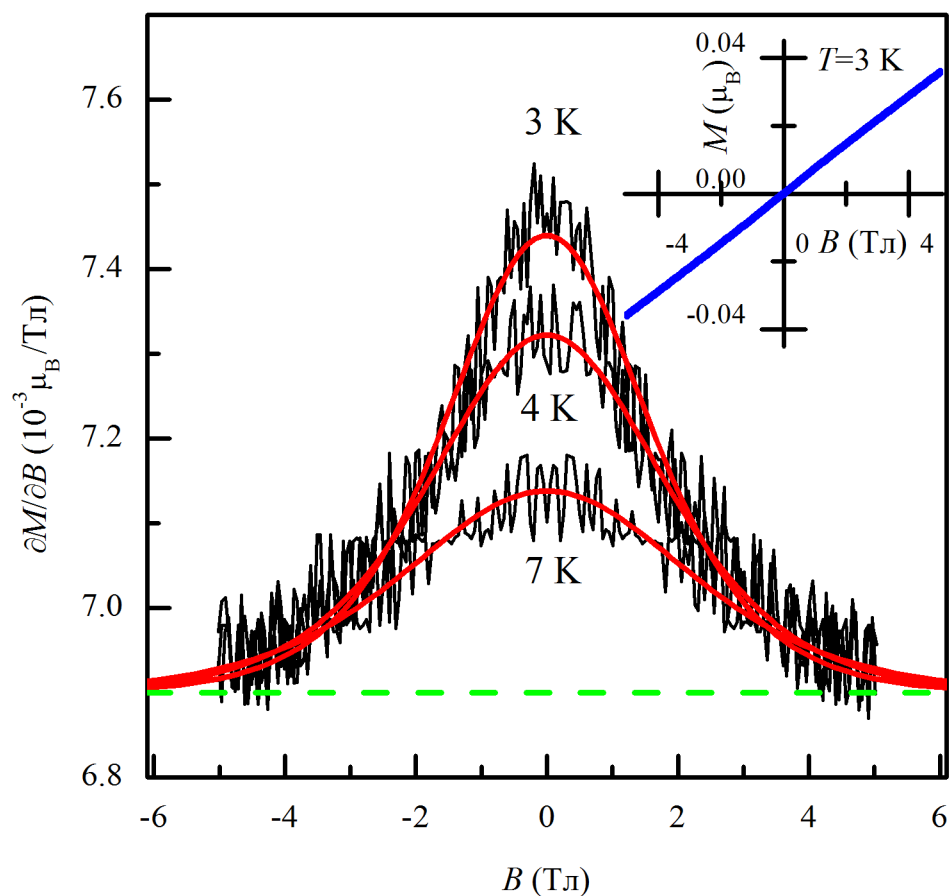


Рисунок 41. Зависимость намагниченности от магнитного поля $M(B)$ в гескабориде самария (вставка) и её производные $\partial M/\partial B$ при различных температурах (основной рисунок). Плавные кривые соответствуют модельной аппроксимации с помощью формулы (35), пунктирная линия обозначает общую для всех кривых магнитную восприимчивость χ_1 (см. текст).

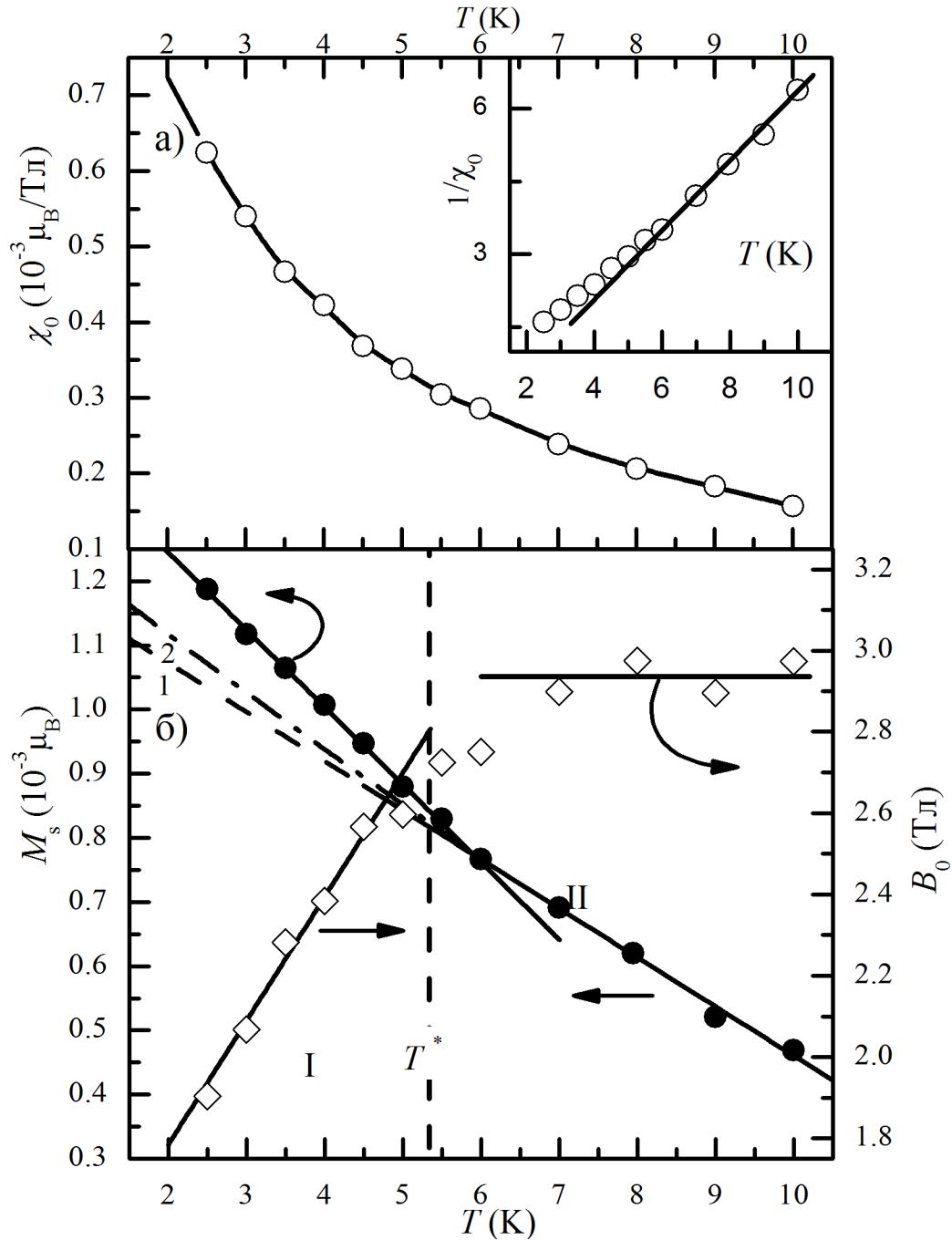


Рисунок 42. а) – Температурная зависимость магнитной восприимчивости локализованных магнитных моментов χ_0 (основная панель) и зависимость $\chi_0^{-1}=f(T)$ (вставка). б) – Температурные зависимости параметров M_s и B_0 для случая $J=1/2$. Кривые 1 и 2 обозначают экстраполяцию данных $M_s(T)$ из области II ($T > T^*$) линейной зависимостью и полиномом второго порядка соответственно на область I ($T < T^*$) (см. п. 5.4.2).

5.4.2 Разделение нелинейных вкладов в намагниченность и оценка параметров локализованных магнитных моментов.

Задача выделения вклада локализованных магнитных моментов, возникающих при $T < T^*$, сводится к вычитанию паулиевского вклада из полной намагниченности:

$$M_{LMM}(B, T) = M(B, T) - M_{Pauli}(B, T), \quad (38)$$

где $M_{Pauli}(B, T)$ содержит как линейную, так и нелинейную часть. Учет поправки, связанной с перенормировкой плотности поверхностных электронных состояний $\Delta\rho(B, T)$ в формуле (34) приводит к следующему выражению для производной магнитного момента:

$$\begin{aligned} \partial M_{LMM} / \partial B &= \partial M / \partial B - \partial M_{Pauli} / \partial B = \\ &= \partial M / \partial B - (\chi_{10} + \Delta\rho_0(B, T) \cdot (1 + \partial \ln \Delta\rho_0 / \partial \ln B) \mu_B^2) \end{aligned} \quad (39)$$

Здесь параметр χ_{10} описывает линейную часть паулиевской намагниченности, а член $\Delta\rho_0(B, T) \cdot (1 + \partial \ln \Delta\rho_0 / \partial \ln B) \mu_B^2$ – нелинейную. В предположении, что в области II (рисунок 42,б) вклад локализованных моментов отсутствует и $B_0(T) = \text{const}$, вся намагниченность в температурном диапазоне $T > T^*$ будет определяться паулиевским членом. Тогда разделение вкладов можно выполнить посредством экстраполяции и вычитания функции $\partial M_{Pauli} / \partial B$ в область $T < T^*$. Учитывая, что χ_{10} не зависит от температуры, а нелинейная часть $\partial M_{Pauli} / \partial B$ описывается выражением $M_{sPauli}(T) / B_0 \cosh^2(B / B_0)$, достаточно задать вид $M_{sPauli}(T)$ в области $T < T^*$ и использовать не зависящие от температуры значения χ_{10} и B_0 , соответствующие диапазону $T > T^*$.

Для экстраполяции $M_{sPauli}(T)$ были опробованы линейная функция и полином второго порядка (кривые 1 и 2 на рисунке 43,а). После процедуры вычитания паулиевского члена остается только вклад локализованных моментов $\partial M_{LMM} / \partial B$, полевая зависимость которого описывается выражением

$$\frac{\partial M_{LMM}}{\partial B} = \frac{M_{sLMM}}{B_{0LMM}} \left(\left[\frac{1}{2J \sinh(B / 2J \cdot B_{0LMM})} \right]^2 - \left[\frac{(1 + 1/2J)}{\sinh((1 + 1/2J)B / B_{0LMM})} \right]^2 \right), \quad (40)$$

соответствующим функции Бриллюэна с квантовым числом J . Если значение J задано, то, как и ранее, задача сводится к подгонке с двумя параметрами M_{sLMM} и B_{0LMM} (пример для случая $J = 1/2$ показан на рисунке 43,б плавной линией).

Для нахождения температурных зависимостей $M_{sLMM}(T)$ и $B_{0LMM}(T)$ данные $\partial M_{LMM} / \partial B$ для каждой фиксированной температуры дополнительно сглаживались и

затем приближались с помощью формулы (40). При этом форма подгоночной кривой практически не зависела от выбора J из выбранного набора $J=1/2$, $J=3/2$ и $J=5/2$ (рисунок 44,а). Найденные параметры $M_{sLMM}(T)$ и $B_{0LMM}(T)$ использовались для построения полевых зависимостей намагниченности ЛММ (рисунок 44,б). Стоит отметить, что в поле магнитного резонанса B_{res} практически достигается насыщение полевых зависимостей $M_{LMM}(B,T)$ (рисунок 44,б).

Отметим, что для любого выбора J величина B_{0LMM} в пределах погрешности зависела от температуры по линейному закону $B_{0LMM}(T) \sim \theta(T) = T - T_0$. Температурные зависимости $B_{0LMM}(T)$ были использованы для вычисления эффективных магнитных моментов μ^* при различном выборе J и типа экстраполяции $M_{sPauli}(T)$. Результат расчета слабо зависел от выбора процедуры экстраполяции, и, главным образом, определялся квантовым числом J . Из таблицы 2 видно, что полученные значения $\mu^* \sim (7-14)\mu_B$ существенно превосходят теоретические величины $\mu^* \approx 1-5\mu_B$ для всех J при значениях g -фактора, соответствующих ЭСР эксперименту.

Рассмотрим теперь оценку концентрации локализованных магнитных моментов $N(T)$. Чтобы получить оценку сверху, необходимо рассмотреть линейную экстраполяцию $M_{sPauli}(T)$, так как в этом случае вклад в намагниченность от ЛММ увеличивается (рисунок 42,б). Поскольку у SmB_6 зависимость $B_{0LMM}(T)$ линейна по температуре, то $\mu^*(T) = \text{const}$, и, следовательно, наблюдаемая температурная зависимость $M_s(T) = N(T)\mu^*$ обусловлена ростом концентрации ЛММ при понижении температуры. Из данных M_s и μ^* , следует, что эта концентрация невелика и даже при $T=2.5\text{ K}$ не превышает $(2.2-4.5) \cdot 10^{-5}$ от концентрации ионов самария (последний столбец таблицы 2), и, очевидно, много меньше концентрации ионов $N_{\text{Sm}(3+)}$, число которых составляет примерно половину от полного числа ионов самария [79]. Если отождествить ЛММ в SmB_6 со спин-поляронными состояниями, то необходимо дополнительно учесть перенормировку M_{sLMM} [142], что приведет к увеличению ожидаемой концентрации ЛММ в 9-40 раз (цифры в скобках в последнем столбце таблицы 2), однако и в этом случае выполняется соотношение $N(T) \ll N_{\text{Sm}(3+)}$.

Таблица 2. Экспериментальные и теоретические (для $g \approx 2$) значения эффективного магнитного момента, намагниченность насыщения и концентрация ЛММ в SmB_6 .

J	μ^*/μ_B (эксп)	μ^*/μ_B (теор)	$M_{sLMM}/\mu_B, T=2.5 \text{ K}$	$N/N_{\text{Sm}}, T=2.5 \text{ K}$
1/2	6.6 ± 0.1	1	$(0.30 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-5} (2 \cdot 10^{-3})$
3/2	11.8 ± 0.2	3	$(0.31 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-5} (4 \cdot 10^{-4})$
5/2	13.9 ± 0.3	5	$(0.31 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-5} (2 \cdot 10^{-4})$

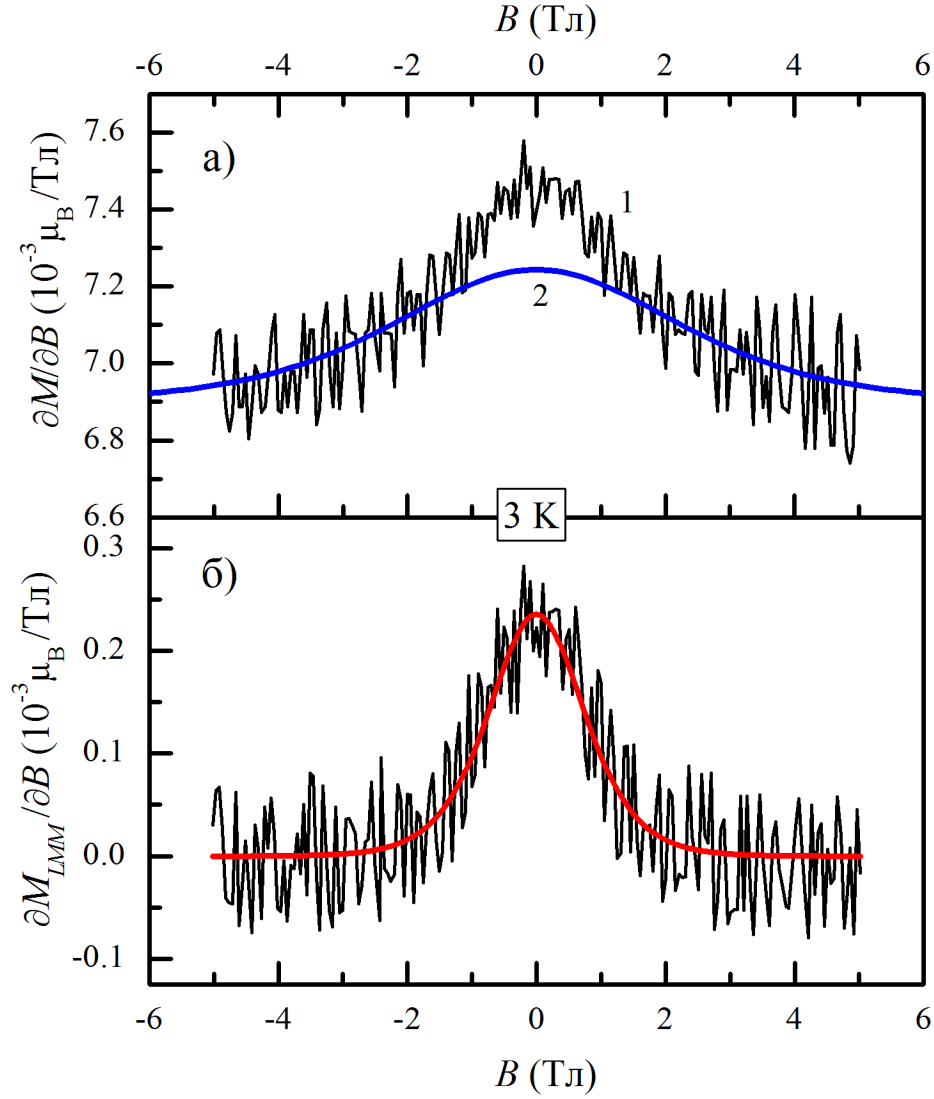


Рисунок 43. Выделение вклада локализованных магнитных моментов на примере полевой зависимости $\partial M / \partial B$ для $T=3$ К. На панели (а): 1 – исходные данные $\partial M / \partial B$, 2 – аппроксимация $\partial M_{\text{Pauli}} / \partial B$. На панели (б) приведена разностная кривая $\partial M_{\text{LMM}} / \partial B = \partial M / \partial B - \partial M_{\text{Pauli}} / \partial B$ и ее аппроксимация с помощью формулы (40).

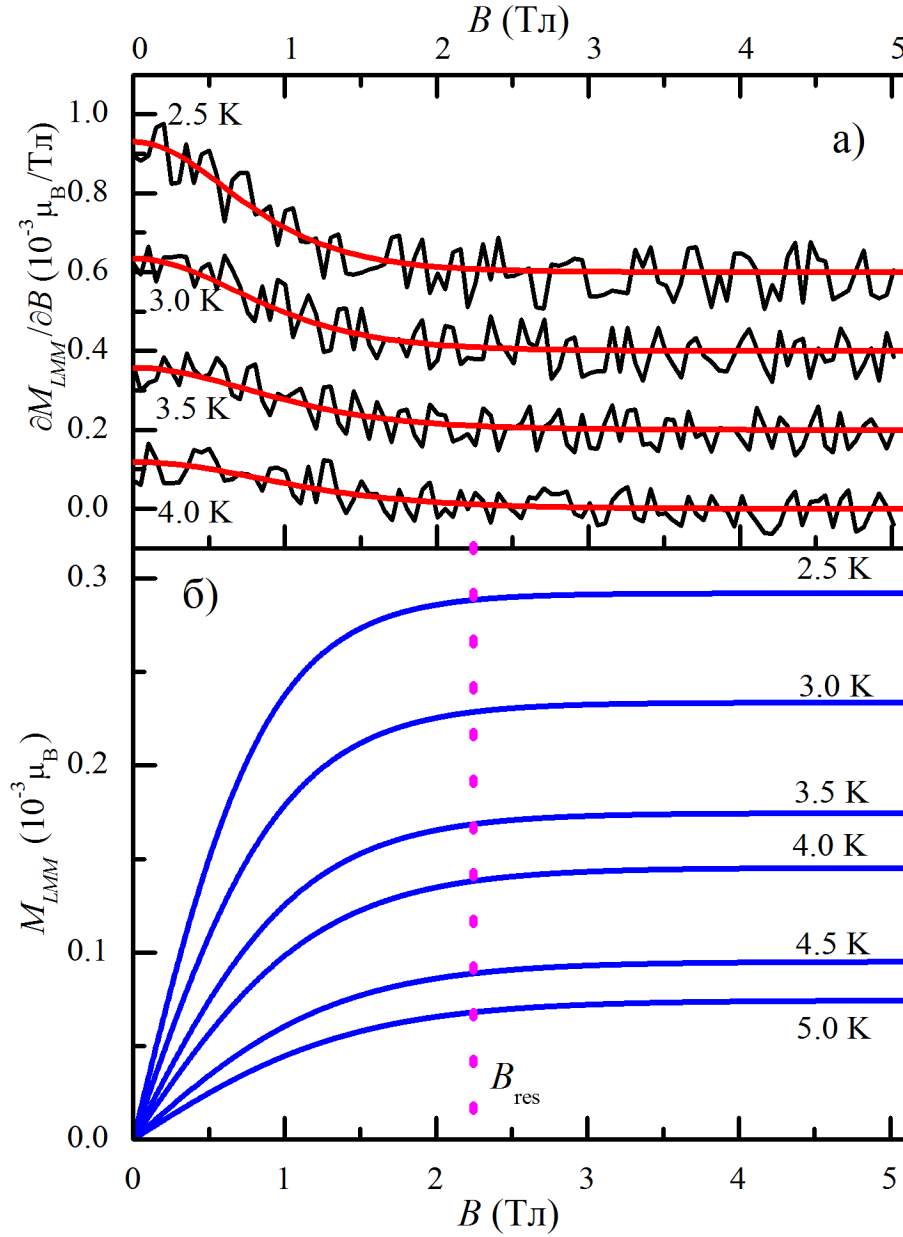


Рисунок 44. Кривые $\partial M_{LMM}/\partial B$, описывающие вклад парамагнитных центров в намагниченность SmB_6 при различных температурах (а) и соответствующие им полевые зависимости $M_{LMM}(B)$ (б). На панели (а) плавные кривые представляют собой наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных, с помощью которой были рассчитаны зависимости $M_{LMM}(B)$ на панели (б). Экспериментальные данные и их аппроксимации на панели (а) искусственно сдвинуты с шагом $0,2 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Тл}$ для лучшего восприятия. Пунктир соответствует полю B_{res} , при котором в SmB_6 наблюдается магнитный резонанс (п. 5.3).

5.4.3 Обсуждение результатов по исследованию статических магнитных свойств в SmB_6 .

Полученные в предыдущем параграфе оценки эффективного магнитного момента существенно превышают значения, которые можно ожидать как для иона Sm^{3+} , так и в случае примесных парамагнитных центров. Такое anomальное расхождение, вероятно, связано с необычной природой ЛММ в SmB_6 . При этом концентрация локализованных моментов, оцененная из соотношения $N(T) = M_{sLMM}(T) / \mu^*$, даже при самой низкой температуре $T = 2.5$ К лежит в пределах $(2.2-4.5) \cdot 10^{-5}$ от концентрации ионов самария, и, следовательно, магнитные центры у нелегированного SmB_6 , по-видимому, следует рассматривать как изолированные.

Превышение значения эффективного момента изолированного магнитного иона над предсказанной теоретической величиной, могут в том числе свидетельствовать об образовании спиновых поляронов [142]. Для редкоземельных гексаборидов и Кондо систем поляронные эффекты не являются чем-то экзотическим. В частности, известно, что спин-поляронные эффекты определяют магнитные и транспортные свойства EuB_6 [144]. В случае SmB_6 поляронные эффекты рассматривались в ряде теоретических работ [101, 145], однако это направление исследований не получило заметного развития по сравнению с моделями Кондо изолятора и топологического Кондо изолятора. Полученные в настоящей работе оценки μ^* указывают на возможность реализации спин-поляронных эффектов у SmB_6 , и, по-видимому, дальнейшее изучение этой проблемы может оказаться весьма перспективным. В частности, в рамках спин-поляронной природы ЛММ естественную интерпретацию может получить температура T^* , которую можно связать с образованием магнитных поляронных состояний [144]. Тем не менее, подробное исследование возможных спин-поляронных эффектов в SmB_6 выходит за рамки настоящей экспериментальной работы.

Большие значения $\mu^* \sim 7-14\mu_B$ приводят к тому, что полевые зависимости $M_{LMM}(B, T)$ при $T < T^*$ выходят на насыщение уже в области полей $B \sim 2$ Тл, соответствующих полю магнитного резонанса B_{res} (рисунок 45). Поскольку B_{res} в SmB_6 не зависит от температуры, то следует ожидать, что интегральная интенсивность сигнала ЭСР, пропорциональная $M_{LMM}(B_{res})$, будет следовать температурной зависимости $M_{sLMM}(T)$. Сопоставление данных ЭСР (сплошная линия на рисунке 45) и оцененных зависимостей $M_{sLMM}(T)$ (точки на рисунке 45) показывает, что результаты исследования статических и динамических магнитных

свойств достаточно хорошо согласуются между собой, причем экстраполяция с помощью полинома второго порядка дает лучший результат по сравнению с линейной экстраполяцией (рисунок 42, б). В то же время, помимо очевидной неточности экстраполяционной процедуры, в качестве источника некоторого расхождения между статическими и динамическими данными (рисунок 45) можно отметить то обстоятельство, что в ЭСР эксперименте была исследована лишь поверхность [110], тогда как в статическую намагниченность может давать вклад также и объем образца. В связи с этим, для объяснения соответствия, наблюдаемого между различными данными, необходимо предположить, что пороговое по температуре образование ЛММ не зависит от места в образце (различные поверхности и объем). Если объем образца не вносит вклада в наблюдаемую намагниченность ЛММ, и она имеет исключительно поверхностный характер, то в этом случае модель распада кондовских синглетов на поверхности должна включать возможность образования локализованных магнитных моментов, что, вероятно, потребует уточнения результатов теоретического исследования [93]. Если же $M_{LMM}(B, T)$ содержит вклад от объемных ЛММ, то они также должны появляться в образце в результате того же магнитного перехода с той же критической температурой, что и поверхностные ЛММ, и демонстрировать сходное критическое поведение. Таким образом, данные, полученные в настоящей работе, свидетельствуют в пользу универсального характера магнитного перехода при $T^* \sim 5.5-6$ К у SmB_6 (рисунок 45), который должен включаться в модель ТКИ, или в любую другую теоретическую модель, претендующую на описание низкотемпературных свойств гексаборида самария.

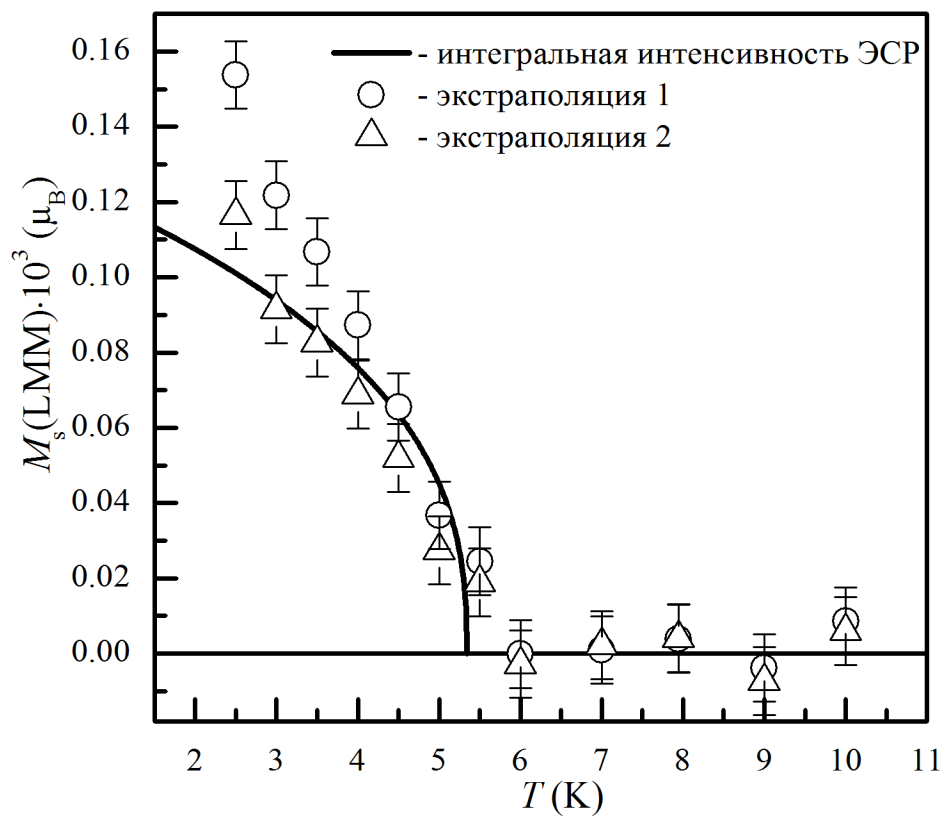


Рисунок 45. Температурные зависимости намагниченности насыщения для вклада локализованных магнитных моментов M_{sLMM} при различных вариантах экстраполяции, показанных на рисунке 42,б (точки). Для сравнения приведена зависимость намагниченности, следующая из данных ЭСР для поверхности SmB_6 [110] (сплошная линия).

Заключение.

В работе выполнено исследование ЭСР в соединениях RB_6 в полях до 7 Тл и диапазоне температур 1.8-300 К. Впервые обнаружен и исследован антиферромагнитный резонанс в GdB_6 . Создана оригинальная методика для изучения угловых зависимостей спектров ЭСР и с ее помощью получены параметры линий ЭСР в CeB_6 . Исследовано формирование сигнала магнитного резонанса в соединении с переменной валентностью SmB_6 и его устойчивость по отношению к дефектам, вносимым на поверхность образца. Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом:

1. Разработаны экспериментальные методики высокочастотных измерений параметров ЭСР в образцах сильно-коррелированных металлов. (а) Методика исследований угловых зависимостей спектров магнитного резонанса в металлических системах в диапазоне температур 1.8-300 К и в полях сверхпроводящего соленоида до 7 Тл. (б) Методика измерения величины осциллирующей намагниченности M_0 , основанная на сравнительном анализе спектров ЭСР в двух экспериментальных геометриях: волновой вектор $\mathbf{k}$ параллелен $\mathbf{k}||\mathbf{H}$ и перпендикулярен $\mathbf{k}\perp\mathbf{H}$ внешнему магнитному полю. Выполнена апробация метода на двух СКС: EuB_6 и CeB_6 . Полученные результаты (905 Гс для EuB_6 при $T = 4.2$ К и 94 Гс для CeB_6 при $T = 1.8$ К) находятся в хорошем соответствии со значениями, полученными другими методами.

2. Впервые проведено измерение ЭСР в АФМ фазе металлического антиферромагнетика GdB_6 ($T_N = 15.5$ К). При переходе в АФМ фазу наблюдается скачкообразное изменение положения резонансной линии (с $\mu_0 H_0 \approx 2$ Тл до $\mu_0 H_0 \approx 4$ Тл) с дальнейшей плавной эволюцией в структуру из 4-х линий и смещением в область низких полей. Измерения в диапазоне частот 28-70 ГГц показали, что зависимость положения линии ЭСР от частоты в АФМ фазе хорошо описывается в рамках модели резонанса в АФМ с легкой осью анизотропии $\nu/\gamma = (H_0^2 + 2H_A H_E)^{1/2}$ где H_E - обменное поле и H_A - поле анизотропии. Моделирование позволяет получить значения g -фактора и поля анизотропии H_A в АФМ фазе: $g = 1.27$ и $H_A = 800$ Э. Величина H_A может быть обусловлена диполь-дипольным взаимодействием, связанным с взаимным сдвигом ионов Gd^{3+} , который можно оценить для этого случая как $\sim 10\%$ от постоянной решетки. Обнаружено, что в парамагнитной фазе ниже $T^* \sim 70$ К сдвиг g -фактора пропорционален отклонению ширины линии от высокотемпературной зависимости $\Delta g(T) \sim \Delta H(T)$. Такое поведение не характерно для АФМ металлов и, вероятно, связано с

нелинейными эффектами смещения ионов Gd^{3+} из центрально-симметричных положений.

3. Впервые исследованы зависимости параметров ЭСР в АФК фазе CeB_6 от направления магнитного поля относительно кристаллографических направлений. Показано, что экспериментальные данные не описываются в рамках существующих моделей ЭСР для основного состояния Γ_8 в АФК фазе CeB_6 . В результате измерений температурных зависимостей ЭСР для основных кристаллографических направлений $[100]$, $[110]$ и $[111]$, обнаружено аномальное поведение параметров линии для направления $[100]$: (а) при приближении к границе АФК и парамагнитной фаз наблюдается значительное уширение линии ЭСР и сильное уменьшение g -фактора с $g = 1.75$ при $T = 1.8$ К до $g = 1.4$ при $T = 3.2$ К; (б) обнаружено, что осциллирующая намагниченность M_0 в этой геометрии эксперимента в диапазоне температур $2.3 < T < 2.7$ К на $\sim 20\%$ превышает статическую M_{st} . Совместный анализ транспортных и релаксационных свойств позволил обнаружить скейлинговую зависимость между шириной линии ЭСР и удельным сопротивлением образца нормированных на соответствующее значение этих параметров при $H \parallel [100]$ вида $1 - \Delta\rho_n = a(1 - \Delta H_n)$, где $a \approx 0.1$. Такое поведение позволяет предположить сильное влияние на формирование ЭСР спиновых флуктуаций, максимальных в направлении $[100]$.

4. Изучены температурные зависимости высокочастотного (60 ГГц) ЭСР в SmB_6 в диапазоне температур 1.8-7 К. Впервые обнаружена сложная структура из 4-х линий с g -факторами близкими к $g \sim 2$, суммарная интегральная интенсивность которых демонстрирует критическое поведение $I(T) \sim (T^* - T)^\alpha$ где $\alpha = 0.38$ и характеристическая температура $T^* = 5.34 \pm 0.05$ К. Такое поведение оказывается устойчивым по отношению к различным обработкам поверхности образца и может свидетельствовать о формировании магнитного порядка в поверхностном слое. Обнаружена дополнительная линия магнитного резонанса, которая вероятно связана с дефектами донорного типа, либо с модой циклотронного резонанса, соответствующей эффективной массе $m \sim 1.2m_0$. Сравнительный анализ данных высокочастотной проводимости и сопротивления на постоянном токе позволил разделить объемный и поверхностный отклик и показать, что при температурах $T < 4$ К основной сигнал ЭСР формируется в приповерхностном слое.

5. Анализ нелинейной части полевой зависимости намагниченности у топологического Кондо изолятора SmB_6 позволил установить, что нелинейный вклад в намагниченность при низких температурах в общем случае связан не только с локализованными магнитными моментами, но и с парамагнетизмом Паули

поверхностных электронов. Впервые показано, что понижение температуры в области $T^* \sim 5.5\text{-}6\text{ К}$ индуцирует переход между двумя режимами, определяющими магнитные свойства SmB_6 . В диапазоне $T > T^*$ намагниченность качественно соответствует модели распада кондовских синглетов и определяется парамагнетизмом Паули, включающим линейный и нелинейный вклад в намагниченность. В области $T < T^*$ к парамагнетизму Паули добавляется возникающий пороговым образом по температуре вклад ЛММ. Выполненная оценка величины эффективных магнитных моментов, образующихся при $T < T^*$, дает аномально большие значения $\mu^* \sim 7\text{-}14\mu_B$, существенно превышающие $\mu^* \sim 3\text{-}5\mu_B$, ожидаемые для изолированного магнитного иона Sm^{3+} , что указывает на возможную спин-поляронную природу ЛММ у топологического Кондо изолятора SmB_6 .

Благодарности.

Прежде всего, хотелось бы выразить благодарность моему научному руководителю к.ф.-м.н. А.В. Семенову, за помощь в работе и освоении экспериментальных методик, полезные консультации и постановку интересных задач. Я благодарен своему научному консультанту, заведующему отделом низких температур и криогенной техники ИОФ РАН, профессору, д.ф.-м.н. С.В. Демишеву за предоставленную возможность работы на уникальном оборудовании, помощь в написании статей, ценные обсуждения и критику.

Хочу поблагодарить доцента, д.ф.-м.н. В.В. Глушкова, доцента, к.ф.-м.н. Н.Е. Случанко за поддержку, полезные дискуссии и помощь в поиске новых направлений развития исследовательской деятельности.

Благодарю к.ф.-м.н. А.Н. Самарина за продуктивное сотрудничество, помощь в модернизации экспериментальной установки и в проведении гальваномагнитных измерений.

Выражаю благодарность к.ф.-м.н. А.Д. Божко, к.ф.-м.н. Н.А. Самарину, М.С. Карасеву и В.М. Зимину, за создание и развитие экспериментальных установок, а также помощь в освоении методики криогенных экспериментов.

Я благодарен к.ф.-м.н. А.В. Богачу, к.ф.-м.н. А.Н. Азаревичу и сотрудникам НИЯУ МИФИ доценту, к.ф.-м.н. А.В. Кузнецову и И.И. Санникову за предоставленные данные намагниченности, использованные при написании диссертации.

Отдельно хочу поблагодарить к.ф.-м.н. Н.Ю. Шицевалову и д.ф.-м.н. В.Б. Филипова из Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ (Киев, Украина) за предоставление образцов монокристаллов боридов высокого качества.

Выражаю благодарность профессору, академику РАН, д.ф.-м.н., К.М. Салихову за ценные обсуждения полученных результатов и важные комментарии.

Я благодарен МФТИ(ГУ) за материальную поддержку оказанную моим исследованиям в рамках программы «Кадры» проекта «5-100».

В заключение выражаю глубокую признательность коллективу отдела низких температур и криогенной техники Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН за творческую атмосферу, внимание и поддержку, способствовавшие выполнению данной работы.

Публикации по теме диссертации.

1. Semeno A.V., **Gilmanov M.I.**, Bogach A.V., Krasnorussky V.N., Samarin A.N., Samarin N.A., Sluchanko N.E., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Glushkov V.V., Demishev S.V. Magnetic resonance anisotropy in CeB₆: an entangled state of the art. // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – P. 39196-1-8.
2. Demishev S.V., **Gilmanov M.I.**, Samarin A.N., Semeno A.V., Sluchanko N.E., Samarin N.A., Bogach A.V., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Karasev M.S., Glushkov V.V. Magnetic resonance probing of ground state in the mixed valence correlated topological insulator SmB₆. // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – P. 7125-1-8.
3. Semeno A.V., **Gilmanov M.I.**, Sluchanko N.E., Krasnorussky V.N., Shitsevalova N.Y., Filipov V.B., Flachbart K., Demishev S.V., Angular dependences of ESR parameters in antiferroquadrupolar phase of CeB₆. // Acta Physica Polonica A. – 2017 – V. 131, N.4. – P. 1060-1062.
4. **Gilmanov M.I.**, Semeno A.V., Samarin A.N., Demishev S.V., A novel method of ESR oscillating magnetization value determination in strongly correlated metals. // EPJ Web of Conferences. – 2018. – V. 185. – P. 02003-1-4.
5. Семенов А.В., **Гильманов М.И.**, Случанко Н.Е., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б., Демишев С.В. Антиферромагнитный резонанс в GdB₆. // Письма в ЖЭТФ – 2018. – Т. 108, В.4. – С. 243-248.
6. Демишев С.В., Азаревич А.Н., Богач А.В., **Гильманов М.И.**, Филипов В.Б., Шицевалова Н.Ю., Глушков В.В., Магнитные свойства топологического Кондо изолятора SmB₆: локализованные магнитные моменты и парамагнетизм Паули. // Письма в ЖЭТФ. – 2019. – Т. 109, В.3. – С. 152–159.
7. Sluchanko N.E., Azarevich A.N., Anisimov M.A., Bogach A.V., Gavrilkina S.Yu., **Gilmanov M.I.**, Glushkov V.V., Demishev S.V., Khoroshilov A.L., Dukhnenko A.V., Mitsen K.V., Shitsevalova N.Yu., Filippov V.B., Voronov V.V., Flachbart K. Suppression of superconductivity in Lu_xZr_{1-x}B₁₂: Evidence of static magnetic moments induced by nonmagnetic impurities. // Physical Review B. – 2016. – V. 93, N.8. – P. 085130-1-7.
8. **Гильманов М.И.**, Семенов А.В., Богач А.В., Краснорусский В.Н., Самарин А.Н., Случанко Н.Е., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б. Анизотропия параметров линии электронного спинового резонанса в антиферроквадрупольной фазе CeB₆. // III Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛАПЛАЗ-2017», 24-27 января 2017 г. Сборник научных трудов, НИЯУ МИФИ, 2017 – С.103.

9. Demishev S.V., Krasnorussky V.N., Glushkov V.V., Semeno A.V., **Gilmanov M.I.**, Bogach A.V., Samarin A.N., Samarin N.A., Sluchanko N.E., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Electron Nematic Effect in CeB_6 : The ESR and Magnetoresistance Evidence. // Modern Development of Magnetic Resonance, Abstracts of the International Conference, Kazan, September 25-29, 2017 – P.61.
10. Demishev S.V., **Gilmanov M.I.**, Samarin A.N., Semeno A.V., Sluchanko N.E., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Glushkov V.V., Magnetic Resonance in the Strongly Correlated Topological Insulator SmB_6 . // Modern Development of Magnetic Resonance, Abstracts of the International Conference, Kazan, September 25-29, 2017 – P.63.
11. Демишев С.В, Семенов А.В., **Гильманов М.И.**, Самарин А.Н., Краснорусский В.Н., Богач А.В., Глушков В.В., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б., Случанко Н.Е., Магнитный резонанс в гексабориде церия. Нанопизика и нанозлектроника. // Материалы XXI Международного симпозиума. 13-16 марта 2017 г., Нижний Новгород, 2017 – С.177-178.
12. **Gilmanov M.I.**, Semeno A.V., Samarin A.N., Demishev S.V., A novel method of ESR oscillating magnetization value determination in strongly correlated metals. // Moscow International Symposium on Magnetism MISM-17, July 1 – 5, 2017, Moscow. Book of Abstracts. Lomonosov Moscow State University, 2017 – P.214.
13. Semeno A.V., **Gilmanov M.I.**, Sluchanko N.E., Krasnorussky V.N., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Demishev S.V., Electron spin resonance anisotropy in the antiferroquadrupolar phase of CeB_6 . // Moscow International Symposium on Magnetism MISM-17, July 1 – 5, 2017, Moscow. Book of Abstracts. Lomonosov Moscow State University, 2017 – P.440.
14. **Гильманов М.И.**, Семенов А.В., Случанко Н.Е., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б., Демишев С.В., Анизотропия электронного спинового резонанса в антиферроквадрупольной фазе CeB_6 . // XV Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», 8 июня 2017 г. Москва, г. Троицк, ИФВД РАН, Тезисы. М. ФИАН, 2017 – С. 32-33.
15. Семенов А.В., **Гильманов М.И.**, Случанко Н.Е., Краснорусский В.Н., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б., Демишев С.В, Динамические магнитные свойства антиферромагнитной и антиферро-квадрупольной фаз гексаборида церия. // XV Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», 8 июня 2017 г. Москва, г. Троицк, ИФВД РАН, Тезисы. М. ФИАН, 2017 – С.83-84.
16. **Гильманов М.И.**, Семенов А.В., Случанко Н.Е., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б., Демишев С.В, Угловые зависимости параметров электронного спинового

резонанса в Кондо-системе CeB_6 . // XVI школа-конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений». Идеи и методы физики конденсированного состояния, II. Сочи, пансионат «Буревестник» 15-25 сентября 2017 г. Тезисы. М. ФИАН, 2017 – С.63-64.

17. Semeno A.V., **Gilmanov M.I.**, Krasnorussky V.N., Sluchanko N.E., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Flachbart K., Demishev S.V., Angular dependencies of ESR parameters in antiferroquadrupolar phase of CeB_6 . // «16th Czech and Slovak Conference on Magnetism», June 13-17, 2016, Kosice, Slovakia, Book of abstracts – P.300.

18. Demishev S.V., Semeno A.V., **Gilmanov M.I.**, Bogach A.V., Krasnorussky V.N., Samarin A.N., Samarin N.A., Sluchanko N.E., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., V.V. Glushkov, Magnetic resonance anisotropy in CeB_6 . // Modern Development of Magnetic Resonance, Abstracts of the International Conference, Kazan, October 31 - November 4, 2016 – P.25.

19. **Gilmanov M.I.**, Semeno A.V., Samarin A.N., Demishev S.V., Measurements of ESR oscillating magnetization value in strongly correlated metals. // Magnetic resonance anisotropy in CeB_6 . // Modern Development of Magnetic Resonance, Abstracts of the International Conference, Kazan, October 31 - November 4, 2016 – P.135.

20. Semeno A.V., **Gilmanov M.I.**, Bogach A.V., Krasnorussky V.N., Samarin A.N., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Demishev S.V., Anomalous ESR behavior of the Lanthanum doped CeB_6 . // Modern Development of Magnetic Resonance, Abstracts of the International Conference, Kazan, October 31 - November 4, 2016 – P.26.

21. Семенов А.В., **Гильманов М.И.**, Краснорусский В.Н., Случанко Н.Е., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б., Демишев С.В., Угловые зависимости параметров линии электронного спинового резонанса в антиферроквадрупольной фазе CeB_6 . // XV школа-конференция "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", г.Сочи, пансионат "Буревестник", 16-25 сентября 2016г. Тезисы – С.170

22. Семенов А.В., **Гильманов М.И.**, Самарин А.Н., Богач А.В., Краснорусский В.Н., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б., Демишев С.В., Роль ферромагнитных корреляций в генезисе электронного спинового резонанса в системе $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$. // XXXVII Собрание по физике низких температур, Казань, 29 июня – 3 июля 2015, Сборник тезисов – С.64.

23. Семенов А.В., **Гильманов М.И.**, Краснорусский В.Н., Случанко Н.Е., Шицевалова Н.Ю., Филипов В.Б., Демишев С.В., Угловые зависимости параметров линии электронного спинового резонанса в антиферроквадрупольной фазе CeB_6 . // XIV конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые

критические явления", г. Москва, г. Троицк, ИФВД РАН, 3 июня 2016, Тезисы – С.14.

24. **Gilmanov M.I.**, Semeno A.V., Samarin A.N., Demishev S.V., New experimental method of measurement of ESR oscillating magnetization value in strongly-correlated metals. // XVIII International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application», Kazan, 26-30 October, 2015, Book of abstracts – P.88.

25. **Гильманов М.И.**, Семенов А.В., Самарин А.Н., Демишев С.В., Экспериментальный метод определения величины осциллирующей намагниченности в сильно коррелированных металлах. // XIII конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", г. Москва, г. Троицк, ИФВД РАН, 5 июня 2015, Тезисы – С.15.

26. Семенов А.В., Богач А.В., Краснорусский В.Н., **Гильманов М.И.**, Самарин А.Н., Демишев С.В., Роль ферромагнитных корреляций в генезисе электронного спинового резонанса в системе $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$. // XIV школа-конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", г. Сочи, 11-20 сентября, 2015, Тезисы – С.17.

Список литературы.

1. Barnes, S.E. Theory of electron spin resonance of magnetic ions in metals. // *Advances in Physics*. - 1981. - V. 30, N.6. - P. 801-938.
2. Sichelschmidt J., Ivanshin V.A., Ferstl J., Geibel C., Steglich F. Low Temperature Electron Spin Resonance of the Kondo Ion in a Heavy Fermion Metal: YbRh₂Si₂. // *Physical Review Letters*. - 2003. - V. 91, N.15. - P. 156401-1-4.
3. Krellner C., Förster T., Jeevan H., Geibel C., Sichelschmidt J. Relevance of Ferromagnetic Correlations for the Electron Spin Resonance in Kondo Lattice Systems. // *Physical Review Letters*. - 2008. - V.100. - P. 066401-1-4.
4. Sperlich G., Janneck K.H., Buschow K.H.J. Exchange Narrowing in the ESR Spectra of Metallic Gd_xLa_{1-x}B₆ (x = 1 to 0.01). // *Physica Status Solidi B* - 1973. - V. 57, N.2. - P. 701-706.
5. Demishev S.V., Semeno A.V., Paderno Yu.B., Shitsevalova N.Yu., Sluchanko N.E. Experimental evidence for magnetic resonance in the antiferro-quadrupole phase. // *Physica Status Solidi B*. - 2005. - V. 242, N.3. - P. R27-R29.
6. Nayak C., Simon S.H., Stern A., Freedman M., Das Sarma S. Non-Abelian anyons and topological quantum computation. // *Reviews of Modern Physics*. - 2008. - V. 80, N.3. - P. 1083-1159.
7. Schlottmann P. Electron spin resonance in CeB₆. // *Journal of Applied Physics*. - 2013. - V. 113, N.17. - P. 17E109-1-3.
8. Young J.A. JR., Uehling E.A. The Tensor Formulation of Ferromagnetic Resonance. // *Physical Review*. - 1954. - V. 94, N.3. - P. 544-554.
9. Taylor R.H. Electron spin resonance of magnetic ions in metals an experimental review // *Advances in Physics*. - 1975. - V. 24, N.6. - P. 681-791.
10. Gossard A. C., Heeger A. J., Wernick J. H. Paramagnetic Relaxation of Manganese in Copper Metal. // *Journal of Applied Physics*. - 1967. - V. 38, N.3. - P. 1251-1253.
11. Sichelschmidt J., Ivanshin V.A., Ferstl J., Geibel C., Steglich F. Low temperature electron spin resonance of the Kondo ion in a heavy fermion metal. // *Physical Review Letters*. - 2003. - V. 91, N.15. - P. 156401-1-4.
12. Wykhoff J., Sichelschmidt J., Lapertot G., Knebel G., Flouquet J., Fazlishanov I.I., Krug von Nidda H.A., Krellner C., Geibel C., Steglich F. On the local and itinerant properties of the ESR in YbRh₂Si₂. // *Science and Technology of Advanced Materials*. - 2007. - V. 8, N.5. - P. 389-392.

13. Semeno A.V., Glushkov V.V., Bogach A.V., Sluchanko N.E., Dukhnenko A.V., Filipov V.B., Shitsevalova N.Yu., Demishev S.V. Electron spin resonance in EuB_6 . // *Physical Review B*. - 2009. - V. 79, N.1. - P. 014423-1-9.
14. Demishev S.V., Semeno A.V., Bogach A.V., Glushkov V.V., Sluchanko N.E., Samarin N.A., Chernobrovkin A.L. Is MnSi an itinerant-electron magnet? Results of ESR experiments. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. - 2011. - V. 93, N.4. - P. 213–218.
15. Demishev S.V., Semeno A.V., Bogach A.V., Samarin N.A., Ishchenko T.V., Filipov V.B., Shitsevalova N.Yu., Sluchanko N.E. Magnetic spin resonance in CeB_6 . // *Physical Review B*. - 2009. - V. 80, N.24. - P. 245106-1-8.
16. Samsonov G.V., Paderno Yu.B., Fomenko V.S. Hexaborides of the rare-earth metals. // translated from *Poroshkovaya Metallurgiya*. - 1963. - V. 6, N.18. - P. 24-30.
17. Beenakker C.W.J. Search for Majorana Fermions in Superconductors // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. - 2013. - V. 4, N.1. - P. 113-136.
18. Matthias B.T., Geballe T.H., Andres K., Corenzwit E., Hull G.W., Maita J.P. Superconductivity and Antiferromagnetism in Boron-Rich Lattices. // *Science*. - 1968. - V. 159, N.3814. - P. - 530-530.
19. Effantin J., Rossat-Mignod J., Burlet P., Bartholin H., Kunii S., Kasuya T. Magnetic phase diagram of CeB_6 . // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 1985. - V. 47-48. - P. 145-148.
20. Onuki Y., Umezawa A., Kwok W.K., Grabtree G.W., Nishihara M., Yamazaki T., Omi T., Komatsubara T. High field magnetoresistance and De Haas-van Alphen effect in antiferromagnetic PrB_6 and NdB_6 . // *Physical Review B*. - 1989. - V. 40, N.16. - P. 11195-11207.
21. McMorrow D.F., McEwen K.A., Park J-G., Lee S., Mannix D., Iga F., Takabatake T. Coupling of lattice and spin degrees of freedom in GdB_6 . // *Physica B: Condensed Matter*. - 2004. - V. 345, N.1-4. - P. 66-69.
22. Granovsky S.A., Amara M., Galera R.M., Kunii S., Magnetic and magneto-elastic properties of a single crystal TbB_6 . // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2001. - V. 13, N.29. - P. 6307-6321.
23. Takahashi K., Nojiri H., Ohoyama K., Ohashi M., Yamaguchi Y., Kunii S., Motokawa M. Magnetic and structural phase transition in heavy rare-earth compound DyB_6 . // *Physica B: Condensed Matter*. - 1998. - V. 241-243. - P. 696-698.
24. Yamaguchi T., Akatsu M., Nakano Y., Washizawa T., Nemoto Y., Goto T., Dönni A., Nakamura S., Kunii S. Thermal expansion and ultrasonic measurements of

- ferroquadrupole ordering in HoB_6 . // *Physica B: Condensed Matter*. - 2003. - V. 329-333. - P. 622-623.
25. Süllo S., Prasad I., Aroncon M.C., Sarrao J.L., Fisk Z., Hristova D., Lacerda A.H., Hundley M.F., Vigliante A., Gibbs D. Structure and magnetic order of EuB_6 . // *Physical Review B*. - 1998. - V. 57, N.10. - P. 5860-5869.
26. Dzero M., Sun K., Galitskii V., Coleman P. Topological Kondo insulators. // *Physical Review Letters*. - 2010. - V. 104, N.10. - P. 106408-1-4.
27. Tarascon J.M., Etourneau J., Dordor P., Hagenmuller P., Kasaya M., Coey J.M.D. Magnetic and transport properties of pure and carbon-doped divalent RE hexaboride single crystals. // *Journal of Applied Physics*. - 1980. - V. 51, N.1. - P. 574-577.
28. Takahashi Y., Ohshima K., Okamura F., Otani S., Tanaka T. Crystallographic Parameters of Atoms in the Single Crystals of the Compounds RB_6 (R=Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd). // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1999. - V. 68, N.7. - P. 2304-2309.
29. Abragam A., Bleaney B. EPR of Transition Ions. Clarendon Press, Oxford, 1970.
30. Korsukova M.M., Gurin V.N., Lundström T., Tergenius L.-E. The structure of high temperature solution grown LaB_6 a single crystal diffractometry study. // *Journal of the Less Common Metals*. - 1986. - V. 117, N.1-2. - P. 73-81.
31. Galéra R.-M., Osterman D.P., Axe J.D. X-ray scattering study of the magnetic phase transformation in GdB_6 . // *Journal of Applied Physics*. - 1988. - V. 63, N.8. - P. 3580-3582.
32. Reiffers M., Šebek J., Šantavá E., Pristáš G., Kunii S. Thermal hysteresis of the phase-transition temperature of single-crystal GdB_6 . // *Physica Status Solidi B* - 2006. - V. 243, N.1. - P. 313-316.
33. Amara M., Luca S.E., Galéra R.-M., Givord F., Detlefs C., Kunii S. Exchange-displacement waves in GdB_6 . // *Physical Review B*. - 2005. - V. 72, N.6. - P. 064447-1-15.
34. Kunii S., Takeuchi K., Oguro I., Sogiyama K., Ohya A., Yamada M., Koyoshi Y., Date M., Kasuya T. Electronic and magnetic properties of GdB_6 . // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 1985. - V. 52, N.1-4. - P. 275-278.
35. Galéra R.-M., Morin P., Kunii S., Kasuya T. Magnetic properties and phase diagrams in PrB_6 and GdB_6 . // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 1992. - V. 104-107, N.2. - P. 1336-1338.
36. Luca S., Amara M., Galéra R.-M., Givord F., Granovsky S., Isnard O., Beuneu B. Neutron diffraction studies on GdB_6 and TbB_6 powders. // *Physica B: Condensed Matter*. - 2004. - V. 350, N.1-3. - P. E39-E42.

37. Anisimov M., Glushkov V., Bogach A., Demishev S., Samarin N., Samarin A., Shitsevalova N., Levchenko A., Filipov V., Gábani S., Flachbart K., Sluchanko N. Anisotropy of the Charge Transport in GdB_6 . // *Acta Physica Polonica A*. - 2017. - V.131, N.4. - P. 973-975.
38. Kuwahara K., Sugiyama S., Iwasa K., Kohgi M., Nakamura M., Kunii S. EXCED – epithermal neutron diffractometer at KENS. // *Applied Physics A*. - 2002. - V. 74, N.1. - P. s302–s304.
39. Kasuya T. Exchange-pair Jahn-Teller effects in GdB_6 . // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 1997. - V. 174, N. 1-2. - P. L28-L32
40. Kasuya T. Mechanisms of Anomalous NMR in CeB_6 . // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1997. - V. 66, N.9. - P. 2950-2951.
41. Kasuya T., Itabashi S. Charge dipolar orderings and magnetoelastics in rare earth hexaborides. *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1997. - V. 66, N.12. - P. 3864-3875.
42. Coles B.R, Cole T., Lambe J., Laurance N. Electrical Resistivity and Paramagnetic Resonance in Gadolinium Hexaboride. // *Proceedings of the Physical Society*. - 1962. - V. 79, N.1. - 84-86.
43. Fisk Z., Taylor R.H., Coles B.R. Anomalous magnetic behaviour of gadolinium borides. // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. - 1971. - V. 4, N.14, - P. L292-L295.
44. Miller D.E., Hacker Jr. H. Paramagnetic resonance of GdB_6 . // *Solid State Communications*. - 1971. - V. 9, N.12. - P. 881-883.
45. Taylor R.H., Coles B.R. Electron spin resonance studies of the onset of magnetic order in intermetallic compounds. // *Journal of Physics F: Metal Physics*. - 1975. - V. 5, N.1. - P. 121-142.
46. Kobayashi S., Sera M., Hiroi M., Kobayashi N., Kunii S. Antiferro-Multipolar Short Range Order above the Antiferro-Quadrupolar Ordering Temperature in CeB_6 . // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1999. - V. 68, N.10. - P. 3407-3412.
47. Zirngiebl E., Hillebrands B., Blumenröder S., Güntherodt G., Loewenhaupt M., Carpenter J.M., Winzer K., Fisk Z. Crystal-field excitations in CeB_6 studied by Raman and neutron spectroscopy. // *Physical Review B*. - 1984. - V. 30, N.7. - P. 4052–4054.
48. Murakami Y., Kawada H., Kawata H., Tanaka M., Arima T., Moritomo Y., Tokura Y. Direct Observation of Charge and Orbital Ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$. // *Physical Review Letters*. - 1998. - V. 80, N.3. - P. 1932-1935.
49. Mott N.F. Metal-insulator transitions, Taylor and Francis Ltd., London, 1974.

50. Terzioglu C., Browne D.A., Goodrich R.G., Hassan A., Fisk Z. EPR and magnetic susceptibility measurements on CeB_6 . // *Physical Review B*. - 2001. - V. 63, N.23. - P. 235110-1-8.
51. Kobayashi S., Sera M., Hiroi M., Kobayashi N., Kunii S. Hall Effect of CeB_6 and $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$. // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 2002. - V.71. - P. 109-111.
52. Sato N, Sumiyama A, Kunii S, Nagano H and Kasuya T. Interaction between Kondo States and the Hall Effect of Dense Kondo System $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$. // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1985. - V. 54, N.5. - P. 1923-1932.
53. Случанко Н.Е., Богач А.В., Глушков В.В., Демишев С.В., Иванов В.Ю., Игнатов М.И., Кузнецов А.В., Самарин Н.А., Семено А.В., Шицевалова Н.Ю. Усиление зонного магнетизма и особенности магнитоупорядоченного состояния в соединении CeB_6 с сильными электронными корреляциями. // *ЖЭТФ*. - 2007. V. 131, N.1. - P. 133-154.
54. Burlet P., Rossat-Mignod J., Effantin J.M., Kasuya T., Kunii S., Komatsubara T. Magnetic ordering in cerium hexaboride CeB_6 . // *Journal of Applied Physics*. - 1982. - V. 53, N.3. - P. 2149-2151.
55. Zaharko O., Fischer P., Schenck A., Kunii S., Brown P.J., Tasset F., Hansen T. Zero-field magnetic structure in CeB_6 reinvestigated by neutron diffraction and muon spin relaxation. // *Physical Review B*. - 2003. - V.68, N.21. - P. 214401-1-11.
56. Kunimori K., Kotani M., Funaki H., Tanida H., Sera M., Matsumura T., Iga F. Existence Region of Phase III' in CeB_6 . // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 2011. - V. 80, N.Suppl.A. - P. SA056-1-3.
57. Cameron A.S., Friemel G., Inosov D.S. Multipolar phases and magnetically hidden order: review of the heavy-fermion compound $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$. // *Reports on Progress in Physics*. - 2016. - V. 79, N.6. - P. 066502-1-27.
58. Nakao H., Magishi K.I., Wakabayashi Y., Murakami Y., Koyama K., Hirota K., Endoh Y., Kunii S. Antiferro-Quadrupole Ordering of CeB_6 Studied by Resonant X-Ray Scattering. // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 2001. - V. 70, N.7. - P. 1857-1860.
59. Yakhov F., Plakhty V., Suzuki H., Gavrilov S., Burlet P., Paolasini L., Vettier C., Kunii S. Zero-field ordering in the intermediate phase of CeB_6 observed by X-ray scattering: what orders? // *Physics Letters A*. - 2001. - V. 285, N.3-4. - P. 191–196.
60. Hanzawa K., Kasuya T. Antiferro-Quadrupolar Ordering in CeB_6 . // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1984. - V. 53, N.5. - P. 1809-1818.

61. Shiina R., Shiba H., Thalmeier P. Magnetic-Field Effects on Quadrupolar Ordering in a Γ_8 -Quartet System CeB_6 . // Journal of the Physical Society of Japan. - 1997 - V. 66, N.4. - P. 1741-1755.
62. Shiina R., Sakai O., Shiba H., Thalmeier P. Interplay of Field-Induced Multipoles in CeB_6 . // Journal of the Physical Society of Japan. - 1998 - V. 67, N.3. - P. 941–949.
63. Sera M., Kobayashi S. Magnetic properties of the 4 sublattice model for the antiferro (AF) quadrupolar order dominated by the AF octupolar and AF exchange interactions –a simple model for CeB_6 . // Journal of the Physical Society of Japan. - 1999. - V. 68, N.5. - P. 1664-1678.
64. Plakhty V.P., Regnault L.P., Goltsev A.V., Gavrilov S.V., Yakhov F., Flouquet J., Vettier C., Kunii S. Itinerant magnetism in the Kondo crystal CeB_6 as indicated by polarized neutron scattering. // Physical Review B. - 2005. - V. 71, N.10. - P. 100407-1-4.
65. Friemel G., Li Y., Dukhnenko A.V., Shitsevalova N.Y., Sluchanko N.E., Ivanov A., Filipov V.B., Keimer B., Inosov D.S. Resonant magnetic exciton mode in the heavy-fermion antiferromagnet CeB_6 . // Nature Communications. - 2012. - V. 3, N.830. - P. 1-6.
66. Jang H., Friemel G., Ollivier J., Dukhnenko A.V., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Keimer B., Inosov D.S. Intense low-energy ferromagnetic fluctuations in the antiferromagnetic heavy-fermion metal CeB_6 . // Nature Materials. - 2014. - V. 13. - P. 682-687.
67. Lee K.N., Bell B. Exchange Interactions and Fluctuations in CeB_6 . // Physical Review B. - 1972. - V. 6, N.3 - P. 1032-1040.
68. Fujita T., Suzuki M., Kijimatsubara T., Kunii S., Kasuya T., Ohtsuka T., Anomalous specific heat of CeB_6 . // Solid State Communications. - 1980. - V. 35, N.7. - P. 569-572.
69. Zirngibl E., Hillebrands B., Blumenröder S., Loewenhaupt M., Güntherodt G., Carpenter J.M., Winzer K., Fisk Z. Crystal-field excitations in CeB_6 studied by Raman and neutron spectroscopy. // Physical Review B. - 1984. - V. 30, N.7. - P. 4052-4054.
70. Schlottmann P. Theory of Electron Spin Resonance in Ferromagnetically Correlated Heavy Fermion Compounds. // Magnetochemistry. - 2018. - V. 4, N.2. - P. 27-1-20.
71. Demishev S., Semeno A., Bogach A., Samarin N., Ohta H., Okubo S., Shitsevalova N., Sluchanko N. Magnetic Resonance and Nature of Magnetism in CeB_6 . // Solid State Phenomena. - 2009. - V. 152-153. - P. 353-356.
72. Schlottmann P., Electron spin resonance in heavy-fermion systems. // Physical Review B. - 2009. - V. 79, N.4. - P. 045104-1-6.
73. Schlottmann P. Electron spin resonance in antiferro-quadrupolar-ordered CeB_6 . // Physical Review B. - 2012. - V. 86, N.7. - P. 075135-1-11.

74. Вайнштейн Э.Е., Блохин С.М., Падерно Ю.Б. Рентгеноспектральное исследование гексаборида самария. // Физика Твёрдого Тела. - 1964. - V. 6, N.10. - P. 2909-2912.
75. Хомский Д.И. Проблема промежуточной валентности. // Успехи Физических Наук. - 1979. - V. 129, N.11. - P. 443-485.
76. Wachter P. Intermediate valence in heavy fermions. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. - 1994. - V. 19, N.132. - P. 177-382.
77. Cohen R. L., Eibschütz M., West K.W. Electronic and Magnetic Structure of SmB_6 . // Physical Review Letters. – 1970. – V.24, N.8. – P. 383-386.
78. Kohn W., Lee T.K. Fluctuation effects in mixed-valence systems at zero temperature. // Philosophical Magazine A. - 1982. - V. 45, N.2. - P. 313-322.
79. Mizumaki M., Tsutsui S., Iga F. Temperature dependence of Sm valence in SmB_6 studied by X-ray absorption spectroscopy. // Journal of Physics: Conference Series. - 2009. - V. 176, N.1. - P. 012034-1-4.
80. Phelan W. A., Koohpayeh S. M., Cottingham P., Freeland J. W., Leiner J. C., Broholm C. L., McQueen T. M. Correlation between Bulk Thermodynamic Measurements and the Low-Temperature-Resistance Plateau in SmB_6 . // Physical Review X. - 2014. - V. 4, N.3. - P. 031012-1-10.
81. Aono M., Nishitani R., Oshima C., Tanaka T., Bannai E., Kawai S. LaB_6 and SmB_6 (001) surfaces studied by angle-resolved XPS, LEED, and ISS. // Surface Science. - 1979. - V. 86. - P. 631-637.
82. Nickerson J.C., White R.M., Lee K.N., Bachmann R., Geballe T.H., Hull G.W. Physical properties of SmB_6 . // Physical Review B. - 1971. - V. 3, N.6 - P. 2030-2042.
83. Mandrus D., Sarrao J.L., Lacerda A., Migliori A., Thompson J.D., Fisk Z. Low-temperature thermal expansion of SmB_6 : Evidence for a single energy scale in the thermodynamics of Kondo insulators. // Physical Review B. - 1994. V.49, N.23. - P. 16809-16812.
84. Travaglini G., Wachter P. Intermediate-valent SmB_6 and the hybridization model: An optical study. // Physical Review B. - 1984. - V. 29, N.2. - P. 893-898.
85. Allen J.W., Batlogg B., Wachter P. Large low-temperature Hall effect and resistivity in mixed-valent SmB_6 . // Physical Review B. - 1979. - V. 20, N.12. - P. 4807-4813.
86. Cooley J.C., Aronson M.C., Fisk Z., Canfield P.C. SmB_6 : Kondo insulator or exotic metal? // Physical Review Letters. - 1995. - V. 74, N.9. - P. 1629-1632.
87. Roman J., Pavlík V., Flachbart K., Herrmannsdörfer Th., Rehmann S., Konovalova E.S., Paderno Yu.B. Transport and magnetic properties of mixed valent SmB_6 . // Physica B: Condensed Matter. - 1997. - V. 230-232. - P.715-717.

88. Gabáni S., Flachbart K., Farkašovský P., Pavlík V., Bat'ko I., Herrmannsdörfer T., Konovalova E., Paderno Y. // *Physica B: Condensed Matter*. - 1999. - V. 259-261. - P. 345-346.
89. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase // *Nature*. - 2008. - V. 452, N.7190 - P. 970-974
90. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. // *Nature Physics*. - 2009. - V. 5, N.6. - P. 438-442.
91. Takimoto T. SmB_6 : A Promising Candidate for a Topological Insulator. // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 2011. - V. 80, N.12. - P. 123710-1-4.
92. Lu F., Zhao J., Weng H., Fang Z., Dai X. Correlated Topological Insulators with Mixed Valence. // *Letters*. - 2013. - V. 110, N.9. - P. 096401-1-5.
93. Alexandrov V., Coleman P., Erten O. Kondo Breakdown in Topological Kondo Insulators. // *Physical Review Letters*. - 2015. - V. 114, N.17. - P. 177202-1-5.
94. He X., Gan H., Du Z., Ye B., Zhou L., Tian Y., Deng S., Guo G., Lu H., He H. Magnetoresistance anomaly in topological kondo insulator SmB_6 nanowires with strong surface magnetism. // *Advanced Science*. - 2018. - V. 5, N.7. - P. 1700753.
95. Chen K., Weng T.-C., Schmerber G., Gurin V.N., Kappler J.-P., Kong Q., Baudelet F., Polian A., Nataf L. Surface- and pressure-induced bulk Kondo breakdown in SmB_6 . // *Physical Review B*. - 2018. - V. 97, N.23. - P. 235153-1-6.
96. Hlawenka P., Siemensmeyer K., Weschke E., Varykhalov A., Sánchez-Barriga J., Shitsevalova N.Y., Dukhnenko A.V., Filipov V.B., Gabáni S., Flachbart K., Rader O., Rienks E.D.L. Samarium hexaboride is a trivial surface conductor. // *Nature Communications*. - 2018. - V. 9, N.517. - P. 1-7.
97. Kimura S., Nanba T., Kunii S., Kasuya T. Low-energy optical excitation in rare-earth hexaborides. // *Physical Review B*. - 1994 - V. 50, N.3. - P. 1406-1414.
98. Peña O., Lysak M., MacLaughlin D.E., Fisk Z. Nuclear spin relaxation, hybridization, and low-temperature 4f spin fluctuations in intermediate-valent SmB_6 . // *Solid State Communications*. - 1981. - V. 40. - P. 539-541.
99. Caldwell T., Reyes A.P., Moulton W.G., Kuhns P.L., Hoch M.J.R., Schlottmann P., Fisk Z. High-field suppression of in-gap states in the Kondo insulator SmB_6 . // *Physical Review B*. - 2007. - V. 75, N.7. - P. 075106-1-7.
100. Kasuya T., Mixed-Valence State in SmB_6 . // *Europhysics Letters* - 1994. - V. 26, N.4. - P. 283-288.

101. Kikoin K.A., Mishchenko A.S. Magnetic excitations in intermediate-valence semiconductors with a singlet ground state. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 1995. - V. 7, N.2. - P. 307-313.
102. Uemura T., Chiba Y., Kunii S., Kasaya M., Kasuya T., Date M. Higher Harmonic Electron Spin Resonance of Eu^{2+} in SmB_6 . // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1986. - V. 55, N.1. - P. 43-46.
103. Kojima K., Kasaya M., Koi Y. Electron Paramagnetic Resonance Study of Gd^{3+} and Eu^{2+} in the Mixed Valence Compound SmB_6 . // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1978. - V. 44, N.4. - P. 1124-1130.
104. Gabáni S., Orendáč M., Pristáš G., Gažo E., Diko P., Piovarči S. Transport properties of variously doped SmB_6 . // *Philosophical Magazine*. - 2016. - V. 96, N.31. - P. 3274-3283.
105. Demishev S.V., Semeno A.V., Sluchanko N.E., Samarin N.A., Singleton J., Ardavan A., Blundell S.J., Hayes W., Kunii S. Magneto-optical microwave spectroscopy of the coherent magnetic state in the mixed valence compound SmB_6 in the frequency range 40-120 GHz. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. - 1996. - V. 64, N.10. - P. 760-766.
106. Wolos A., Lotnikow Al., Drabinska A., Szyszko S., Kaminska M., Strzelecka S.G., Hruban A., Materna A., Piersa M. Three-dimensional topological insulators Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , and $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ - a microwave spectroscopy study. // *AIP Conference Proceedings*. - 2013. V. 1566, N.1. - P. 197-198.
107. Ly O., Basko D.M. Theory of electron spin resonance in bulk topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2016. - V. 28. - P. 155801-1-8.
108. Talanov Yu., Sakhin V., Kukovitskii E., Garif'yanov N., Teitel'baum G. Study of the Bi_2Te_3 Doped with Manganese. // *Applied Magnetic Resonance*. - 2017. - V. 48, N.2. - P. 143-154.
109. Alekseev P.A., Ivanov A.S., Dorner B., Schober H., Kikoin K.A., Mishchenko A.S., Lazukov V.N., Konovalova E.S., Paderno Yu.B., Rumyantsev A.Yu. Lattice Dynamics of Intermediate Valence Semiconductor SmB_6 . // *Europhysics Letters*. - 1989. - V.10, N.5. - P. 457-464.
110. Alekseev P.A., Mignot J.M., Rossat-Mignod J., Lazukov V.N., Sadikov I.P., Konovalova E.S., Paderno Yu.B. Magnetic excitation spectrum of mixed-valence SmB_6 studied by neutron scattering on a single crystal. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 1995. - V. 7, N.2. - P. 289-305.

111. Алексеев П.А. Нейтронная спектроскопия и сильнокоррелированные электроны: взгляд изнутри. // Успехи Физических Наук. - 2017. - V. 187, N.1. - P. 65-98.
112. Fuhrman W.T., Leiner J., Nikolić P., Granroth G.E., Stone M.B., Lumsden M.D., DeBeer-Schmitt L., Alekseev P.A., Mignot J.-M., Koohpayeh S.M., Cottingham P., Adam Phelan W., Schoop L., McQueen T.M., Broholm C. Interaction Driven Subgap Spin Exciton in the Kondo Insulator SmB_6 . // Physical Review letters. - 2015. - V. 114, N.3. - P. 036401-1-5.
113. Aeppli G., Fisk Z., Kondo Insulators. // Comments on condensed matter physics. - 1992. - V.16. - P. 155-162.
114. Riseborough P.S. Collapse of the coherence gap in Kondo semiconductors. // Physical Review B. - 2003. - V.68, N.23. - P. 235213-1-12.
115. Tandon S., Beleggia M., Zhu Y., De Graef M. On the computation of the demagnetization tensor for uniformly magnetized particles of arbitrary shape. Part II: numerical approach. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2004. - V. 271, N.1. - P. 27-38.
116. Van der Pauw, L.J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. // Philips Technical Review. - 1958. - V.20, N.8. - P. 220-224.
117. Падерно Ю.Б., Лазоренко В.И., Ковалев А.В. Зонная очистка и выращивание монокристаллов гексаборида лантана. // Порошковая металлургия. - 1981. - V. 226. - P. 60-65.
118. Schwab G. EPR of Gd ions in Jahn-Teller-distorted rare-earth crystals TbAsO_4 , TmAsO_4 , and TmVO_4 . // Physica Status Solidi B. - 1975. - V. 68. - P. 359-367.
119. Sugiyama K., Koyoshi Y., Kunii S., Kasuya T., Date M. High Field Magnetization of GdB_6 . // Journal of the Physical Society of Japan. - 1988. - V. 57, N.5. - P. 1762-1770.
120. Szyzewski A., Lis S., Kruczyński Z., Pietrzak J., But S., Elbanowski M. EPR Study of Gadolinium(III) Complexes with Heteropolyanions: $[\text{Gd}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ and $[\text{GdP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{12-}$. // Acta Physica Polonica A. - 1996. - V. 90, N.2. - P. 345-351.
121. Taylor R.H., Coles B.R. Electron spin resonance of $\text{Gd}(^4f_7)$ in Pd. // Journal of Physics F: Metal Physics. - 1974. - V. 4, N.2. - P. 303-314.
122. Huang C.Y., Some experimental aspects of spin glasses: A review. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1985. - V. 51, N. 1-3. - P. 1-74.
123. Oshikawa M., Affleck I. Low-Temperature Electron Spin Resonance Theory for Half-Integer Spin Antiferromagnetic Chains. // Physical Review Letters. - 1999. - V. 82, N.25. - P. 5136-5139.

124. Demishev S.V., Inagaki Y., Ohta H., Okubo S., Oshima Y., Pronin A.A., Samarin N.A., Semeno A.V., Sluchanko N.E. Anomalous temperature dependence of the ESR linewidth in CuGeO_3 doped with magnetic impurities and the universal relations in the Oshikawa-Affleck theory. // *Europhysics Letters*. - 2003. - V. 63, N.3. - P. 446-452.
125. Abrahams E., Wölfle P. Phenomenology of ESR in heavy-fermion systems: Fermi-liquid and non-Fermi-liquid regimes. // *Physical Review B*. - 2009. - V. 80, N.23. - P. 235112-1-8.
126. Portnichenko P.Y., Demishev S.V., Semeno A.V., Ohta H., Cameron A.S., Surmach M.A., Jang H., Friemel G., Dukhnenko A.V., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Schneidewind A., Ollivier J., Podlesnyak A., Inosov D.S. Magnetic field dependence of the neutron spin resonance in CeB_6 . // *Physical Review B*. - 2016. - V. 94, N.3. - P. 035114-1-6.
127. Nagata K., Tazuke Y. Short Range Order Effects on EPR Frequencies in Heisenberg Linear Chain Antiferromagnets. // *Journal of the Physical Society of Japan*. - 1972. - V. 32, N.2. - P. 337-345.
128. Fradkin E., Kivelson S.A., Lawler M.J., Eisenshtein J.P., Mackenzie A.P. Nematic fermi fluids in condensed matter physics. // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. - 2010. - V. 1. - P. 153-178.
129. Penc K., Läuchli A.M. Spin Nematic Phases in Quantum Spin Systems. // Lacroix C., Mendels P., Mila F. *Introduction to Frustrated Magnetism.*: Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. - V. 164. - P. 331-364.
130. Demishev S.V., Krasnorussky V.N., Bogach A.V., Voronov V.V., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Glushkov V.V., Sluchanko N.E. Electron nematic effect induced by magnetic field in antiferroquadrupole phase of CeB_6 . // *Scientific Reports*. - 2017. - V. 7, N.17430. - P. 1-8.
131. Syers P., Kim D., Fuhrer M.S., Paglione J. Tuning bulk and surface conduction in the proposed topological Kondo insulator SmB_6 . // *Physical Review Letters*. - 2015. - V. 114, N.9. - P. 096601-1-5.
132. Kim D. J., Xia J., Fisk Z. Topological surface state in the Kondo insulator samarium hexaboride. // *Nature Materials*. - 2014. - V. 13, N.5. - P. 466-470.
133. Alexandrov V., Dzero M., Coleman P. Cubic topological Kondo insulators. // *Physical Review Letters*. - 2013. - V. 111, N.22. - P. 226403-1-5.
134. M. Sundermann, H. Yavaş, K. Chen, D. J. Kim, Z. Fisk, D. Kasinathan, M. W. Haverkort, P. Thalmeier, A. Severing, and L. H. Tjeng, 4f Crystal Field Ground State of the Strongly Correlated Topological Insulator SmB_6 . // *Physical Review Letters*. - 2018. - V. 120, N.1. - P. 016402-1-6.

135. Park W.K., Sun L., Noddings A., Kim D.J., Fisk Z., Greene L.H. Topological surface states interacting with bulk excitations in the Kondo insulator SmB_6 revealed via planar tunneling spectroscopy. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. - 2016. - V. 113, N.24. - P. 6599-6604.
136. Luo Y., Chen H., Dai J., Xu Z., Thomson J.D. Heavy surface state in a possible topological Kondo insulator: Magnetothermoelectric transport on the (011) plane of SmB_6 . // *Physical Review B*. - 2015. - V. 91, N.7. 075130-1-6.
137. Jiang J., Li S., Zhang T., Sun Z., Chen F., Ye Z.R., Xu M., Ge Q.Q., Tan S.Y., Niu X.H., Xia M., Xie B.P., Li Y.F., Chen X.H., Wen H.H., Feng D.L. Observation of possible topological in-gap surface states in the Kondo insulator SmB_6 by photoemission. // *Nature Communications* - 2013. - V. 4, N.3010. - P. 1-8.
138. Neupane M., Alidoust N., Xu S-Y., Kondo T., Ishida Y., Kim D.J., Liu C., Belopolski I., Jo Y.J., Chang T-R., Jeng H-T., Durakiewicz T., Balicas L., Lin H., Bansil A., Shin S., Fisk Z., Hasan M.Z. Surface electronic structure of the topological Kondo-insulator candidate correlated electron system SmB_6 . // *Nature Communications*. - 2013. - V. 4, N.2991. - P. 1-7.
139. Erten O., Ghaemi P., Coleman P. Kondo breakdown and quantum oscillations in SmB_6 . // *Physical Review Letters*. - 2016. - V. 116, N.4. - P. 046403-1-5.
140. Glushkov V.V., Kuznetsov A.V., Churkin O.A., Demishev S.V., Paderno Yu.B., Shitsevalova N.Yu., Sluchanko N.E. Spin gap formation in SmB_6 . // *Physica B*. - 2006. - V.378-380. - P. 614-615.
141. Fuhrman T.W., Chamorro J.R., Alekseev P.A., Mignot J.-M., Keller T., Rodrigues-Riuvera J.A., Qui Y., Nikolić P., McQueen T.M., Broholm C.L. Screened moments and intrinsic in-gap states in samarium heaboride. // *Nature Communications*. - 2018. - V. 9, N.1539. - P. 1-7.
142. Демишев С.В., Ищенко Т.В., Самарин А.Н. Аномальные магнитные свойства и спиновые поляроны в моносилициде марганца. // *Физика низких температур*. - 2015. - Т. 41, Н.12. - С. 1243-1253.
143. Riseborough P.S. Theory of the dynamic magnetic response of $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$: A heavy-fermion semiconductor. // *Physical Review B*. - 1992. - V. 45, N.24. - P. 13984-13995.
144. Yu U., Min B.I. Magnetic-phase transition in the magnetic-polaron system studied with the Monte Carlo method: Anomalous specific heat of EuB_6 . // *Physical Review*. - 2006. - V. 74, N.9. - P. 094413-1-5.
145. Curnoe C., Kikoin K.A. Electron self-trapping in intermediate-valent SmB_6 . // *Physical Review B*. - 2000. - V. 61, N.23. - P. 15714-1-12.