

КОЛЛЕКТИВНЫЕ И КВАЗИЛОКАЛЬНЫЕ МОДЫ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ГЕКСАБОРИДОВ Yb_6 И YbB_6 С ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ СТРУКТУРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ

Н. Е. Случанко^{a}, Е. С. Жукова^b, Л. Н. Алябьева^b, Б. П. Горшун^b, А. В. Муратов^c,
Ю. А. Алещенко^c, А. Н. Азаревич^a, М. А. Анисимов^a, Н. Ю. Шицевалова^d,
С. Е. Половец^d, В. Б. Филипов^d*

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

^b *Центр фотоники и двумерных материалов, Московский физико-технический институт
(Государственный университет), 141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^c *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук,
119991, Москва, Россия*

^d *Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, Национальной академии наук Украины,
03142, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 10 августа 2022 г.,
после переработки 3 сентября 2022 г.
Принята к публикации 3 сентября 2022 г.

При комнатной температуре измерены широкодиапазонные спектры отражения гексаборидов YbB_6 и Yb_6 с ян-теллеровской неустойчивостью борного каркаса. Анализ оптической проводимости обнаруживает наряду с друдевской электронной составляющей сильно передемпфированные коллективные моды, которые в Yb_6 характеризуются большими диэлектрическими вкладами $\Delta\varepsilon=2000\text{--}5700$. Доля неравновесных носителей в гексабориде иттрия (Yb_6), находящемся на границе структурной неустойчивости ряда гексаборидов, достигает 85–90 %, тогда как в легированном полупроводнике — гексабориде иттербия (YbB_6) их концентрация не превышает 25 %. Показано, что в отличие от предсказаний модели топологического кондо-изолятора «металлизация» поверхности в Yb^{2+}B_6 может быть объяснена дополнительным легированием приповерхностного слоя ионами Yb^{3+} .

DOI: 10.31857/S00044451023020049
EDN: OQGWUY

1. ВВЕДЕНИЕ

Гексабориды (RB_6) редкоземельных (РЗ) и переходных металлов демонстрируют большое разнообразие физических свойств. Среди них имеются немагнитные металлы (например, LaB_6 с рекордными значениями параметров термоэмиссии [1, 2]), антиферромагнетики со сложной магнитной структурой (PrB_6 , NdB_6 , GdB_6 , TbB_6 , DyB_6 и HoB_6) [3–5], магнитная кондо-решетка CeB_6 [6], ферромагнитный полуметалл (EuB_6) [7], узкозонный полупроводник (YbB_6) [8], сверхпроводник (YB_6) [9] и топо-

логический кондо-изолятор (SmB_6) с промежуточной валентностью ионов Sm [10]. Столь разнообразное поведение определяется особенностями кристаллической структуры (слабосвязанное состояние тяжелого R -иона в полостях B_{24} жесткого ковалентного борного каркаса) и наличием нескольких одновременно активных взаимодействий, включая решеточные, орбитальные, зарядовые и спиновые степени свободы [11], что позволяет отнести RB_6 к системам с сильными электронными корреляциями (СКЭС). Недавно было обнаружено, что в высших бориды $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ развитие ян-теллеровской (ЯТ) неустойчивости в кластерах B_6 приводит к возникновению коллективных возбуждений в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра, которые включают в себя ЯТ-моду, и кроме того, обуславливают

* E-mail: nes@lt.gpi.ru

квазилокальные колебания R -ионов, приводя к периодическому изменению (модуляции) электронной плотности в зоне проводимости [12, 13]. Было показано, что следствием коллективных возбуждений в YbB_6 является переход значительной (более 70 % в LaB_6) доли электронов проводимости в неравновесное состояние (горячие носители) с сильным рассеянием [12, 13].

Для проверки влияния ЯТ-неустойчивости борного каркаса на свойства различных гексаборидов, включая полупроводники, представляет интерес выполнить измерения оптических спектров YbB_6 с двух- и трехвалентными РЗ-ионами и провести сравнительный анализ вкладов в оптическую проводимость в этих СКЭС. С этой целью в работе при комнатной температуре исследованы спектры отражения монокристаллических образцов узкозонного полупроводника YbB_6 и сверхпроводника YB_6 , располагающегося на границе структурной неустойчивости ряда RB_6 .

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Высококачественные монокристаллы полупроводника YbB_6 с природным бором (18.9 % ^{10}B и 81.1 % ^{11}B), а также монокристаллические образцы сверхпроводника YB_6 с природным бором (температура сверхпроводящего перехода $T_c \approx 7.4 K$ [9]) и изотопически чистым бором (99.5 % ^{11}B , $T_c \approx 4.5 K$ [9]) были выращены методом вертикальной бестигельной индукционной зонной плавки в атмосфере аргона [14]. Для характеристики выращенных кристаллов использовались рентгеноструктурный, оптический спектральный анализ и микроанализ, а также были выполнены измерения сопротивления и эффекта Холла. Измерения коэффициента отражения в ИК-диапазоне проводились на кристаллах в форме дисков диаметром около 5 мм, методика подготовки образцов к измерениям подробно описана в [12, 13]. В диапазоне частот $\nu = 40\text{--}8000\text{ cm}^{-1}$ спектры коэффициента отражения $R(\nu)$ измерялись с помощью ИК-фурье-спектрометра Vertex 80V с эталонными зеркалами, изготовленными напылением золота на стеклянную подложку. Ниже 20 cm^{-1} коэффициент отражения YbB_6 был измерен на ЛОВ-спектрометре (ЛОВ — лампа обратной волны) [15]. Для измерений спектров оптической проводимости $\sigma(\nu)$ и диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\nu)$ в интервале $3700\text{--}35000\text{ cm}^{-1}$ применялся эллипсометр Woollam V-VASE. Полученные по данным эллипсометрии коэффициенты отражения объединялись с измеренными ИК-спектрами. Данные [16] были

использованы для расширения спектрального диапазона примерно до 400000 cm^{-1} . Проводимость на постоянном токе σ_{DC} и холловское сопротивление в магнитном поле $H = 3.4\text{ кЭ}$ измерялись стандартным 5-контактным методом на постоянном токе с коммутацией.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

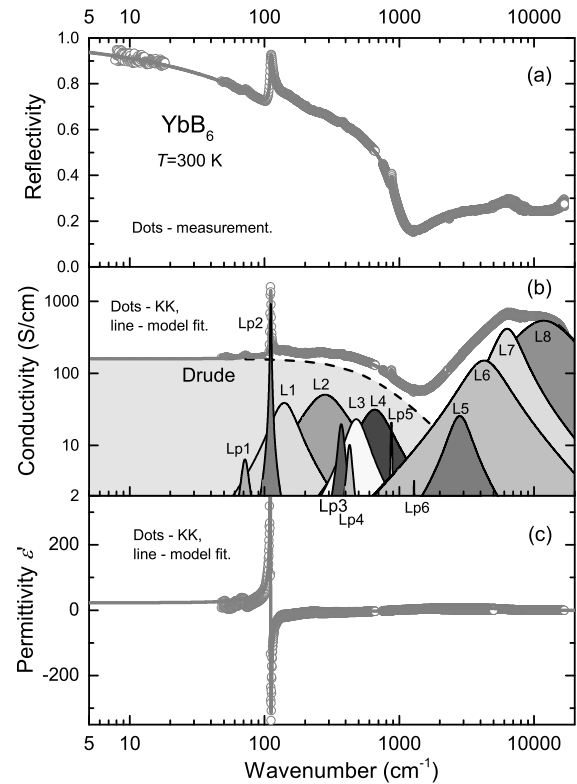


Рис. 1. (a) Спектр коэффициента отражения монокристалла YbB_6 (точки) и результат обработки спектра методом наименьших квадратов (линия) с использованием соотношения (1) для моделирования отклика свободных носителей заряда (Друде) и выражения (2) для коллективных возбуждений (L1–L4) в зоне проводимости. Соответствующие вклады в спектры динамической проводимости показаны отдельно на панели (b). Узкие линии Lp1–Lp6 отвечают фоновым особенностям. Спектр диэлектрической проницаемости представлен на панели (c). На панелях (b) и (c) точки соответствуют результату анализа спектра отражения с помощью соотношений Крамерса–Кронига (экстраполяция к нулевой частоте выполнена с помощью выражения Хагена–Рубенса с измеренной статической проводимостью; для высокочастотной экстраполяции использовалось выражение $R \sim \nu^{-4}$), а линиями показан результат его обработки по методу наименьших квадратов

На рис. 1a и рис. 2a, 2c точками показаны широкополосные спектры коэффициента отражения соответственно кристаллов YbB_6 и YB_6 . Особенности

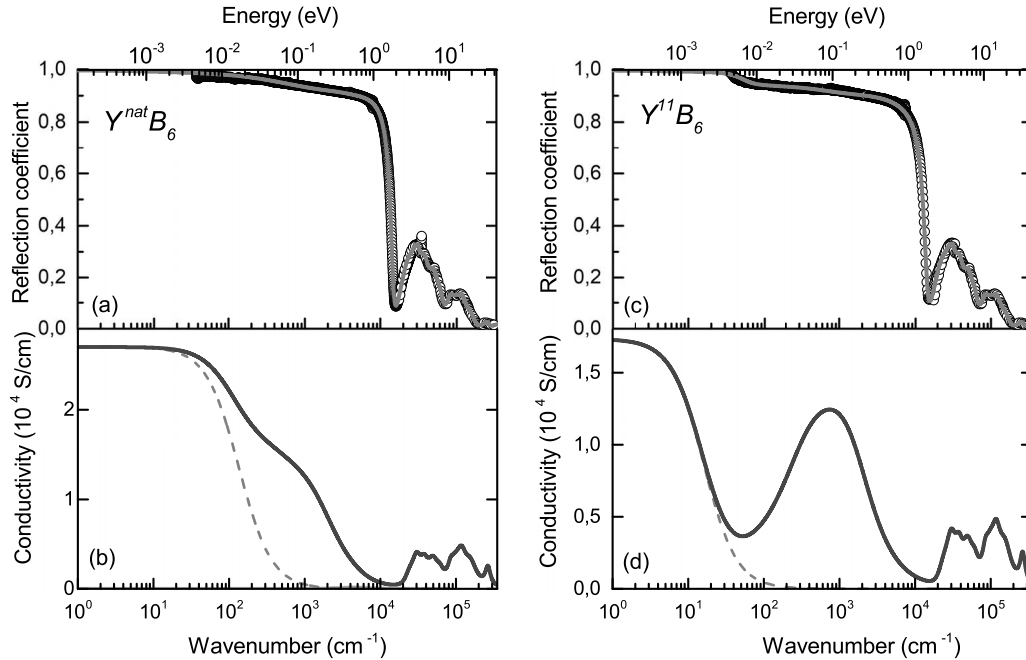


Рис. 2. Спектры коэффициента отражения (точки) гексаборида иттрия с природным $Y^{nat}B_6$ (a) и изотопически чистым бором $Y^{11}B_6$ (c) и результаты их обработки методом наименьших квадратов (линии) с использованием соотношения (1) для моделирования отклика свободных носителей заряда в рамках модели Друде (соответствующие вклады показаны штриховыми линиями на панелях b, d) и выражения (2) для набора коллективных возбуждений L1+L2+L3+L4

выше 1200 см^{-1} на рис. 1 и выше 20000 см^{-1} на рис. 2 обусловлены электронными межзонами переходами и ниже не обсуждаются. На более низких частотах спектры выглядят типично металлическими с плазменным минимумом при $\nu \approx 1200\text{ см}^{-1}$ (ширина зоны $\sim 150\text{ мэВ}$) в узкозонном легированном полупроводнике YbB_6 (рис. 1a) и $\nu \approx 17000\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2.1\text{ эВ}$) в неравновесном металле YB_6 [9] (см. рис. 2a и 2c). Для анализа оптического отклика металлов обычно используется модель Друде с комплексной проводимостью:

$$\sigma_{Drude}^*(\nu) = \frac{\sigma_{DC}^{Drude}}{1 - i\nu/\gamma^{Drude}}, \quad (1)$$

где σ_{DC}^{Drude} — проводимость на постоянном токе, γ^{Drude} — скорость релаксации носителей заряда. Как видно на рис. 1, 2, спектры отражения YbB_6 и YB_6 не описываются соотношением (1); штриховыми линиями на рис. 1b, 2c, 2d показана наилучшая аппроксимация моделью Друде с измеренными в работе σ_{DC}^{Drude} и найденными значениями γ^{Drude} (см. табл. 1). Аналогично подходу, развитому в [12, 13] для $Gd_xLa_{1-x}B_6$, ИК-отклик всех трех исследованных кристаллов гексаборидов YbB_6 и YB_6 , описывался аддитивной суммой вкладов от свободных носителей заряда (1) и минимального набора коллективных возбуждений, обусловленных ко-

оперативной ЯТ-неустойчивостью в кластерах B_6 , необходимого для описания измеренных спектров отражения. Коллективные ЯТ-моды в спектрах RB_6 моделировались выражением Лоренца

$$\sigma^*(\nu) = \frac{0.5f\nu}{\nu\gamma + i(\nu_0^2 - \nu^2)}, \quad (2)$$

где ν_0 — резонансная частота, $f = \Delta\epsilon\nu_0^2$ — сила осциллятора, $\Delta\epsilon$ — диэлектрический вклад и γ — коэффициент затухания. Чтобы удовлетворительно аппроксимировать измеренные спектры отражения в интервале $\nu \leq 17000\text{ см}^{-1}$ для образцов YB_6 с металлической проводимостью оказывается достаточным ввести 3–4 лоренциана (см. вклады L1–L4 на рис. 3). В случае легированного полупроводника YbB_6 наряду с коллективными модами (L1–L4) в спектре отражения регистрируются также узкие фоновые особенности (см. Lp1–Lp6 на рис. 1a, 1b). Очевидно, что в отличие от металла YB_6 (ширина зоны проводимости $\sim 2.1\text{ эВ}$, см. рис. 2b, 2d), в полупроводнике YbB_6 колебательные состояния Lp1–Lp6 в спектрах хорошо разрешаются, поскольку они слабо экранируются электронами проводимости низкой концентрации (см. табл. 1 ниже). Таким образом, полученный результат свидетельствует о наличии в оптическом отклике кристаллов YbB_6 и YB_6 в интервале $100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ ши-

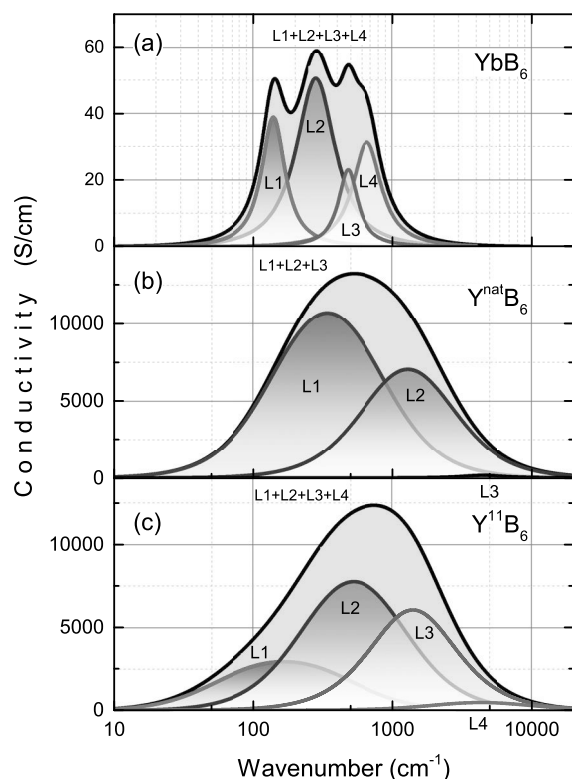


Рис. 3. Коллективные возбуждения (L1, L2, L3 и L4, показаны на панелях отдельно) в спектрах проводимости (a) полупроводника YbB_6 и металлов (b) $\text{Y}^{\text{nat}}\text{B}_6$ и (c) Y^{11}B_6 .

рокого пика ИК-поглощения, подобного обнаруженному в спектрах $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ [12, 13]. На рис. 1b и 2b, 2d представлены спектры оптической проводимости, полученные для исследованных кристаллов RB_6 . Отметим, что вклады (i) от свободных носителей (Друде) и (ii) широкого ИК-пика четко различаются, причем из двух кристаллов YB_6 пик $\sigma(\nu)$ проявляется наиболее отчетливо для Y^{11}B_6 , который по результатам [9] характеризуется наименьшим количеством стабилизирующих структуру вакансий Y и бора и является более неравновесным (см. рис. 2d).

На рис. 3 представлены вклады в спектры проводимости от коллективных возбуждений, полученные вычитанием друдеской составляющей. Отметим, что для исследуемых в работе кристаллов YB_6 спектральная форма пика хорошо воспроизводится при учете двух основных лоренцевских членов (см. рис. 2b и 2d), тогда как третье и четвертое более слабые слагаемые необходимы для описания нелоренцевской формы пика. Напротив, для описания суммарного вклада от коллективных возбуждений в полупроводнике YbB_6 требуется учет четырех лоренцианов (L1–L4 на рис. 1b и 3a), причем все составляющие достаточно надежно разрешаются в оптических спектрах. Как видно из срав-

нения рис. 3b и 3c, в Y^{11}B_6 коллективное возбуждение (L1+L2+L3+L4) расположено заметно выше по частоте по сравнению с $\text{Y}^{\text{nat}}\text{B}_6$, что в сочетании с уменьшенной амплитудой и интервалом низких частот, в котором регистрируется друдеский вклад, обеспечивает ярко выраженный характер пика в случае Y^{11}B_6 . Следует отметить, что в [9] было обнаружено значительное смещение особенностей на кривых теплоемкости $C(T)$ и производной удельного сопротивления $dp/dT(T)$ вверх по шкале температур в кристаллах Y^{11}B_6 по сравнению с $\text{Y}^{\text{nat}}\text{B}_6$, что соответствует взаимному расположению коллективных возбуждений в оптических спектрах (рис. 3). Указанное смещение было связано в [9] с развитием структурной неустойчивости вблизи границы диапазона существования RB_6 , приводя к значительным структурным искажениям в кристаллах Y^{11}B_6 с меньшей концентрацией вакансий и обуславливая также заметное подавление температуры сверхпроводящего перехода ($\Delta T_c \sim 3 \text{ K}$ [9]). Характеристики обеих компонент — (i) Друде (σ_{DC} и γ_{Drude}) и (ii) суммы лоренцианов L1–L4 (f — сила осциллятора, $\Delta\epsilon$ — диэлектрический вклад и γ_{peak} — параметр затухания), полученные при анализе в рамках соотношений (1), (2), представлены в табл. 1. В табл. 2 для YbB_6 приведены характеристики особенностей Lp1–Lp6 в спектрах $\sigma(\nu)$, отвечающих колебательным состояниям (см. рис. 1b). Видно, что коллективные возбуждения в YB_6 характеризуются большими диэлектрическими вкладами $\Delta\epsilon$ в диапазоне от $\Delta\epsilon \approx 2000$ (Y^{11}B_6) до $\Delta\epsilon \approx 5700$ ($\text{Y}^{\text{nat}}\text{B}_6$) и оказываются сильно пердемпфированными (относительные константы затухания $\gamma/\nu_0 = 2.5\text{--}4.2$). Указанные параметры сравнимы с наблюдавшимися в [12, 13] для гексаборидов $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, а также для додекаборидов LuB_{12} [17] и $\text{Tm}_{0.19}\text{Yb}_{0.81}\text{B}_{12}$ [18]. Значительно меньшие значения $\Delta\epsilon \sim 19$ и $\gamma/\nu_0 \sim 1.5$ реализуются в полупроводнике YbB_6 , что свидетельствует о существенной роли электронной компоненты в коллективной моде высших боридов (см. табл. 1).

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты рис. 1–3, по-видимому, свидетельствуют о том, что в высших боридах RB_6 и RB_{12} реализуется общий механизм, приводящий к возникновению в оптических спектрах этих СКЭС дополнительного вклада от коллективных возбуждений. При этом вследствие двукратного орбитального вырождения верхней занятой молекулярной орбитали молекулы B_6 являются ЯТ-активными,

Таблица 1. Параметры носителей заряда в модели Друде (см. (1)) и коллективного возбуждения (L1+L2+L3+L4, см. (2)) для монокристаллов YbB₆, Y^{nat}B₆ и Y¹¹B₆

	YbB ₆	Y ¹¹ B ₆	Y ^{nat} B ₆
σ_{DC}^{Drude} (Ом ⁻¹ см ⁻¹) (Гц)	160 (1.4 · 10 ¹³)	17331 (1.6 · 10 ¹⁶)	27027 (2.4 · 10 ¹⁶)
γ^{Drude} (см ⁻¹)	640	300	135
$(\nu_{pl}^{Drude})^2$ (10 ⁶ см ⁻²)	6.1	300	200
f_{peak} (10 ⁶ см ⁻²)	1.8	1670	1800
$\Delta\varepsilon_{peak}$	19	2015	5702
ν_{peak} (см ⁻¹)	~450	1100	530
γ_{peak} (см ⁻¹)	~670	2720	2250
γ_{peak}/ν_{peak}	~1.5	2.47	4.24
$f_{peak} + (\nu_{pl}^{Drude})^2$ (10 ⁶ см ⁻²)	7.9	1970	2000
n_{Hall} (10 ²² см ⁻³)	0.0025	1.12	1.4
n_{peak}/n_{total}	0.23	0.84	0.89
m^*/m_0	0.27	0.5	0.6
μ_{Hall} (см ² В ⁻¹ с ⁻¹)	47	10	12
μ_{Drude} (см ² В ⁻¹ с ⁻¹)	20	31	69

Таблица 2. Характеристики (ν — частота, $\Delta\varepsilon$ — диэлектрический вклад, γ — параметр затухания и f — сила осциллятора) особенностей Lp1 – Lp6 в ИК-спектрах полупроводника YbB₆, отвечающих колебательным состояниям (см. рис. 1b)

YbB ₆	Lp1	Lp2	Lp3	Lp4	Lp5	Lp6
ν (см ⁻¹)	72	111	371	428	873	1287
$\Delta\varepsilon$	0.75	9.6	0.36	0.14	0.03	0.0025
γ (см ⁻¹)	4.8	1.6	40	52	17	13
f (см ⁻²)	3.9 · 10 ³	1.2 · 10 ⁵	5 · 10 ⁴	2.6 · 10 ⁴	2.3 · 10 ⁴	4.1 · 10 ³

их структура лабильна относительно структурных ЯТ-искажений. В результате любые структурные дефекты (вакансии бора, беспорядок, обусловленный случайным распределением изотопов ^{10}B и ^{11}B в кластере B_6 , примеси и др.) приводят к снятию вырождения и понижению симметрии молекулы B_6 . В гексаборидах редкоземельных и переходных элементов с жестким ковалентным борным каркасом структурная ЯТ-неустойчивость кластеров B_6 резко усиливается, приводя к статическому и кооперативному динамическому эффектам Яна–Теллера, которые надежно регистрируются в структурных исследованиях, например, в GdB_6 [19]. Следствием кооперативного динамического эффекта Яна–Теллера является возникновение коллективных мод, с которыми оказывается связанной значительная часть носителей заряда в RB_6 . При этом в конденсированных фазах металлов и полупроводников RB_6 , наряду с плазменной частотой, которая, например, в неравновесном металле Yb_6 принимает значения $\nu_{pl} \approx 17000 \text{ см}^{-1}$ (около 2.1 эВ, см. рис. 2), появляется дополнительный масштаб энергий $\nu_{peak} \approx 450\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ (60–140 мэВ), отвечающий скоррелированным ян-теллеровским структурным искажениям (ferrodistortive effect) борного каркаса. Подчеркнем, что коллективные возбуждения, наблюдающиеся в оптических спектрах высших боридов, являются следствием кооперативного динамического ЯТ-эффекта, причем характерные частоты ν_{peak} оказываются непосредственно связанными с величиной расщепления верхних занятых молекулярных орбиталей кластеров B_6 .

Используя соотношения для плазменной частоты носителей заряда $\nu_{pl} = [ne^2/(\pi m^*)]^{1/2}$ (n — концентрация электронов, e — заряд) и силы осциллятора $f = \Delta\varepsilon\nu_0^2 = ne^2(\pi m^*)^{-1}$, для каждого из трех исследованных кристаллов было найдено отношение n/m^* и при сопоставлении с величиной холловской концентрации n_H была в грубом приближении оценена эффективная масса зонных носителей (см. табл. 1). Как следует из табл. 1, полученные значения $m^*(\text{Yb}_6) \sim 0.5\text{--}0.6m_0$ сравнимы с найденными в LaB_6 из измерений квантовых осцилляций [20], тогда как $m^*(\text{YbB}_6) \sim 0.27m_0$ оказывается несколько больше величины $0.2m_0$, оцененной в ARPES-экспериментах [21]. При этом очень малые значения холловской подвижности

$$\mu_{Hall} = \sigma_{DC} \cdot [e \cdot n_{Hall}] \approx 10\text{--}12 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$$

в Yb_6 подтверждают вывод о том, что это соединение располагается на границе абсолютной неустой-

чивости структурного ряда RB_6 [9]. Подвижность друдевской компоненты

$$\mu_{Drude} = [e \cdot 2\pi\gamma^{Drude}m^*]^{-1} \approx 30\text{--}70 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$$

в Yb_6 оказывается значительно (в 3–5 раз) больше общей холловской подвижности, что представляется естественным для системы с доминированием вклада неравновесных носителей заряда. Оценки доли носителей в неравновесной (n_{peak}) компоненте Yb_6 на уровне 85–90 % от полного числа электронов проводимости (см. табл. 1) свидетельствуют о развитии структурной/электронной неустойчивости в этом соединении, причем в соответствии с выводами [9] располагающееся ближе к стехиометрическому составу соединение Y^{11}B_6 характеризуется большей относительной концентрацией n_{peak}/n_{total} . Напротив, для легированного полупроводника YbB_6 холловская подвижность оказывается примерно в 2 раза выше, чем μ_{Drude} (см. табл. 1), что свидетельствует о сильном рассеянии носителей в друдевском канале (см. обсуждение ниже).

При обсуждении колебательных компонент Lp1 – Lp6 в спектрах $\sigma(\nu)$ YbB_6 отметим, что возбуждения на частотах 1225 см^{-1} (Lp6) и 866 см^{-1} (Lp5) наблюдались ранее соответственно в работах [22] и [23] и были отнесены к фононному ИК-поглощению в B_6 -кластерах. Пики на частотах 72 см^{-1} и 111 см^{-1} (рис. 1) следует связать с квазилокальными колебаниями, соответственно, ионов Yb^{3+} и Yb^{2+} в полостях B_{24} жесткого борного ковалентного каркаса (см., например, [23]). С учетом частотной зависимости глубины скин-слоя, меняющейся в интервале $70\text{--}115 \text{ см}^{-1}$ в пределах $\delta = 22\text{--}27 \text{ мкм}$, отношение силы осцилляторов $f(\text{Lp1})/(f(\text{Lp2}) + f(\text{Lp1}))$ (см. табл. 2) позволяет получить грубую оценку сверху $n(\text{Yb}^{3+}) \sim 2.5\%$ доли ионов Yb^{3+} в слое толщиной около δ вблизи поверхности кристаллов YbB_6 . В предположении о том, что носители в полупроводнике YbB_6 обусловлены легированием кристаллов Yb^{2+}B_6 ионами Yb^{3+} , оценки холловской концентрации n_{Hall}/n_{Yb} (табл. 2) приводят к значительно меньшей величине $n(\text{Yb}^{3+}) \sim 0.18\%$ (см. также [8]), что свидетельствует о появлении избыточной по сравнению с объемом кристаллов концентрации Yb^{3+} именно в приповерхностном слое. Такая «металлизация» приповерхностного слоя YbB_6 за счет его сильного по сравнению с объемом кристалла легирования ионами Yb^{3+} может служить объяснением, альтернативным модели коррелированного топологического кондо-изолятора [21], что подтверждается также выводом ARPES-исследований [24]

об отсутствии дираковского спектра в этом соединении. Отметим, что выбор подхода к описанию диэлектрического состояния в YbV_6 между моделями топологического кондо-изолятора, топологического изолятора d - p -типа [25] и обычного «зонного» изолятора активно обсуждался в [21, 25–27]. В частности, в [27] были выполнены эксперименты под давлением до 36 ГПа, которые позволили обнаружить переход полупроводник – полуметалл вблизи 14 ГПа и связать его с ростом концентрации ионов Yb^{3+} . Поскольку приповерхностный слой оказывается более структурно искаженным, можно предположить, что вблизи поверхности в кристаллах YbV_6 концентрация трехвалентного иттербия значительно превышает ее значения в объеме, обуславливая «металлизацию» поверхности в этом соединении. Нам представляется, что низкая по сравнению с холловской подвижность друдевских носителей в YbV_6 (см. табл. 1) связана с сильным рассеянием на деформационном потенциале в окрестности ионов Yb^{3+} , которые ответственны за легирование и формирование примесной полосы в этом узкозонном полупроводнике.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием инфракрасной фурье-спектроскопии и оптической эллипсометрии при комнатной температуре исследованы спектры отражения монокристаллов полупроводника YbV_6 и сверхпроводника YV_6 . Показано, что в этих гексаборидах наряду со спектральной компонентой Друде в оптической проводимости присутствуют широкие коллективные возбуждения с большими диэлектрическими вкладами, которые в случае YV_6 принимают значения $\Delta\epsilon = 2000$ –5700. Происхождение коллективных мод, включающих в себя в гексабориде иттрия до 90 % всех носителей заряда, связывается с кооперативным динамическим эффектом Яна – Теллера кластеров V_6 . Анализ фононных линий в спектрах YbV_6 вместе с результатами измерений эффекта Холла позволяет оценить концентрацию ионов Yb^{3+} в объеме и в приповерхностном слое кристалла в предположении легирования полупроводника Yb^{2+}V_6 этими ионами. По-видимому, «металлизация» приповерхностного слоя YbV_6 обусловлена структурными искажениями вблизи поверхности кристалла, благоприятствующими переходу иттербия в трехвалентное состояние.

Благодарности. Авторы признательны В. В. Глушкову за полезные дискуссии.

Финансирование. Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования ФИАН им. П. Н. Лебедева при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№. ФСМГ-2021-0005).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bakr, R. Kinjo, Y.W. Choi et al., Phys. Rev. Special Topics — Accelerators and Beams **14**, 060708 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.14.060708
2. M. Trenary, Sci. Tech. Adv. Mat. **13**, 023002 (2012).
3. Y. Onuki, A. Umezawa, W.K. Kwok et al, Phys. Rev. B **40**, 11195 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevB.40.11195
4. M. Amara, S.E. Luca, R.M. Galera et al., Phys. Rev. B **72**, 064447 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.064447
5. K. Segawa, A. Tomita, K. Iwashita, et al., J. Magn. Magn. Mat. **104–107**, 1233 (1992). DOI: 10.1016/0304-8853(92)90563-4
6. A. S. Cameron, G. Friemel, and D. S. Inosov, Rep. Prog. Phys. **79**, 066502 (2016).
7. M. C. Aronson, J. L. Sarrao, Z. Fisk et al., Phys. Rev. B **59**, 4720 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.4720
8. V. V. Glushkov, A. D. Bozhko, A. V. Bogach et al., Phys. Stat. Sol. RRL **10**, 320 (2016).
9. N. Sluchanko, V. Glushkov, S. Demishev et al., Phys. Rev. B **96**, 144501 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.144501
10. D. J. Kim, J. Xia, and Z. Fisk, Nat. Mater. **13**, 466 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.106408
11. E. Dagotto, Science **309**, 257 (2005).
12. E. S. Zhukova, B. P. Gorshunov, G. A. Komandin et al., JETP Lett. **110**, 79 (2019).
13. E. S. Zhukova, B. P. Gorshunov, G. A. Komandin et al., Phys. Rev. B **100**, 104302 (2019)
14. H. Werheit, V. Filipov, N. Shitsevalova et al., J. Phys. Condens. Matter **24**, 385405 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/38/385405
15. Б. П. Горшунов, А. А. Волков, А. С. Прохоров, И. Е. Спектор. ФТТ **50**, 1921 (2008).
16. S.-I. Kimura, T. Nanba, S. Kunii, and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3388 (1990). DOI: 10.1143/JPSJ.59.3388

- 17.** B. P. Gorshunov, E. S. Zhukova, G. A. Komandin et al., JETP Lett. **107**, 100 (2018). DOI: 10.1134/S0021364018020029
- 18.** N. E. Sluchanko, A. N. Azarevich, A. V. Bogach et al., J. Phys. Condens. Matter **31**, 065604 (2019). DOI: 10.1088/1361-648X/aaf44e
- 19.** N. B. Bolotina, A. P. Dudka, O. N. Khrykina et al., Phys. Rev. B **100**, 205103 (2019).
- 20.** M. Hartstein, Hsu Liu, Yu-Te Hsu et al., Science **23**, 101632 (2020).
- 21.** M. Xia, J. Jiang, Z. R. Ye et al., Sci. Rep. **4**, 5999 (2014).
- 22.** Z. Yahia, S. Turrell, J. Turrell and J. P. Mercurio, J. Molecular Struct. **224**, 303 (1990).
- 23.** S.-I. Kimura, T. Nanba, S. Kunii, and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 371 (1992).
- 24.** E. Franzeskakis, N. de Jong, J. X. Zhang et al., Phys. Rev. B **90**, 235116 (2014).
- 25.** Tay-Rong Chang, Tanmoy Das, Peng-Jen Chen et al., Phys. Rev. B **91**, 155151 (2015).
- 26.** Chang-Jong Kang, J. D. Denlinger, J. W. Allen, et al., Phys. Rev. Lett. **116**, 116401 (2016).
- 27.** Yazhou Zhou, Dae-Jeong Kim, Priscila F. S. Rosa et al., Phys. Rev. B **92**, 241118 (2015).