

ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА НА ИОНАХ  $\text{Sm}^{3+}$  В  $\text{SmB}_6$ 

Т. С. Альтигулер\*

Физико-технический институт им. Е. К. Завойского  
420029, Казань, Россия

М. С. Бреслер

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
194021, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 5 ноября 1998 г.

В полупроводнике с флуктуирующей валентностью  $\text{SmB}_6$ , как чистом, так и легированном ионами редкоземельных элементов  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , исследован электронный парамагнитный резонанс на ионах самария со стабилизированной валентностью  $\text{Sm}^{3+}$ . Впервые на ионах редкоземельных элементов наблюдался не только динамический, но и статический эффект Яна—Теллера. Обсуждается связь эффекта Яна—Теллера в полупроводнике с флуктуирующей валентностью с экситонной природой основного состояния такого полупроводника.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Гексаборид самария  $\text{SmB}_6$  является классическим объектом физики материалов с флуктуирующей валентностью [1]. Валентность ионов самария в нем имеет среднее значение +2.6, но фактически флуктуирует с частотой  $10^{13}$ – $10^{14}$  Гц между состояниями  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Кристаллическая структура  $\text{SmB}_6$  подобна структуре  $\text{CsCl}$  и представляет собой две вставленные друг в друга простые кубические решетки, построенные из атомов самария и октаэдров бора (рис. 1).

Исследование материалов с флуктуирующей валентностью представляет значительный интерес, так как это состояние является пространственно-однородным, а при низких температурах обнаруживает черты когерентного, т. е. макроскопически-квантового состояния. Исследование  $\text{SmB}_6$  методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) оказалось весьма эффективным. В работе [2] было показано, что основное состояние  $\text{SmB}_6$  имеет характеристики, свойственные экситонному диэлектрику. В работе [3] обнаружена необычная конфигурация иона гадолиния  $4f^7 5d^1$ , возникшая благодаря локализации на гадолинии дополнительного электрона.

Известно, что эффект Яна—Теллера обычно не наблюдается на ионах редкоземельных элементов, если исследовать его методом ЭПР. Согласно традиционной точке зрения, сильная спин-орбитальная связь, характерная для редкоземельных ионов, стабилизирует высокосимметричное состояние и препятствует возникновению эффекта Яна—Теллера [4]. Между тем недавно на ионах  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{SmB}_6$  наблюдался

\* E-mail: tatiana@dionis.kfti.kcn.ru

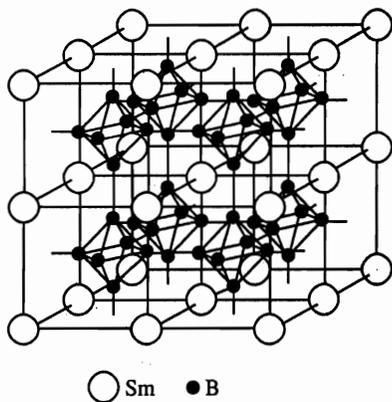


Рис. 1. Кристаллическая структура гексаборида самария  $\text{SmB}_6$

динамический эффект Яна—Теллера [3, 5, 6]. В данной работе сообщается об обнаружении статического и динамического эффектов Яна—Теллера на ионах  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{SmB}_6$ . Предварительные результаты настоящей работы были представлены на конференции LT-21 [7] и частично опубликованы в [8].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования ЭПР были выполнены на монокристаллах гексаборида самария как чистого, так и легированного редкоземельными ионами: европием  $\text{Eu}^{2+}$  (с концентрацией  $c \approx 0.01\text{--}0.04$  ат.%), гадолинием  $\text{Gd}^{3+}$  ( $c \approx 0.05$  ат.%) и эрбием  $\text{Er}^{3+}$  ( $c \approx 0.05$  ат.%).

Для приготовления образцов использовался самарий, очищенный фракционной сублимацией. Спектральный анализ показал, что суммарная примесь редкоземельных элементов в самарии составляла не более  $10^{-4}$  ат.%. Кристаллы выращивались методом раствор-расплав и представляли собой пластинки и иглы соответственно с размерами  $2 \times 1 \times 0.1$  мм<sup>3</sup> и  $3 \times 0.2 \times 0.2$  мм<sup>3</sup>.

Измерения проводились на радиоспектрометре фирмы «Varian» на частоте 9.3 МГц в диапазоне температур 1.6–4.2 К. На всех образцах гексаборида самария наблюдались спектры ЭПР от легирующей редкоземельной примеси. Спектр ЭПР на ионах  $\text{Eu}^{2+}$  описывался спин-гамильтонианом кубической симметрии и подобен приведенному в работах [9, 10]. Спектры ЭПР на трехвалентных ионах  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в общих чертах совпадали с наблюдавшимися в [3, 5], где они описывались динамическим эффектом Яна—Теллера. Во всех образцах виден также слабый узкий (ширина линии  $\Delta H \approx 5$  Э) сигнал с  $g$ -фактором  $\approx 2$ , возможно, от неупорядоченного бора с оборванной связью. В наших монокристаллах никогда не наблюдались сигналы от дефектов, описанные в работах [11, 12].

Во всех образцах, как легированных редкими землями, так и чистых, в области высоких полей 8–16 кЭ наблюдались сигналы ЭПР с характерными для ионов  $\text{Sm}^{3+}$   $g$ -факторами. Флуктуации ионов самария между состояниями  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{2+}$  с частотой  $\nu \sim 10^{13}\text{--}10^{14}$  Гц, значительно превышающей частоту ЭПР-спектрометра ( $10^{10}$  Гц), делают невозможным наблюдение сигнала ЭПР непосредственно на этих ионах. Однако уже давно установлено, что наличие примесей и дефектов в  $\text{SmB}_6$  приводит к стабилизации валентности части ионов самария в парамагнитном состоянии  $\text{Sm}^{3+}$  [13]. Та-

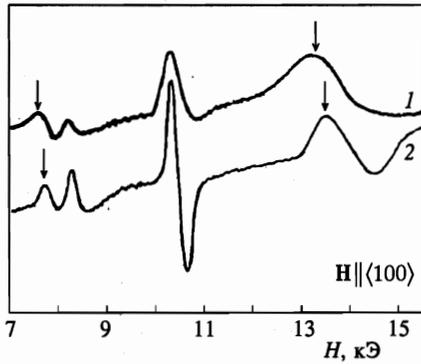


Рис. 2

Рис. 2. Примеры записи сигналов ЭПР на ионах  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{SmB}_6$  при двух температурах:  $T = 3.8$  К (кривая 1),  $T = 1.6$  К (кривая 2). Стрелками отмечены линии, относящиеся к квартету  $\Gamma_8$ , остальные линии соответствуют дублетам  $\Gamma_6$

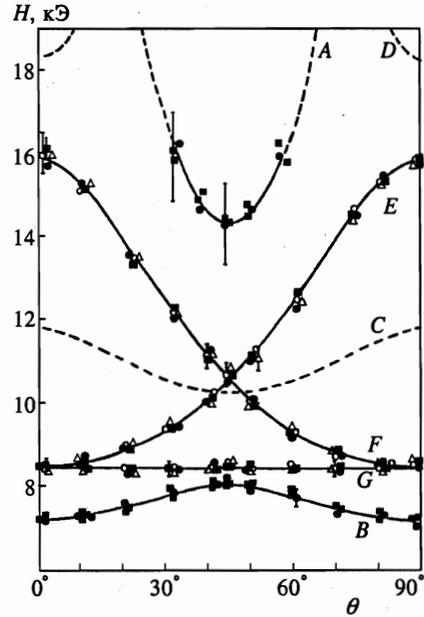


Рис. 3

Рис. 3. Угловая зависимость положений резонансных линий иона  $\text{Sm}^{3+}$  при повороте магнитного поля в плоскости (100) при  $T = 1.6$  К. Экспериментальные положения линий обозначены черными квадратами для чистого  $\text{SmB}_6$ , черными кругами для  $\text{SmB}_6$ , легированного  $\text{Eu}^{2+}$ , треугольниками и светлыми кругами для  $\text{SmB}_6$ , легированного соответственно  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Линии A, B, C и D — теоретически рассчитанные положения линий квартета  $\Gamma_8$ , линии E, F, G — теоретически рассчитанные положения линий для дублетов  $\Gamma_{6x}$ ,  $\Gamma_{6y}$ ,  $\Gamma_{6z}$

ким образом, легирование  $\text{SmB}_6$  редкоземельными примесями привело к стабилизации 0.04–0.1 ат. % ионов самария в состоянии  $\text{Sm}^{3+}$ . В чистом  $\text{SmB}_6$  стабилизирующую роль, по-видимому, играют вакансии и дефекты.

На рис. 2 приведен типичный спектр ЭПР для иона  $\text{Sm}^{3+}$  в чистом и легированном ионами  $\text{Eu}^{2+}$  образцах  $\text{SmB}_6$  при  $\theta = 45^\circ$  ( $\theta$  — угол между направлением магнитного поля и осью [100] в плоскости (100)). Для образцов, легированных трехвалентными ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , наблюдаются только линии ЭПР, не отмеченные стрелками на рис. 2. В зависимости от угла  $\theta$  одновременно наблюдалось от 3 до 5 линий ЭПР. На рис. 3 приведены угловые зависимости положений резонансных линий при температуре 1.6 К для всех исследованных образцов.

Экспериментальные данные могут быть описаны теоретически с помощью представления о двух типах спектров: одного, соответствующего кубическому центру (квартет), и другого, соответствующего анизотропному дублету (сохранение кубической симметрии обеспечивается наличием трёх видов таких дублетов, оси симметрии которых

ориентированы вдоль осей  $x, y, z$ ; дублеты  $\Gamma_{6x}, \Gamma_{6y}, \Gamma_{6z}$  представлены на рис. 3 линиями  $E, F, G$ ). Были определены параметры этих спектров, причем для квартета получились значения:  $P = 0.465$ ,  $Q = -0.1$ , а для дублета  $g_{\parallel} = 0.42 \pm 0.02$ ,  $g_{\perp} = 0.79 \pm 0.02$ . Заметим, что наблюдаемые величины  $P$  и  $Q$  близки к теоретическим значениям для иона  $\text{Sm}^{3+}$  со спином  $5/2$ :  $P_{\text{th}} = 0.525$ ,  $Q_{\text{th}} = 0.144$ , т.е. перенормировка этих параметров, связываемая обычно с близостью уровня  $7/2$  к основному состоянию  $5/2$ , не слишком велика. Для квартета с эффективным спином  $3/2$  теория предсказывает четыре возможных перехода. При  $\theta = 0^\circ$  это переходы  $-3/2 \rightarrow 3/2$  (линия  $B$  на рис. 3),  $1/2 \rightarrow 3/2$  и  $-3/2 \rightarrow -1/2$  (линия  $C$ ),  $-1/2 \rightarrow 3/2$  и  $-3/2 \rightarrow 1/2$  (линия  $D$ ) и  $-1/2 \rightarrow 1/2$  (линия  $A$ ). Однако в эксперименте наблюдаются только два перехода:  $-3/2 \rightarrow 3/2$  (линия  $B$ ) и  $-1/2 \rightarrow 1/2$  (линия  $A$ ) в диапазоне углов  $\theta = 30-60^\circ$ . Максимальное поле спектрометра было  $16$  кЭ, поэтому переход  $-1/2 \rightarrow 1/2$  при остальных углах не виден, недоступен экспериментально также переход  $-1/2 \rightarrow 3/2$  (линия  $D$ ). Переход  $1/2 \rightarrow 3/2$  (линия  $C$ ) не наблюдается при  $\theta = 0^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$  из-за недостаточно высокой интенсивности и наличия сигнала помехи при  $H \sim 12$  кЭ, при других углах он запрещен или частично запрещен. Из рис. 3 видно, что предлагаемые теоретические значения параметров хорошо описывают угловую зависимость положений пяти наблюдавшихся линий ЭПР. Значения  $g$ -факторов полностью совпали для всех образцов независимо от того, был ли легирован образец, и не зависели от валентности легирующей примеси.

Путем двойного интегрирования были оценены интенсивности наиболее сильных линий дублетов и квартета. Поскольку способ оценки интенсивности линий сравнительно грубый, а сама интенсивность в ряде случаев мала из-за малой величины  $g$ -факторов, ошибка в определении амплитуды сигнала значительно превышает ошибку в определении положения линий, т.е.  $g$ -факторов. Тем не менее можно утверждать, что соотношения интенсивностей линий также находятся в согласии с экспериментом (рис. 4).

Дальнейший анализ результатов показал, что состояние дублета не является независимым центром, а происходит от расщепления квартета  $\Gamma_8$  аксиальным (тетрагональным) полем. В этом случае, как известно [14], квартет  $\Gamma_8$  расщепляется на два дублета, причем  $g$ -факторы этих дублетов связаны с параметрами  $P$  и  $Q$  квартета. Для одного из этих состояний получаем:  $g_{\parallel} = +2Q = -0.2$ ,  $g_{\perp} = (1/2)|3P - Q| = 0.747$ , что очень близко к экспериментально наблюдаемым значениям  $g$ -факторов (эксперимент по ЭПР дает абсолютную величину  $g$ -фактора). (Заметим, что в работе [15] указано, что при таком расщеплении происходит частичная перенормировка  $g$ -факторов, причем  $g_{\parallel}$  перенормируется сильнее, чем  $g_{\perp}$ .)

Исследование температурной зависимости интенсивностей резонансных линий для чистого и легированного ионами  $\text{Eu}^{2+}$  образца  $\text{SmB}_6$  (взяты только наиболее сильные линии) показывает, что с ростом температуры происходит относительное уменьшение числа дублетов и возрастание числа квартетов (соответствующие данные представлены на рис. 5). Таким образом, в этих образцах часть ионов находится в поле тетрагональной симметрии, описываемой дублетами  $\Gamma_{6x}, \Gamma_{6y}, \Gamma_{6z}$ , а другая часть — в поле кубической симметрии (квартет  $\Gamma_8$ ). С повышением температуры количество центров, описываемых квартетом  $\Gamma_8$ , увеличивается, а число тетрагональных центров уменьшается. В  $\text{SmB}_6$ , содержащем трехвалентные ионы  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , ионы  $\text{Sm}^{3+}$  находятся только в поле тетрагональной симметрии.

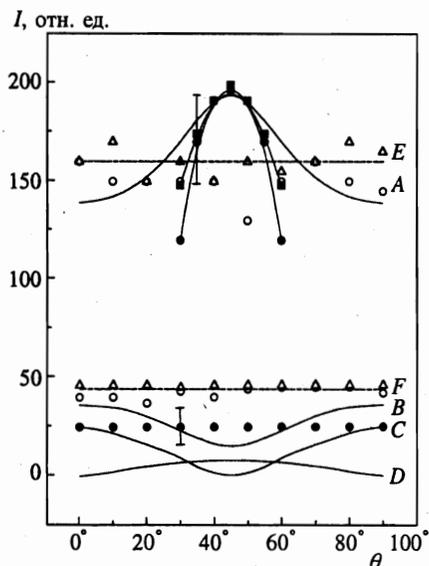


Рис. 4

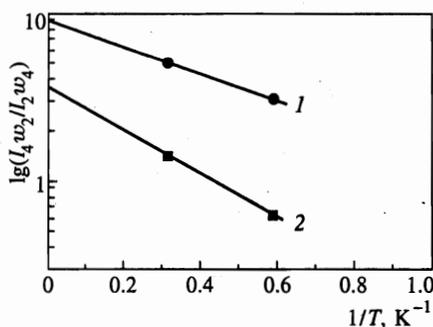


Рис. 5

Рис. 4. Угловая зависимость интенсивности резонансных линий ЭПР ионов  $\text{Sm}^{3+}$  при повороте магнитного поля в плоскости (100) при  $T = 1.6$  К. Интенсивность экспериментально наблюдаемых сигналов ЭПР обозначена: черными квадратами для чистого  $\text{SmB}_6$ , черными и светлыми кругами для  $\text{SmB}_6$ , легированного  $\text{Eu}^{2+}$ , соответственно для квартета  $\Gamma_8$  (линии А и В) и дублета  $\Gamma_6$  (линии Е и F), треугольниками для  $\text{SmB}_6$ , легированного  $\text{Gd}^{3+}$ . Сплошные линии А, В, С, D — теоретически рассчитанные интенсивности линий ЭПР для квартета  $\Gamma_8$ , штриховые линии Е, F — теоретически рассчитанные интенсивности линий ЭПР для дублета  $\Gamma_6$ .

Рис. 5. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР от температуры для  $\text{SmB}_6$ , легированного  $\text{Eu}^{2+}$  (кривая 1) и для чистого  $\text{SmB}_6$  (кривая 2). Отношения интенсивностей нормированы на теоретическое значение отношения вероятностей переходов, так что отрезки на оси ординат непосредственно дают отношение статистических весов  $N_4/N_2$ .

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формальное описание экспериментальных результатов основано на сосуществовании центра с кубической симметрией  $\Gamma_8$  и центров с тетрагональной симметрией (дублет  $\Gamma_6$ ), получающихся от расщепления кубического центра тетрагональным полем. Основным состоянием оказывается тетрагонально-искаженное. Такое описание, однако, не отвечает на вопрос о механизме, который в некоторых случаях вызывает расщепление состояний, а в других позволяет наблюдать и нерасщепленный квартет.

Расщепление состояния квартета тетрагональным полем может быть вызвано как нарушением локальной симметрии (например, присутствием примеси или дефекта вблизи иона со стабилизированной валентностью), так и эффектом Яна—Теллера. Рассмотрим обе возможности.

1. Средняя валентность флуктуирующих ионов самария +2.6. В соответствии с принципом зарядовой компенсации [13] на каждую вакансию в подрешетке самария

приходится  $2.6/0.4 = 6.5$  (т. е. 6–7) ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Легирование кристалла  $\text{SmB}_6$  европием ( $\text{Eu}^{2+}$ ) создает  $0.6/0.4 = 1.5$  (1–2) иона  $\text{Sm}^{3+}$  на каждый ион  $\text{Eu}$ . Аналогично этому введение трехвалентных ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  должно перевести часть ионов с флуктуирующей валентностью в состояние  $\text{Sm}^{2+}$ . В действительности, введение трехвалентных ионов приводит еще к созданию дефектов решетки, так что интенсивность сигнала ЭПР на ионах  $\text{Sm}^{3+}$  от введения эрбия или гадолиния не уменьшается, а несколько увеличивается. Ионы  $\text{Sm}^{3+}$  (6–7 центров), компенсирующие заряд вакансии, могут располагаться как вблизи вакансии, так и вдали от нее. Однако, если ионы  $\text{Sm}^{3+}$  находятся по соседству с вакансией, только часть возможных конфигураций будет иметь тетрагональную симметрию; все другие конфигурации, в которых могут находиться ионы  $\text{Sm}^{3+}$  в соседних узлах, будут иметь более низкую симметрию. Отсутствие в эксперименте центров с низкой симметрией указывает на то, что ионы  $\text{Sm}^{3+}$  не группируются вблизи вакансии, заряд которой они компенсируют.

С другой стороны, ЭПР ионов  $\text{Eu}^{2+}$  [9, 10],  $\text{Er}^{3+}$  [5] и  $\text{Gd}^{3+}$  [10] обладает исключительно симметричными характеристиками, указывающими на кубическую симметрию окружения иона, т. е. ионы  $\text{Sm}^{3+}$ , компенсирующие эти заряды, также удалены от них.

Отсюда следует, что ионы  $\text{Sm}^{3+}$  находятся, как правило, вдали от дефектов и примесей, т. е. в симметричном окружении ионов  $\text{Sm}^{3+}$  с флуктуирующей валентностью (со средней валентностью +2.6), и наблюдение основного состояния  $\text{Sm}^{3+}$  в тетрагональном поле может быть объяснено эффектом Яна—Теллера.

2. С увеличением температуры от 1.6 до 4.2 К увеличивается относительное число квартетов  $\Gamma_8$  и, соответственно, уменьшается число дублетных состояний ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Этот результат совершенно естественен в случае эффекта Яна—Теллера и не имеет простого объяснения в случае локального нарушения симметрии. В последнем случае рост температуры должен был бы приводить лишь к наблюдению еще одного дублетного состояния. Заметим, что экспериментальные данные также можно было бы объяснить, предположив, что тетрагональное поле, расщепляющее состояния квартета, вызвано наличием дефекта вблизи иона  $\text{Sm}^{3+}$ , а термическое возбуждение может перевести ион  $\text{Sm}^{3+}$  в симметричное окружение. Такое объяснение, однако, противоречит уже приведенным соображениям, по которым соседство иона  $\text{Sm}^{3+}$  с дефектом маловероятно, и, кроме того, не позволяет трактовать ЭПР трехвалентных ионов в  $\text{SmB}_6$  с единой точки зрения.

3. Если бы тетрагональное расщепление состояния трехвалентного редкоземельного иона в кубической решетке  $\text{SmB}_6$  было связано с дефектами, то и в изоморфных соединениях с целочисленной валентностью:  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{BaB}_6$ ,  $\text{YbB}_6$ ,  $\text{CaB}_6$ , также содержащих дефекты, вакансии и примеси, должно было бы наблюдаться такое расщепление. Однако в отличие от  $\text{SmB}_6$  в этих монокристаллах наблюдается стандартный для редкоземельного иона сигнал ЭПР в кубическом поле [5].

4. В недавно вышедшей работе по исследованию  $\text{SmB}_6$  методом рамановского рассеяния [16] обнаружено расщепление состояния иона  $\text{Sm}^{3+}$ , которое приписывается динамическому эффекту Яна—Теллера.

Для описания результатов эксперимента может быть применена теория эффекта Яна—Теллера на ионах  $\text{Er}^{3+}$  в гексабориде самария [5, 6]. Она не отличается существенно от теории взаимодействия состояния  $E$  с колебаниями решетки, преобразующимися по представлению  $e_g$ , изложенной в книге Абрагама и Блини [14].

В решетке  $\text{SmB}_6$  ион  $\text{Sm}^{3+}$  находится в октаэдрическом окружении флуктуирующих ионов  $\text{Sm}$  (атомы бора образуют жесткий каркас, связанный гомополярными связями,

и в эффекте Яна—Теллера не участвуют (рис. 1)) (см., однако, о влиянии дефектов в подрешетке бора на ЭПР ионов самария в различных зарядовых состояниях [11, 12]). Колебания октаэдра, преобразующиеся по представлению  $\Gamma_3$ , хорошо известны и описаны, например, в [17]. Вклад в гамильтониан квартета  $\Gamma_8$  от взаимодействия с этими колебаниями может быть построен методом инвариантов и имеет вид

$$\hat{H} = A (Q_2 \hat{S}_2 + Q_3 \hat{S}_3) + B [(Q_3^2 - Q_2^2) \hat{S}_3 - 2Q_2 Q_3 \hat{S}_2], \quad (1)$$

где

$$\hat{S}_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \hat{S}_3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Путем унитарного преобразования

$$\hat{U} = \begin{vmatrix} 0 & \cos \Phi/2 & 0 & -\sin \Phi/2 \\ \sin \Phi/2 & 0 & -\cos \Phi/2 & 0 \\ 0 & \sin \Phi/2 & 0 & \cos \Phi/2 \\ -\cos \Phi/2 & 0 & -\sin \Phi/2 & 0 \end{vmatrix} \quad (3)$$

можно диагонализировать часть гамильтониана, линейную по колебательным координатам  $Q_2, Q_3$ ; тогда, введя, как обычно, полярные координаты  $\rho, \Phi$ :

$$Q_2 = \rho \sin \Phi, \quad Q_3 = \rho \cos \Phi, \quad (4)$$

получим значения энергии иона в упругом поле колебаний решетки:

$$E_L = \frac{1}{2} \omega_0^2 \rho^2 \pm A\rho. \quad (5)$$

Энергетические поверхности в пространстве  $E_L, \rho, \Phi$  будут иметь вид хорошо известной «мексиканской шляпы». Учет членов  $\sim \rho^2, \rho^3$ , содержащих анизотропный вклад в энергию взаимодействия иона с колебаниями решетки (множители  $\sin \Phi, \cos \Phi$ ), приводит к возникновению в конфигурационном пространстве  $\rho, \Phi$  энергетических минимумов, соответствующих в обычном пространстве деформации октаэдра ионов Sm по одной из главных кубических осей. Так возникает тетрагональное поле  $\pm A\rho$ , которое расщепляет квартет  $\Gamma_8$  на два дублета; полная кубическая симметрия задачи сохраняется вследствие равномерного заполнения дублетов с тетрагональным полем, направленным по осям  $x, y, z$ . Это — статический эффект Яна—Теллера.

Вырождение состояний иона, отвечающих различным минимумам энергии в конфигурационном пространстве, снимается туннельными переходами между этими состояниями: если туннельные переходы достаточно эффективны, то шестикратно вырожденное вибронное состояние расщепляется на вибронный квартет  $\Gamma_8$  (вообще говоря, с перенормированными параметрами, отличающимися от исходных) и вибронный дублет  $\Gamma_6$  (динамический эффект Яна—Теллера).

Если туннельное расщепление  $\Delta$  велико (по сравнению с температурой) и основное состояние является квартетом, то гамильтониан вибронного квартета можно записать

в виде

$$H = \begin{vmatrix} -\Delta - XH_z + \frac{YZ}{4}H_z & 0 & -\frac{X}{2}H_- - \frac{YZ}{8}H_- & \frac{\sqrt{3}YZ}{8}H_+ \\ 0 & -\Delta - XH_z - \frac{YZ}{4}H_z & \frac{\sqrt{3}YZ}{8}H_+ & -\frac{X}{2}H_- + \frac{YZ}{8}H_- \\ -\frac{X}{2}H_+ - \frac{YZ}{8}H_+ & \frac{\sqrt{3}YZ}{8}H_- & -\Delta + \frac{X}{2}H_z - \frac{YZ}{4}H_z & 0 \\ \frac{\sqrt{3}YZ}{8}H_- & -\frac{X}{2}H_+ + \frac{YZ}{8}H_+ & 0 & -\Delta + \frac{X}{2}H_z + \frac{YZ}{4}H_z \end{vmatrix}, \quad (6)$$

где  $X = P - Q$ ,  $Y = P + Q$ ,  $Z = c_1 + 4c_2$ , а постоянные  $c_1$  и  $c_2$  описывают матричные элементы

$$c_1 = \langle a_0 | \cos \Phi | a_0 \rangle, \quad c_2 = \langle a_0 | \cos \Phi | a_1 \rangle \quad (7)$$

между состояниями  $|a_0\rangle$  и  $|a_1\rangle$ , соответствующими разным минимумам в пространстве  $\rho$ ,  $\Phi$ . (Таким образом, набор  $c_1 = 1$ ,  $c_2 = 0$  соответствует статическому эффекту Яна—Теллера; в случае динамического эффекта Яна—Теллера на ионах  $\text{Er}^{3+}$  [5] было получено  $c_1 = 0.7$ ,  $c_2 = 0.08$ ). Если расщепление  $\Delta$  велико и можно пренебречь взаимодействием квартета и дублета, то в теорию входит только комбинация чисел  $c_1$ ,  $c_2$ , а именно,  $c = (c_1 + 4c_2)$ , а сам гамильтониан может быть представлен в стандартной для квартета форме, если ввести параметры

$$\bar{P} = \frac{1}{2}(P - Q) + \frac{1}{4}(P + Q)c, \quad \bar{Q} = -\frac{1}{2}(P - Q) + \frac{1}{4}(P + Q)c. \quad (8)$$

(Заметим, что вибранный дублет является изотропным: энергия его зеemanовского расщепления не зависит от направления магнитного поля  $H$  по отношению к осям кристалла.)

Сравнение с экспериментом показывает, что для того чтобы параметры вибранного квартета описали эксперимент, они должны совпадать с параметрами исходного квартета (в отсутствие эффекта Яна—Теллера), т. е.  $c = 2$ .

Таким образом, представление о возникновении эффекта Яна—Теллера в  $\text{SmB}_6$  позволяет удовлетворительно описать экспериментальные результаты. Предполагая, что переход дублетов в квартеты связан с переходом от статического к динамическому эффекту Яна—Теллера, оценим энергию расщепления квартетного и дублетного состояний  $E_{JT}$  по формуле для отношения интенсивностей соответствующих линий ЭПР:

$$\frac{I_4}{I_2} = \frac{N_4 w_4 \tau_4 \exp(-E_{JT}/kT)}{N_2 w_2 \tau_2}, \quad (9)$$

где  $N_2$  и  $N_4$  — статистические веса состояний дублета и квартета,  $w_2$  и  $w_4$  — вероятности перехода,  $\tau_2$  и  $\tau_4$  — времена спиновой релаксации, определяющие ширину линии. Для грубой оценки можно положить  $\tau_2 \approx \tau_4$ , а отношение  $w_4/w_2$  взять из теории, тогда получаем  $E_{JT} \approx 2.8$  К,  $N_4/N_2 \approx 3.5$  для чистого образца и  $E_{JT} \approx 1.8$  К,  $N_4/N_2 \approx 8.5$  для образца, легированного европием (см. данные рис. 5). Видно, что с точностью, с которой мы можем практически оценить искомые величины при большой ширине резонансных линий и малой амплитуде сигнала, они близки для обоих образцов, что еще раз свидетельствует в пользу эффекта Яна—Теллера как причины наблюдаемых явлений: для случая нарушения локальной симметрии не должно быть специальной

корреляции между результатами для этих величин. Полученные результаты несколько уточнены по сравнению с данными, приведенными в нашем кратком сообщении [8]. Энергия  $E_{JT}$  характеризует по порядку величины барьер, отделяющий вибронные состояния, отвечающие деформациям октаэдрического окружения иона  $\text{Sm}^{3+}$  вдоль различных кубических осей.

Отношение статистических весов состояний квартета и дублета согласно теории должно быть равно трем, так как одному симметричному состоянию соответствует три искаженных состояния. Учитывая большую ширину резонансных линий, малую амплитуду сигналов и грубое приближение, сделанное при определении характеристик эффекта Яна—Теллера, можно сделать вывод о том, что наша оценка близка к теории.

Таким образом, наблюдение в спектре ЭПР центра только одного типа, который находится при низких температурах в состоянии дублета, а при более высоких температурах переходит в состояние квартета, позволяет сделать вывод о том, что в соединении  $\text{SmB}_6$  на центрах  $\text{Sm}^{3+}$  впервые для редкоземельных ионов наблюдались и статический, и динамический эффекты Яна—Теллера.

Хотя в настоящее время вряд ли можно сомневаться, что на трехвалентных ионах редкоземельных элементов, внедренных в решетку  $\text{SmB}_6$ , наблюдается динамический эффект Яна—Теллера, но интерпретация этого эффекта различается в разных моделях: если в работе Штурма, Эльшнера и Хека [5] рассматривается обычный механизм, связанный с колебаниями решетки, то Вебер, Зигмунд и Вагнер предложили новый «электронный» механизм [18]. В работе [18] рассматривается взаимодействие иона  $\text{Er}^{3+}$  с электронными возбуждениями соседних ионов  $\text{Sm}$ , вызванными флуктуациями валентности на этих ионах: а именно, вводятся коллективные (для ионов октаэдра, окружающего ион  $\text{Er}^{3+}$ ) волновые функции симметрии  $\Gamma_1(\chi_0)$  и  $\Gamma_3(\chi_1 \text{ и } \chi_2)$ , описывающие эти возбуждения.

Однако непосредственно из гамильтониана [18] невозможно получить статический эффект Яна—Теллера, наблюдающийся для иона  $\text{Sm}^{3+}$ . Причины этого, по-видимому, заключаются в том, что Вебер, Зигмунд и Вагнер рассматривают электронные возбуждения системы, т. е. фермионы, которые, в отличие от бозонных возбуждений, не могут быть сведены к влиянию классического поля (они рождаются и исчезают парами, вследствие чего гамильтониан [18] билинеен по операторам рождения и уничтожения электронных возбуждений). Тем не менее при определенных приближениях гамильтониан Вебера, Зигмунда и Вагнера можно преобразовать к виду, аналогичному гамильтониану обычной задачи об эффекте Яна—Теллера. Если в духе адиабатического приближения считать электронные степени свободы быстрыми и провести по ним усреднение, заменив операторы рождения и уничтожения числами заполнения  $t_{ik}$ , то можно ввести дипольные моменты электронных облаков  $P_2 = t_{22} - t_{11}$  и  $P_1 = t_{12} + t_{21}$ , подобно тому, как это делается в теории двухуровневой системы. Такие дипольные моменты можно рассматривать как классические поля, действующие на ион, находящийся в октаэдрическом окружении. Соответственно, в гамильтониане [18] можно выделить член  $(\hat{S}_2 P_2 + \hat{S}_3 P_3)$ , аналогичный взаимодействию иона с колебаниями решетки симметрии  $\Gamma_3$ . Такое взаимодействие, очевидно, приведет, как и в случае колебаний решетки, к статическому эффекту Яна—Теллера, причем для локализации ионов в энергетических минимумах пространства  $\rho$ ,  $\Phi$  нужно будет учесть члены более высокого порядка по  $P_2$ ,  $P_3$  (не выписанные в гамильтониане Вебера, Зигмунда и Вагнера). Возникновение динамического эффекта Яна—Теллера в модели [18] связано в таком подходе с нарушением условий адиабатичности.

Следовательно, усреднение по быстрым (электронным) степеням свободы фактически делает неразличимым влияние на ион колебаний решетки и колебаний электронных облаков, связанных с флуктуациями валентности ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Как показано в работе Кикоина и Мищенко [19], электрон-фононное взаимодействие играет важную роль в теории флуктуирующей валентности, а быстрые переходы иона из состояния +3 в состояние +2 существенно влияют на жесткость решетки и, тем самым, на частоту колебаний решетки. Поэтому эффект Яна—Теллера в  $\text{SmB}_6$ , по-видимому, возникает в результате суммарного действия обеих причин. Заметим (как это подчеркивалось уже в работе Вебера, Зигмунда и Вагнера), что в материалах  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{CeB}_6$ ,  $\text{YbB}_6$ , в которых редкоземельные ионы имеют стабильную валентность, эффект Яна—Теллера не наблюдается, однако, в отличие от Вебера, Зигмунда и Вагнера, полагаем, что это не исключает «обычного» механизма эффекта Яна—Теллера в  $\text{SmB}_6$ , а указывает на тесную связь двух механизмов. Фактически электронные состояния иона  $\text{Sm}^{3+}$  взаимодействуют не с чистыми фононными модами, а с колебаниями решетки, перенормированными связью с флуктуациями валентности (см., например, [19], экспериментально смешанные моды были обнаружены в работах [20, 21]). Для таких смешанных мод можно воспользоваться методом инвариантов при построении гамильтониана взаимодействия, подобно тому как это сделано в работах [5, 6], однако закон дисперсии этих мод и константы взаимодействия будут отличаться от случая взаимодействия с чисто колебательными модами.

В работе [16], в которой исследовалось рамановское рассеяние в  $\text{SmB}_6$ , были обнаружены связанные электронные состояния с энергиями, лежащими в запрещенной зоне этого полупроводника. Анализ этих результатов показал, что возможным объяснением происхождения этой серии связанных состояний является динамический эффект Яна—Теллера на ионах  $\text{Sm}^{3+}$  благодаря магнитоупругому взаимодействию основного квартета  $\Gamma_8$  с квазилокальной модой колебаний  $t_{2g}$ . Это объяснение согласуется с нашими результатами, которые интерпретируются выше в представлении о статическом и динамическом эффектах Яна—Теллера на ионах  $\text{Sm}^{3+}$ . В нашем случае, однако, мы учитывали взаимодействия квартета  $\Gamma_8$  с колебательной модой  $e_g$ . Следует отметить, что свойства симметрии квартетного состояния разрешают его взаимодействие с обеими этими модами, и, возможно, наши результаты можно было бы объяснить и учетом моды  $t_{2g}$  вместо  $e_g$ . Мы, однако, выбрали более простую модель, которая удовлетворительно описывает наши результаты и успешно применялась для описания ЭПР на ионах  $\text{Er}^{3+}$ .

Таким образом, можно описать ЭПР трехвалентных ионов ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) в  $\text{SmB}_6$  с единой точки зрения при рассмотрении эффекта Яна—Теллера. Имеется интересное качественное различие между поведением эффекта Яна—Теллера этих трехвалентных ионов. В то время как для ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  наблюдается только динамический эффект Яна—Теллера, для ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{SmB}_6$  можно наблюдать как динамический, так и статический эффекты Яна—Теллера. Феноменологически это можно описать изменением постоянной  $A$  в формуле (5), микроскопически это может быть связано со стабилизацией статического эффекта Яна—Теллера хаотическими деформациями решетки (см. [14]) в случае иона  $\text{Sm}^{3+}$ .

Хотя средняя валентность флуктуирующего иона Sm в  $\text{SmB}_6$  равна +2.6, т.е. ближе к валентности ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , чем к двухвалентному  $\text{Eu}^{2+}$ , но именно внедрение ионов эрбия (и появление ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ) нарушает состояние решетки больше, чем внедрение ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , имеющих больший ионный радиус. Однако средний радиус иона с флуктуирующей валентностью, по-видимому, не является просто средним арифмети-

ческим от радиусов ионов  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Как показано в экситонной модели полупроводника с флуктуирующей валентностью [22], нормальный ион  $\text{Sm}$  сохраняет электрон в ближайшей координационной сфере, даже когда электрон уходит с  $f$ -оболочки, т. е. когда ион самария имеет формальную валентность +3. Фактически мы имеем дело с экситоном малого радиуса, а его размеры должны быть заметно больше, чем размеры свободного иона с валентностью +3, и могут быть близки к радиусу иона с валентностью +2. Такое объяснение помогает понять склонность ионов с валентностью +3 к нарушению локальной симметрии решетки (эффект Яна—Теллера), тогда как ион  $\text{Eu}^{2+}$  позволяет сохраниться кубической симметрии окружения (т. е. невозмущенному состоянию). По-видимому, именно более сильная деформация кристаллической решетки при внедрении трехвалентных ионов в  $\text{SmB}_6$  приводит к стабилизации статического эффекта Яна—Теллера и ответственна за наблюдение только тетрагонально-расщепленных состояний иона  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{SmB}_6$ , легированном ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

Таким образом, совокупность полученных нами экспериментальных результатов указывает на взаимодействие магнитных моментов ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{SmB}_6$  со смешанными электронно-фононными модами колебаний и свидетельствует в пользу экситонно-поляронной природы основного состояния полупроводника с флуктуирующей валентностью.

#### 4. ВЫВОДЫ

В полупроводнике  $\text{SmB}_6$  с флуктуирующей валентностью исследован электронный парамагнитный резонанс на ионах самария со стабилизированной валентностью  $\text{Sm}^{3+}$ . Измерения проведены на монокристаллах как чистого  $\text{SmB}_6$ , так и легированного редкоземельными ионами разной валентности:  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ . Определены параметры спин-гамильтониана и оценена энергия  $E_{JT}$  расщепления квартетного и дублетного состояний в  $\text{SmB}_6$ . Установлено, что вся совокупность наблюдаемых фактов может быть объяснена существованием в данном соединении динамического и статического эффектов Яна—Теллера, причем, насколько известно авторам, статический эффект Яна—Теллера на ионах редкоземельных элементов наблюдается впервые. Показано, что наблюдение эффекта Яна—Теллера в соединении с флуктуирующей валентностью может быть связано с экситонно-поляронной природой основного состояния такого полупроводника.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-02-16235).

#### Литература

1. Д. И. Хомский, УФН 129, 443 (1979).
2. Т. С. Альтшулер, Г. Г. Халиуллин, Д. И. Хомский, ЖЭТФ 90, 2104 (1986).
3. G. Wiese, H. Schaeffer, and B. Elschner, Europhys. Lett. 11, 791 (1990).
4. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1972).
5. H. Sturm, B. Elschner, and K. H. Hoesck, Phys. Rev. Lett. 54, 1291 (1985).
6. H. Sturm, Dissertation, Darmstadt (1985).

7. T. S. Altshuler and M. S. Bresler, *Czech. J. Phys.* **46**, Suppl. S4, 1985 (1996).
8. Т. С. Альтшулер, М. С. Бреслер, *Письма в ЖЭТФ* **66**, 645 (1997).
9. T. S. Altshuler, V. N. Mironov, and M. M. Zaripov, *J. Phys. C* **15**, 3785 (1982).
10. S. Kunii, T. Uemura, Y. Chiba, T. Kasuya, and M. Date, *J. Magn. Magn. Mater.* **52**, 271 (1985).
11. T. Uemura, Y. Chiba, M. Hagiwara, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 3737 (1986).
12. S. V. Demishev, A. V. Semeno, N. E. Sluchanko, N. A. Samarin, J. Singleton, A. Ardavan, S. J. Blundell, W. Hayes, and S. Kunii, *Письма в ЖЭТФ* **64**, 707 (1996).
13. M. Kasaya, H. Kimura, Y. Isikawa, T. Fujita, T. Kasuya, in *Valence Fluctuations in Solids*, ed. by L. M. Falicov, W. Hanke, M. B. Maple, North Holland, Amsterdam (1981), p. 251.
14. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс ионов переходных металлов*, Мир, Москва (1973).
15. А. А. Антипин, И. Н. Куркин, Л. З. Потворова, Л. Я. Шекун, *ФТТ* **7**, 3209 (1965).
16. P. Nyhus, S. L. Cooper, Z. Fisk, and J. Sarrao, *Phys. Rev. B* **55**, 12488 (1997).
17. И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Химия, Ленинград (1976), с. 195.
18. C. Weber, E. Sigmund, and M. Wagner, *Phys. Stat. Sol. (b)* **138**, 661 (1986).
19. К. А. Кикоин, А. С. Мищенко, *ЖЭТФ* **104**, 3810 (1993).
20. P. A. Alekseev, A. S. Ivanov, B. Dornier et al., *Europhys. Lett.* **10**, 457 (1989).
21. P. A. Alekseev, A. S. Ivanov, V. N. Lazukov et al., *Physica B* **180-181**, 281 (1992).
22. К. А. Кикоин, *ЖЭТФ* **85**, 1000 (1983).