

# КОЛЛЕКТИВНЫЕ И КВАЗИЛОКАЛЬНЫЕ МОДЫ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ГЕКСАБОРИДОВ $YB_6$ И $YbB_6$ С ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОЙ СТРУКТУРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ

*Н. Е. Случанко*<sup>a\*</sup>, *Е. С. Жукова*<sup>b</sup>, *Л. Н. Алябьева*<sup>b</sup>, *Б. П. Горшун*<sup>b</sup>, *А. В. Муратов*<sup>c</sup>,  
*Ю. А. Алещенко*<sup>c</sup>, *А. Н. Азаревич*<sup>a</sup>, *М. А. Анисимов*<sup>a</sup>, *Н. Ю. Шицевалова*<sup>d</sup>,  
*С. Е. Половец*<sup>d</sup>, *В. Б. Филипов*<sup>d</sup>

<sup>a</sup> *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия*

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

<sup>c</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, 119991, Москва, Россия*

<sup>d</sup> *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  $YB_6$  и  $YbB_6$  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/S0044451023020049  
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 боридах  $Gd_xLa_{1-x}B_6$  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  $R\text{V}_6$  является переход значительной (более 70 % в  $\text{LaV}_6$ ) доли электронов проводимости в неравновесное состояние (горячие носители) с сильным рассеянием [12, 13].

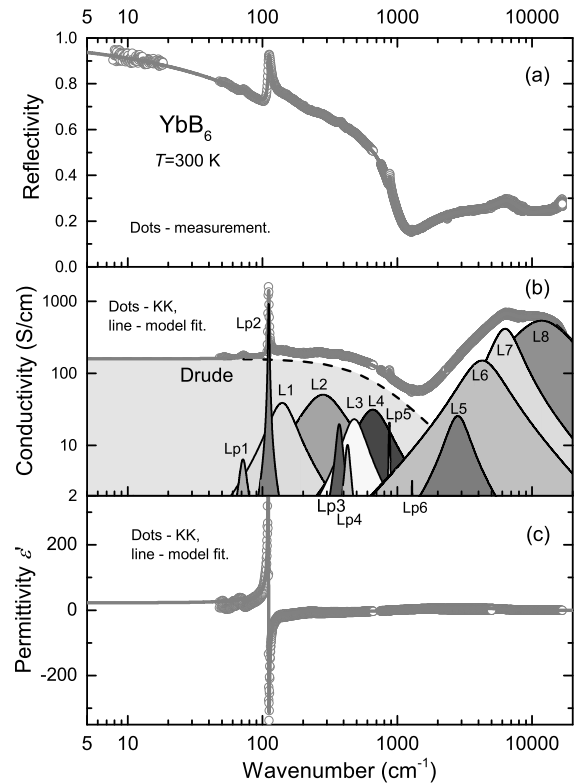
Для проверки влияния ЯТ-неустойчивости борного каркаса на свойства различных гексаборидов, включая полупроводники, представляет интерес выполнить измерения оптических спектров  $R\text{V}_6$  с двух- и трехвалентными РЗ-ионами и провести сравнительный анализ вкладов в оптическую проводимость в этих СКЭС. С этой целью в работе при комнатной температуре исследованы спектры отражения монокристаллических образцов узкозонного полупроводника  $\text{YbV}_6$  и сверхпроводника  $\text{YV}_6$ , располагающегося на границе структурной неустойчивости ряда  $R\text{V}_6$ .

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Высококачественные монокристаллы полупроводника  $\text{YbV}_6$  с природным бором (18.9 %  $^{10}\text{B}$  и 81.1 %  $^{11}\text{B}$ ), а также монокристаллические образцы сверхпроводника  $\text{YV}_6$  с природным бором (температура сверхпроводящего перехода  $T_c \approx 7.4\text{ K}$  [9]) и изотопически чистым бором (99.5 %  $^{11}\text{B}$ ,  $T_c \approx 4.5\text{ K}$  [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  $20\text{ cm}^{-1}$  коэффициент отражения  $\text{YbV}_6$  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

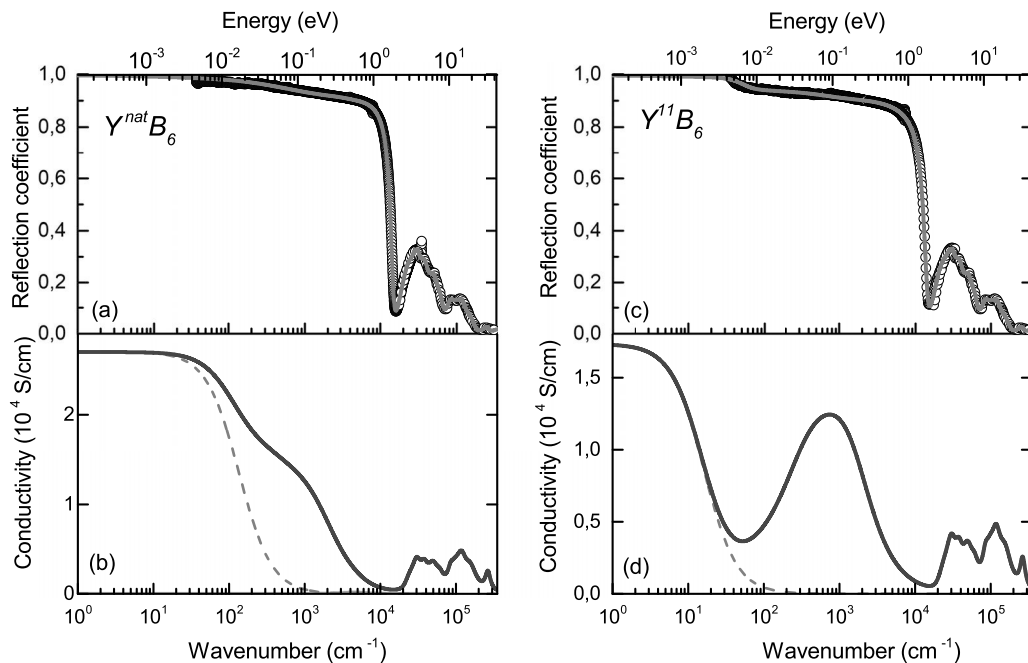
использованы для расширения спектрального диапазона примерно до  $400000\text{ cm}^{-1}$ . Проводимость на постоянном токе  $\sigma_{DC}$  и холловское сопротивление в магнитном поле  $H = 3.4\text{ кЭ}$  измерялись стандартным 5-контактным методом на постоянном токе с коммутацией.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ



**Рис. 1.** (а) Спектр коэффициента отражения монокристалла  $\text{YbV}_6$  (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. 1а и рис. 2а, 2с точками показаны широкополосные спектры коэффициента отражения соответственно кристаллов  $\text{YbV}_6$  и  $\text{YV}_6$ . 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  $1200\text{ см}^{-1}$  на рис. 1 и выше  $20000\text{ см}^{-1}$  на рис. 2 обусловлены электронными межзонными 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  $\sigma_{DC}^{Drude}$  — проводимость на постоянном токе,  $\gamma^{Drude}$  — 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  $\sigma_{DC}^{Drude}$  и найденными значениями  $\gamma^{Drude}$  (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  $\nu_0$  — резонансная частота,  $f = \Delta\varepsilon\nu_0^2$  — сила осциллятора,  $\Delta\varepsilon$  — диэлектрический вклад и  $\gamma$  — 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 фононные 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-

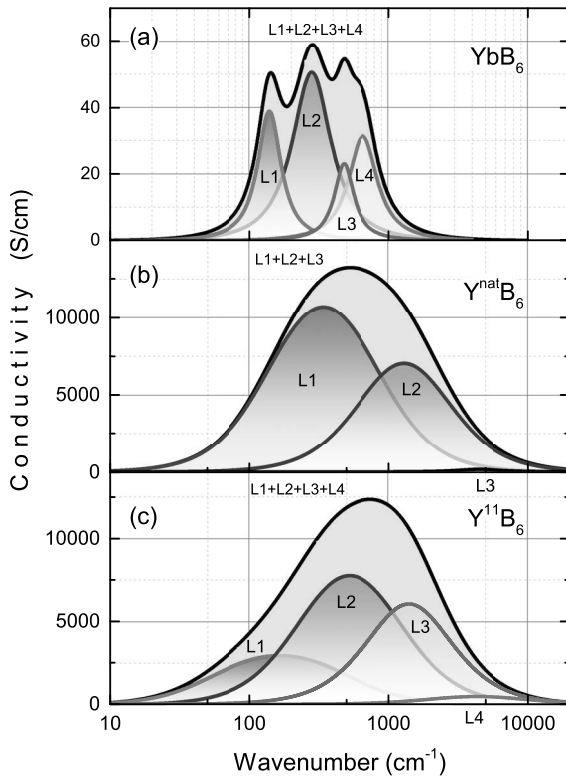


Рис. 3. Коллективные возбуждения (L1, L2, L3 и L4, показаны на панелях отдельно) в спектрах проводимости (a) полупроводника  $\text{YbB}_6$  и металлов (b)  $\text{Y}^{\text{nat}}\text{B}_6$  и (c)  $\text{Y}^{11}\text{B}_6$ .

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  $\text{RB}_6$ . Отметим, что вклады (i) от свободных носителей (Друде) и (ii) широкого ИК-пика четко различаются, причем из двух кристаллов  $\text{YB}_6$  пик  $\sigma(\nu)$  проявляется наиболее отчетливо для  $\text{Y}^{11}\text{B}_6$ , 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  $\text{YB}_6$  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  $\text{YbB}_6$  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  $\text{Y}^{11}\text{B}_6$  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  $\text{Y}^{11}\text{B}_6$ . 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  $\text{Y}^{11}\text{B}_6$  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  $\text{RB}_6$ , приводя к значительным структурным искажениям в кристаллах  $\text{Y}^{11}\text{B}_6$  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 ( $\sigma_{DC}$  и  $\gamma_{Drude}$ ) и (ii) суммы лоренцианов L1–L4 ( $f$  — сила осциллятора,  $\Delta\epsilon$  — диэлектрический вклад и  $\gamma_{peak}$  — параметр затухания), полученные при анализе в рамках соотношений (1), (2), представлены в табл. 1. В табл. 2 для  $\text{YbB}_6$  приведены характеристики особенностей Lp1–Lp6 в спектрах  $\sigma(\nu)$ , отвечающих колебательным состояниям (см. рис. 1b). Видно, что коллективные возбуждения в  $\text{YB}_6$  характеризуются большими диэлектрическими вкладами  $\Delta\epsilon$  в диапазоне от  $\Delta\epsilon \approx 2000$  ( $\text{Y}^{11}\text{B}_6$ ) до  $\Delta\epsilon \approx 5700$  ( $\text{Y}^{\text{nat}}\text{B}_6$ ) и оказываются сильно демпфированными (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  $\text{LuB}_{12}$  [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  $\text{YbB}_6$ , 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  $\text{RB}_6$  и  $\text{RB}_{12}$  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  $\text{B}_6$  являются ЯТ-активными,

**Таблица 1.** Параметры носителей заряда в модели Друде (см. (1)) и коллективного возбуждения (L1+L2+L3+L4, см. (2)) для монокристаллов YbB<sub>6</sub>, Y<sup>nat</sup>B<sub>6</sub> и Y<sup>11</sup>B<sub>6</sub>

	YbB <sub>6</sub>	Y <sup>11</sup> B <sub>6</sub>	Y <sup>nat</sup> B <sub>6</sub>
$\sigma_{DC}^{Drude}$ (Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ) (Гц)	160 (1.4 · 10 <sup>13</sup> )	17331 (1.6 · 10 <sup>16</sup> )	27027 (2.4 · 10 <sup>16</sup> )
$\gamma^{Drude}$ (см <sup>-1</sup> )	640	300	135
$(\nu_{pl}^{Drude})^2$ (10 <sup>6</sup> см <sup>-2</sup> )	6.1	300	200
$f_{peak}$ (10 <sup>6</sup> см <sup>-2</sup> )	1.8	1670	1800
$\Delta\varepsilon_{peak}$	19	2015	5702
$\nu_{peak}$ (см <sup>-1</sup> )	~450	1100	530
$\gamma_{peak}$ (см <sup>-1</sup> )	~670	2720	2250
$\gamma_{peak}/\nu_{peak}$	~1.5	2.47	4.24
$f_{peak} + (\nu_{pl}^{Drude})^2$ (10 <sup>6</sup> см <sup>-2</sup> )	7.9	1970	2000
$n_{Hall}$ (10 <sup>22</sup> см <sup>-3</sup> )	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
$\mu_{Hall}$ (см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )	47	10	12
$\mu_{Drude}$ (см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )	20	31	69

**Таблица 2.** Характеристики ( $\nu$  — частота,  $\Delta\varepsilon$  — диэлектрический вклад,  $\gamma$  — параметр затухания и  $f$  — сила осциллятора) особенностей Lp1 – Lp6 в ИК-спектрах полупроводника YbB<sub>6</sub>, отвечающих колебательным состояниям (см. рис. 1b)

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

их структура лабильна относительно структурных ЯТ-искажений. В результате любые структурные дефекты (вакансии бора, беспорядок, обусловленный случайным распределением изотопов  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$  в кластере  $\text{B}_6$ , примеси и др.) приводят к снятию вырождения и понижению симметрии молекулы  $\text{B}_6$ . В гексаборидах редкоземельных и переходных элементов с жестким ковалентным борным каркасом структурная ЯТ-неустойчивость кластеров  $\text{B}_6$  резко усиливается, приводя к статическому и кооперативному динамическому эффектам Яна–Теллера, которые надежно регистрируются в структурных исследованиях, например, в  $\text{GdB}_6$  [19]. Следствием кооперативного динамического эффекта Яна–Теллера является возникновение коллективных мод, с которыми оказывается связанной значительная часть носителей заряда в  $\text{RB}_6$ . При этом в конденсированных фазах металлов и полупроводников  $\text{RB}_6$ , наряду с плазменной частотой, которая, например, в неравновесном металле  $\text{YbB}_6$  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  $\nu_{peak}$  оказываются непосредственно связанными с величиной расщепления верхних занятых молекулярных орбиталей кластеров  $\text{B}_6$ .

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  $m^*(\text{YbB}_6) \sim 0.5\text{--}0.6m_0$  сравнимы с найденными в  $\text{LaB}_6$  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  $\text{YbB}_6$  подтверждают вывод о том, что это соединение располагается на границе абсолютной неустой-

чивости структурного ряда  $\text{RB}_6$  [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  $\text{YbB}_6$  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  $\text{YbB}_6$  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  $\text{Y}^{11}\text{B}_6$  характеризуется большей относительной концентрацией  $n_{peak}/n_{total}$ . Напротив, для легированного полупроводника  $\text{YbB}_6$  холловская подвижность оказывается примерно в 2 раза выше, чем  $\mu_{Drude}$  (см. табл. 1), что свидетельствует о сильном рассеянии носителей в друдевском канале (см. обсуждение ниже).

При обсуждении колебательных компонент Lp1–Lp6 в спектрах  $\sigma(\nu)$   $\text{YbB}_6$  отметим, что возбуждения на частотах  $1225 \text{ см}^{-1}$  (Lp6) и  $866 \text{ см}^{-1}$  (Lp5) наблюдались ранее соответственно в работах [22] и [23] и были отнесены к фоновому ИК-поглощению в  $\text{B}_6$ -кластерах. Пики на частотах  $72 \text{ см}^{-1}$  и  $111 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1) следует связать с квазилокальными колебаниями, соответственно, ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  в полостях  $\text{B}_{24}$  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  $\text{Yb}^{3+}$  в слое толщиной около  $\delta$  вблизи поверхности кристаллов  $\text{YbB}_6$ . В предположении о том, что носители в полупроводнике  $\text{YbB}_6$  обусловлены легированием кристаллов  $\text{Yb}^{2+}\text{B}_6$  ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , 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  $\text{Yb}^{3+}$  именно в приповерхностном слое. Такая «металлизация» приповерхностного слоя  $\text{YbB}_6$  за счет его сильного по сравнению с объемом кристалла легирования ионами  $\text{Yb}^{3+}$  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  $\text{YbV}_6$  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  $\text{Yb}^{3+}$ . Поскольку приповерхностный слой оказывается более структурно искаженным, можно предположить, что вблизи поверхности в кристаллах  $\text{YbV}_6$  концентрация трехвалентного иттербия значительно превышает ее значения в объеме, обуславливая «металлизацию» поверхности в этом соединении. Нам представляется, что низкая по сравнению с холловской подвижностью друдевских носителей в  $\text{YbV}_6$  (см. табл. 1) связана с сильным рассеянием на деформационном потенциале в окрестности ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , которые ответственны за легирование и формирование примесной полосы в этом узкозонном полупроводнике.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием инфракрасной фурье-спектроскопии и оптической эллисометрии при комнатной температуре исследованы спектры отражения монокристаллов полупроводника  $\text{YbV}_6$  и сверхпроводника  $\text{YV}_6$ . Показано, что в этих гексаборидах наряду со спектральной компонентой Друде в оптической проводимости присутствуют широкие коллективные возбуждения с большими диэлектрическими вкладами, которые в случае  $\text{YV}_6$  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  $\text{V}_6$ . Анализ фоновых линий в спектрах  $\text{YbV}_6$  вместе с результатами измерений эффекта Холла позволяет оценить концентрацию ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в объеме и в приповерхностном слое кристалла в предположении легирования полупроводника  $\text{Yb}^{2+}\text{V}_6$  этими ионами. По-видимому, «металлизация» приповерхностного слоя  $\text{YbV}_6$  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. Горшунув, 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).