

ЭФФЕКТ ЯНА – ТЕЛЛЕРА НА ИОНАХ Sm^{3+} В СОЕДИНЕНИИ С ФЛУКТУИРУЮЩЕЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

*Т.С.Альшиулер¹⁾, М.С.Бреслер**

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

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

Поступила в редакцию 16 октября 1997 г.

На редкоземельных ионах в ЭПР наблюдался как динамический, так и статический эффект Яна-Теллера (ЭПР на ионах Sm^{3+} в материале с флуктуирующей валентностью SmB_6).

PACS: 71.70.-d

Известно, что эффект Яна – Теллера методом ЭПР на ионах редких земель обычно не наблюдается [1]. Сильная спин-орбитальная связь, характерная для редких земель, стабилизирует высокосимметричное состояние и препятствует возникновению эффекта Яна – Теллера. По-видимому, единственным исключением до сих пор являлся ЭПР на ионах Eu^{3+} , внедренных в гексаборид самария SmB_6 , где наблюдался динамический эффект Яна – Теллера [2]. В настоящей работе сообщается о наблюдении как динамического, так и статического эффекта Яна – Теллера, причем статический эффект наблюдается на редких землях.

Исследование ЭПР проводилось на монокристаллах SmB_6 , чистых и легированных 0.01 ат% европия. Монокристаллы выращивались методом раствор – расплав и имели размеры $2 \times 1 \times 0.1 \text{ мм}^3$. Измерения проводились на радиоспектрометре Вариан на частоте 9.338 МГц в диапазоне температур 1.6 – 4.2 К. Гексаборид самария, SmB_6 , является классическим объектом физики материалов с флуктуирующей валентностью. Валентность ионов самария флуктуирует с частотой $10^{13} - 10^{14}$ Гц между состояниями Sm^{2+} и Sm^{3+} [3]. Поскольку частота спектрометра ЭПР значительно ниже – 10^{10} Гц, то наблюдение сигналов на флуктуирующих ионах невозможно. Однако примеси и дефекты стабилизируют валентность части ионов самария в парамагнитном состоянии Sm^{3+} [4].

На обоих образцах при $T = 1.6 \text{ К}$ в области высоких полей (8 – 16 кЭ) наблюдались совершенно идентичные спектры ЭПР от Sm^3 (рис.1). По-видимому, в чистом SmB_6 имеются дефекты, стабилизирующие часть ионов в состоянии Sm^{3+} . Кроме того, в SmB_6 , легированном европием, видны также сигналы от Eu^{2+} , угловая зависимость которых хорошо описывается спин-гамильтонианом кубической симметрии. На рис.2 приведена угловая зависимость спектра ЭПР от ионов Sm^{3+} при 1.6 К. Измерения проводились в плоскости [100], где θ – угол между направлением магнитного поля и осью (001). Экспериментальные данные могут быть описаны с помощью представления о двух типах спектров. Один описывается кваттетом Γ_8 в поле кубической симметрии, другой – аксиальным (тетрагональным) дублетом. В соответствии с полной кубической симметрией кристалла имеется три типа таких дублетов: Γ_{6x} ,

¹⁾ e-mail: tatiana@dionis.kfti.kcn.ru

Γ_{6y} , Γ_{6z} , с искажениями вдоль главных кубических осей. Из эксперимента определены параметры этих центров: для квартета $P = 0.465$, $Q = -0.1$; для дублета $g_{\parallel} = 2Q = 0.42 \pm 0.02$ и $g_{\perp} = 1/2(3P - Q) = 0.79 \pm 0.02$. Наблюдаемые значения P и Q близки к теоретическим для иона Sm^{3+} со спинов $5/2$, $P_{th} = 0.525$, $Q_{th} = 0.144$, то есть перенормировка этих параметров, связываемая обычно с близостью уровня $7/2$ к основному состоянию $5/2$, не слишком велика. Из рис.2 видно, что предлагаемые значения параметров хорошо описывают угловую зависимость положений пяти наблюдавшихся линий для обоих образцов. Расчеты показали, что соотношения интенсивностей линий также находятся в согласии с экспериментом. Следует отметить, что теория предсказывает четыре возможных перехода для квартета с эффективным спином $3/2$, тогда как экспериментально наблюдаются только два перехода, остальные либо лежат в области полей, не доступных эксперименту (выше 16 кЭ), либо частично или полностью запрещены. Дальнейший анализ результатов показал, что состояние дублета не является независимым, а происходит от расщепления квартета Γ_8 тетрагональным полем. В этом случае, как известно [5], квартет Γ_8 расщепляется на два дублета, один из которых находится в основном состоянии с $g_{\parallel} = -0.2$; $g_{\perp} = 0.747$. Эти теоретически рассчитанные значения g -факторов близки к наблюдаемым на эксперименте. Следует также учесть, что при таком расщеплении g_{\parallel} перенормируется сильнее, чем g_{\perp} [6]. 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.

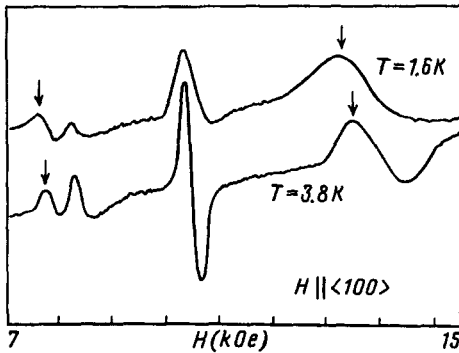


Рис.1. Примеры записи сигналов ЭПР на ионах Sm^{3+} в SmB_6 при $\theta = 45^\circ$ для двух температур: 1.6 К (кривая 1) и 3.8 К (кривая 2). Стрелками отмечены линии, относящиеся к квартету Γ_8 , остальные соответствуют дублетам Γ_6

1. Кристаллическая структура SmB_6 идентична CsCl и представляет собой две вставленные друг в друга кубические подрешетки из ионов Sm и из октаэдров бора. Средняя валентность флуктуирующих ионов $+2.6$. В соответствии с принципом зарядовой компенсации, на каждую вакансию в подрешетке самария приходится $2.6/0.4=6.5$ ионов Sm^{3+} и на каждую примесь Eu^{2+} – 1.5 иона Sm . Если эти ионы Sm^{3+} будут располагаться по соседству с вакансией, то обязательно должны существовать конфигурации более низкие, чем тетрагональные. Отсутствие таких центров в эксперименте свидетельствует о том, что ионы Sm^{3+} группируются вдали от вакансии, заряд которых они компенсируют. В то же время, наблюдавшийся нами спектр ЭПР Eu^{2+} и спектр Er^{3+} в [2] указывают на кубическую симметрию окружения, то есть ионы Sm^{3+} , компенсирующие заряд Eu^{2+} и Er^{3+} , также удалены от них.

2. В отличие от SmB_6 , в изоструктурных соединениях, но с целочисленной валентностью, LaB_6 [7], BaB_6 , YbB_6 [1], наблюдается стандартный для ионов Er^{3+} с $J = 15/2$ в кубическом поле одиночный сигнал ЭПР от состояния Γ_6 [8].

3. С увеличением температуры до 4.2 К увеличивается относительное число кватретонов Γ_8 и соответственно уменьшается число дублетов Γ_6 ионов Sm^{3+} . Все эти факты легко объяснить эффектом Яна – Теллера и значительно сложнее локальным нарушением симметрии кубического поля.

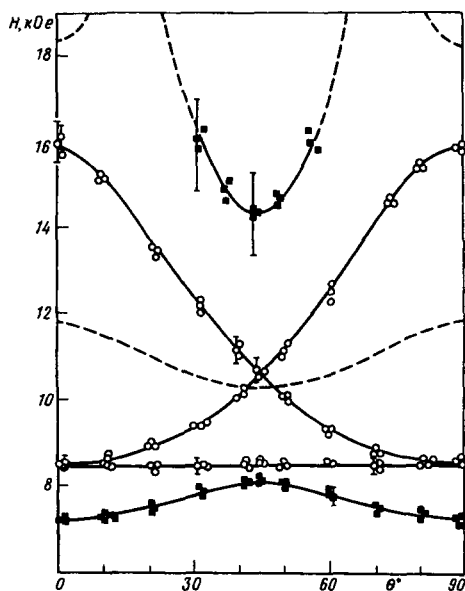


Рис.2. Угловая зависимость положений резонансных линий при повороте магнитного поля в плоскости [100]. θ – угол между направлением магнитного поля и осью (001). Черные квадраты соответствуют экспериментальному положению линий кватрета Γ_8 , белые кружки – дублетам Γ_{6x} , Γ_{6y} , Γ_{6z} . Сплошные линии описывают положения линий, рассчитанные теоретически с помощью значений параметров, приведенных в тексте. Штриховые линии – теоретический расчет для линий кватрета Γ_8 , не наблюдаемых экспериментально

Эффект Яна – Теллера в SmB_6 заключается в спонтанной деформации октаэдра, состоящего из флуктуирующих ионов Sm, окружающих ион парамагнитной примеси, вдоль одной из главных кубических осей, что и приводит к расщеплению кватретного состояния иона Sm^{3+} на два дублета. Состояния, отвечающие деформациям вдоль осей x, y, z , вырождены. Такова картина статического эффекта Яна – Теллера. При повышении температуры усиливаются колебания металлических ионов вблизи их новых (смещенных) положений равновесия и система, состоящая из парамагнитного иона и его деформированного окружения, начинает туннелировать между состояниями, отвечающими деформациям вдоль различных кубических осей. При этом происходит уменьшение количества дублетов и соответственный рост числа кватретонов Γ_8 , что связано с переходом от статического к динамическому эффекту Яна – Теллера.

Для описания результатов эксперимента может быть применена теория эффекта Яна – Теллера на ионах Er^{3+} в гексабориде самария [1,9]. В нашем случае перенормировка параметров P и Q при переходе от статического к динамическому эффекту Яна – Теллера описывается только одной константой $c = c_1 + 4c_2$, где c_1 и c_2 – матричные элементы переходов между различными вибронными состояниями. Для описания наших экспериментальных результатов следует положить $c = 0.905$ (для сравнения, в случае чисто статического эффекта Яна – Теллера $c_1 = 1$, $c_2 = 0$; в

случае динамического эффекта Яна-Теллера на ионах Er^{3+} — $c_1 = 0.7$, $c_2 = 0.08$). Предполагая, что переход дублетов в квартеты при повышении температуры связан с переходом от статического эффекта Яна-Теллера к динамическому, оценим энергию расщепления квартетного и дублетного состояний по формуле для отношений интенсивностей соответствующих линий ЭПР:

$$\frac{I_4}{I_2} = \frac{N_4 \exp(-\Delta/T)w_4}{N_2 w_2},$$

где I_4 , I_2 — интенсивности линий квартета и дублета (взятые из эксперимента для самых интенсивных линий), N_4 , N_2 — статические веса квартетных и дублетных состояний, w_4 , w_2 — вероятности соответствующих переходов. Если отношение w_4/w_2 взять из теории, то получим для образца, легированного европием, $\Delta \cong 2.8$ К, $N_4/N_2 \cong 4.4$ К, для чистого образца SmB_6 $\Delta \cong 1.8$ К, $N_4/N_2 \cong 7.6$ К. Видно, что с точностью, с которой мы можем практически оценить искомые величины при большой ширине резонансных линий, они совпадают 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. Энергия Δ характеризует по порядку величины барьер, разделяющий вибронные состояния, отвечающие деформациям октаэдрического окружения иона Sm^{3+} с осями, направленными по разным кубическим осям. 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 SmB_6 на центрах Sm^{3+} для редкоземельных ионов наблюдались и статический и динамический эффекты Яна-Теллера. В [2] уже отмечалось, что динамический эффект Яна-Теллера на ионах Er^{3+} наблюдался лишь в соединении с флуктуирующей валентностью SmB_6 , но не обнаружен в соединениях с целочисленной валентностью: LaB_6 , BaB_6 , YbB_6 , CaB_6 и др. По-видимому, это обстоятельство далеко не случайно: можно думать, что в природе флуктуирующей валентности существенную роль играет сильное электрон-фононное взаимодействие, которое и является причиной эффекта Яна-Теллера в гексабориде самария.

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

1. С.А.Альтшулер, В.М.Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, М.: Наука, 1972.
2. H.Sturm, B.Elschner, and K.H.Hoesck, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1291 (1985).
3. T.Uemura, Y.Chiba, S.Kunii et al., *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 43 (1986).
4. M.Kasaya, H.Kimura, Y.Isikawa et al., *Valence Fluctuations in Solids*, Amsterdam: North Holland, 1981, p.251.
5. А.Абрагам, Б.Блини, *Электронный парамагнитный резонанс ионов переходных металлов*, М.: Мир, 1973, гл.18.
6. А.А.Антипин, И.Н.Куркин, Л.З.Потворова, Л.Я.Шекин, *ФТТ* **7**, 3209 (1965).
7. H.Luft, K.Baberschke, and K.Winzer, *Phys. Lett.* **95A**, 186 (1983).
8. K.R.Lea, M.J.M.Leask, and W.P.Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962).
9. H.Sturm, *Dissertation*, Darmstadt, 1985.