

ЭЛЕКТРОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ПЕРЕНОРМИРОВКА ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА В LuB_{12}

Ю. С. Поносов^{a,b*}, С. В. Стрельцов^{a,b**}, А. В. Левченко^c, В. Б. Филиппов^c

^a Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия

^c Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича Национальной академии наук Украины
03680, Киев, Украина

Поступила в редакцию 19 марта 2016 г.

Электронное рассеяние света исследовано на монокристаллах LuB_{12} различного изотопного состава в области температур 10–650 К. Форма и энергетическое положение спектральных максимумов зависят от направления и величины волнового вектора, температуры и симметрии возбуждений, но сохраняются при изменении изотопного состава. Проведено сравнение экспериментальных спектров с моделированными на основе рассчитанной электронной структуры. Учет эффектов перенормировки электронного спектра вследствие электрон-фононного взаимодействия позволил описать наблюдаемые в эксперименте особенности. Это подтверждает связь наблюдаемых спектров с электронными возбуждениями в LuB_{12} . Сравнение расчета и эксперимента позволило определить константу связи $\lambda_{ep} = 0.32$, которая дает правильное значение наблюдаемой температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

DOI: 10.7868/S0044451016090157

Несмотря на значительный прогресс в технике спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) в недавние годы, широко распространенное мнение заключается в том, что измерения спектров КРС электронами в металлах являются сложной задачей [1]. Обычно металлы ассоциируются с изотропными системами, имеющими параболическую дисперсию электронных зон. В таких случаях наведенная светом плотность зарядовых флуктуаций в значительной степени экранируется проводящими электронами, что уменьшает нерезонансный вклад в сечение рассеяния света (который пропорционален квадрату переданного волнового вектора q для скалярной компоненты при малых волновых векторах) [2, 3]. Однако большинство элементных металлов обладают многолиственными анизотропными поверхностями Ферми. Это приводит к исчезающему неэкранированному низкочастотному рассеянию даже для $q \rightarrow 0$ [1, 2, 4, 5]. Резонансные эффекты яв-

ляются другим фактором, способствующим наблюдению электронного рассеяния света (ЭРС) в металлах. Кроме того, обсуждение ЭРС в металлах в пределе $q \rightarrow 0$ может привести к неверным выводам о природе электронных возбуждений, если выполняется условие $qv_F > \Gamma$, где v_F — скорость электронов на поверхности Ферми, а Γ — частота релаксации электронов [6].

Исследования ЭРС в гексаборидах LaB_6 и YB_6 позволили получить информацию как о средней скорости электронов на поверхности Ферми, так и о частоте их релаксации, тесно связанной с величиной электрон-фононной связи [7, 8]. Оптические свойства боридных систем дают возможность варьировать волновой вектор электронного возбуждения, имеющий узкое распределение, что делает их удобным модельным объектом для детального экспериментального и теоретического исследования электронной динамики в рассеянии света.

Металлические додекабориды LuB_{12} и ZrB_{12} являются сверхпроводниками с существенно различными температурами сверхпроводящего перехода, соответственно $T_c = 0.4$ К [9] и $T_c = 6$ К [10], хотя их электронные структуры и фононные спек-

* E-mail: ponosov@imp.uran.ru

** E-mail: streltsov@gmail.com

ры очень близки по характеристикам. Преобладает мнение, что низкочастотные колебания металлических ионов в каркасе, образованном усеченным октаэдром из атомов бора B_{24} , ответственны за сравнительно высокую температуру T_c в ZrV_{12} , но дают лишь малый вклад в электрон-фононную связь в LuV_{12} [11, 12]. Ранние КРС-исследования LuV_{12} в основном были посвящены исследованиям фононного спектра [13, 14]. В работе [15] кроме узких фононных линий в спектре КРС были обнаружены широкие полосы, форма которых существенно менялась с изменением температуры. Это рассеяние очень походило на ЭРС, исследованное нами ранее в LaV_6 , однако было интерпретировано как бозонный пик, характерный для аморфных материалов. Обычно такие возбуждения имеют очень низкие частоты, в данном же случае энергии континуумов превышали 300 см^{-1} при $T = 300 \text{ K}$.

Для прояснения природы наблюдаемых спектров мы выполнили измерения КРС в монокристаллах различного изотопного состава в широкой области температур, используя различные линии возбуждения. Моделирование спектров было выполнено на основе электронной структуры, рассчитанной в приближении локальной электронной плотности (local-density approach, LDA).

Исследуемые монокристаллические образцы высокого качества были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона в ИПМ НАНУ (Киев). Детали получения монокристаллических образцов LuV_{12} представлены в работе [16]. Измерения были проведены как на образцах LuV_{12} с естественным изотопным составом, так и на образцах с изотопами V^{10} и V^{51} . Отношение сопротивлений $\rho_{300 \text{ K}}/\rho_{4.2 \text{ K}}$ превышало 50. Для температурных измерений монокристаллические образцы с ориентациями поверхности (001) и (011) помещались в оптический микрокриостат (Oxford) либо в высокотемпературную камеру (Linkam). Спектры возбуждались линиями 532 нм (2.33 эВ) твердотельного лазера и 633 нм (1.96 эВ) гелий-неонового лазера мощностью до 5 мВт. Излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром 5–10 мкм. Для исключения поверхностных эффектов измерения проводились на свежесколотых поверхностях. Рассеянный свет регистрировался микроспектрометром RM 1000 фирмы Renishaw, снабженным термоэлектрически охлаждаемой системой регистрации на основе прибора с зарядовой связью. Спектральное разрешение составляло 2–3 см^{-1} .

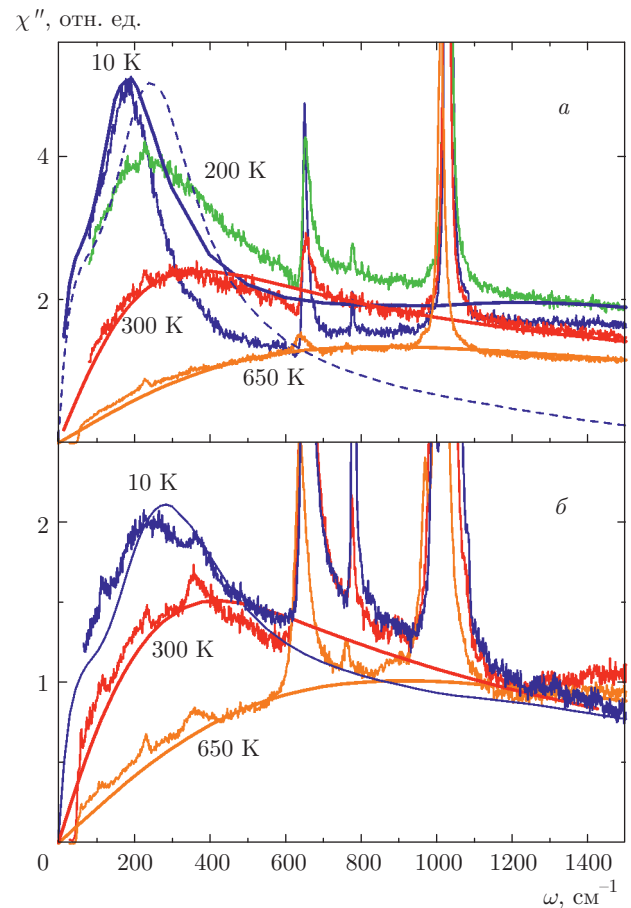


Рис. 1. Электронный отклик $\chi''(\omega)$ в LuV_{12}^{11} , полученный от плоскости (001) при различных температурах в поляризационной геометрии (XX) — $A_{1g} + E_g$ -симметрия: а — возбуждение 633 нм; б — возбуждение 532 нм. Сплошные плавные линии — расчет с $\lambda = 0.32$; штриховая линия — спектр, рассчитанный с $\lambda \approx 0$

Для исследования симметрии наблюдаемых возбуждений спектры были измерены в различных поляризационных геометриях: (X, X) — $A_{1g} + E_g$ -симметрия; (X, Y) — T_{2g} -симметрия; (X + Y, X + Y) — $A_{1g} + T_{2g} + (1/4)E_g$ -симметрия и (X + Y, X - Y) — $(3/4)E_g$ -симметрия, где X, Y соответствуют направлениям в кристалле вдоль осей [001], [010]. Полученные спектры скорректированы с учетом коэффициентов пропускания и поглощения, а также спектрального отклика спектрометра. Зависимая от частоты восприимчивость $\chi''(\omega)$, полученная после деления скорректированных спектров на $n(\omega, T) + 1$, где $n(\omega, T)$ — фактор Бозе-Эйнштейна, представлена на приведенных ниже графиках.

На рис. 1 представлены зависимости $\chi''(\omega)$, полученные при различных температурах для моно-

кристалла LuV_{12} , обогащенного изотопом V^{11} . При возбуждении линией 633 нм (1.96 эВ) (рис. 1а) спектры в диапазоне температур до 300 К очень похожи на измеренные в работе [15], в которой при низких температурах наблюдался широкий континуум вблизи 185 см^{-1} , смещающийся в область высоких энергий с ростом температуры. Значительное уширение и сдвиг пиков до 800 см^{-1} найдены при дальнейшем увеличении температуры до 650 К.

При использовании лазерного возбуждения на 532 нм (2.33 эВ) максимум низкотемпературного континуума наблюдается вблизи энергии 300 см^{-1} (рис. 1б); эта энергия близка к энергии континуума при 300 К, наблюдаемого при возбуждении на 633 нм, и растет при дальнейшем увеличении температуры. Такое поведение невозможно объяснить исходя из гипотезы о связи обнаруженного рассеяния с бозонным пиком, как это было предположено в работе [15]. Во-первых, бозонный пик, связанный с избытком колебательных возбуждений в аморфных материалах, как правило, имеет энергии в области спектра акустических колебаний, который в LuV_{12} распространяется до 120 см^{-1} [17]. Поэтому сильная температурная зависимость, приводящая к сдвигу континуума до 800 см^{-1} при высоких температурах, не может быть объяснена в рамках предложенной гипотезы. Во-вторых, изменение частоты континуумов при использовании разных энергий возбуждения также трудно понять, предполагая их связь с бозонным пиком.

Ранее мы наблюдали подобные континуумы возбуждений в металлах (в частности, в гексаборидах лантана и иттрия [7, 8]), где они также демонстрировали сильные зависимости от температуры и энергии возбуждения. С помощью расчетов была подтверждена электронная природа этих возбуждений, а именно их связь с внутризонными переходами вблизи уровня Ферми. Для сравнения с экспериментом для LuV_{12} был выполнен расчет частотных зависимостей электронного отклика $\chi''(\omega)$, основанный на формализме поляризованного оператора с включением эффектов электрон-фононного рассеяния (уравнения (1)–(3) в работе [6]). Электронная структура и скорости электронов на поверхности Ферми были рассчитаны методом линейаризованных маффин-тин орбиталей (linearized muffin-tin orbitals, LMTO) [18] в приближении локальной электронной плотности с обменно-корреляционной частью, предложенной в работе [19]. Для вычисления электронной восприимчивости использовалась сетка из 125000 k -точек. Все расчеты были выполнены с постоянным матричным элементом электрон-фотон-

ного взаимодействия. Параметры кристаллической структуры (пространственная группа O_h^5) были взяты из работы [13]. Для расчета распределения $U(q)$ переданных волновых векторов [20] использовались оптические данные работы [12]. Рассчитанные электронные структуры и поверхности Ферми согласуются с результатами ранних исследований [21–23].

Согласно уравнениям (1)–(3) из работы [6], электронная восприимчивость определяется интегралом по поверхности Ферми от мнимой части поляризованного оператора

$$\Pi(q, \omega) = \frac{1}{\omega - qv_F^z + \Sigma(\epsilon + \omega) + \Sigma(\epsilon)}, \quad (1)$$

где z — направление нормали к поверхности образца. Зависящие от энергии квазичастичные собственные энергии электронов $\Sigma(\epsilon)$ и $\Sigma(\epsilon + \omega)$ определяют перенормировку электронного спектра вблизи уровня Ферми вследствие взаимодействия с фононами [24]. Единственным подгоночным параметром в расчете являлась величина константы электрон-фононной связи $\lambda = 2 \int d\Omega \alpha^2 F(\Omega)/\Omega$, определяющая значения $\Sigma(\epsilon)$. Ее стартовое значение определялось из оценки частоты релаксации $\Gamma(\omega) \approx 2\Sigma''(\epsilon)$ при высоких температурах, где

$$\Sigma''(\epsilon) = \pi \int d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \times \\ \times [2n(\Omega, T) - f(\epsilon - \Omega) + f(\epsilon + \Omega) + 1] + \nu. \quad (2)$$

Для расчета λ использовалась постоянная $\alpha^2(\Omega)$ и плотность фононных состояний $F(\Omega)$ из работы [17], значение частоты релаксации из-за примесного рассеяния было взято малым $\nu = 10 \text{ см}^{-1}$.

Как можно видеть на рис. 1, измеренные восприимчивости хорошо описываются расчетными кривыми при различных температурах при использовании константы электрон-фононной связи $\lambda = 0.32$. Из уравнения (1) следует, что при низких температурах максимум электронного континуума должен наблюдаться на частоте $\omega \approx qv_F^z + 2\Sigma'(\omega)$, если величина $\Sigma''(\epsilon)$ мала. Поскольку низкочастотные фононы выморожены, она действительно мала при $T = 10 \text{ К}$ в области малых энергий (рис. 2). Это по существу обеспечивает бесстолкновительный режим для электронов и дает возможность наблюдать довольно узкий пик на 185 см^{-1} . Сохранение волнового вектора в этом процессе дает возможность оценить перенормированную скорость электронов на поверхности Ферми $v_F \approx 7.3 \cdot 10^7 \text{ см/с}$. Рост электронного затухания при увеличении частоты приводит к появлению некогерентного рассеяния в облас-

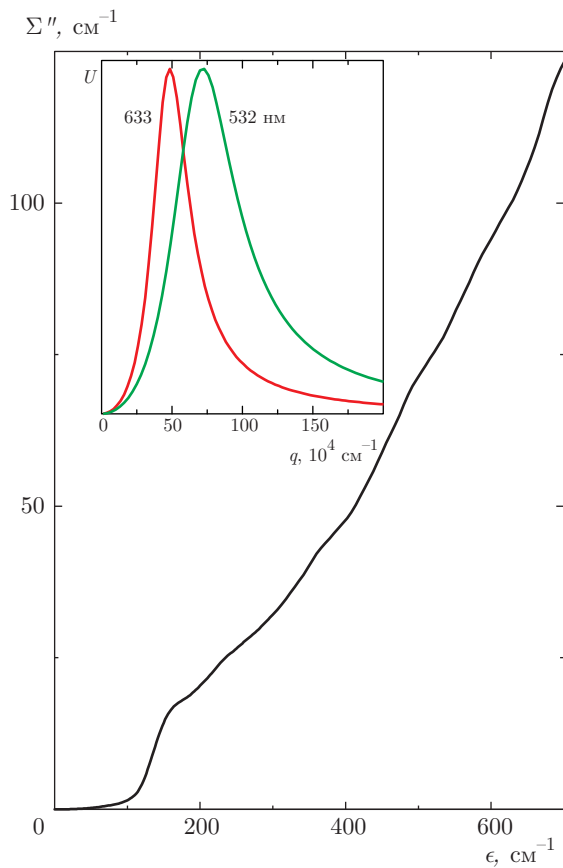


Рис. 2. Энергетическая зависимость мнимой части собственной электронной энергии переданного при 10 К, уравнение (2). На вставке — распределение $U(q)$ волновых векторов для использованных длин волн возбуждающего излучения

ти высоких энергий по сравнению со случаем отсутствия рассеяния на фононах (штриховая линия на рис. 1а). При увеличении температуры время жизни электронов уменьшается при всех частотах, мнимая часть электронной собственной энергии $\Sigma''(\epsilon)$ становится больше члена qv_F^z . В этом случае им можно пренебречь, т. е. фактически перейти к пределу $q \rightarrow 0$. Тогда восприимчивость будет описываться релаксационным выражением [3]

$$\chi''(\omega) \propto N_F \frac{\omega \Gamma(\omega)}{\omega^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (3)$$

где N_F — плотность состояний на уровне Ферми. Максимум электронного континуума при увеличении температуры сдвигается в сторону высоких частот и, согласно выражению (3), находится вблизи энергии $\omega = \Gamma$, что и наблюдается в экспериментальных кривых на рис. 1. При возбуждении на различных лазерных длинах волн меняется величина

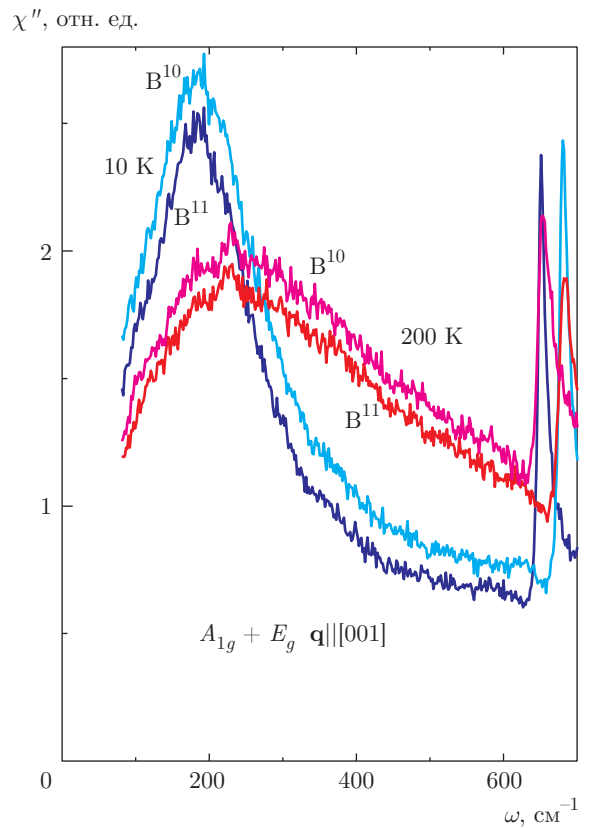


Рис. 3. Зависимости $\chi''(\omega)$ в LuB_{12} , измеренные при двух температурах на плоскостях (001) образцов разного изотопного состава. Длина волны возбуждения 633 нм

переданного волнового вектора (вставка на рис. 2). Естественно, что это приводит к изменению члена qv_z и является причиной сдвига энергии максимума низкотемпературного электронного континуума для возбуждения на 532 нм в область высоких частот, что находится в согласии с расчетом спектров для энергии возбуждения 2.33 эВ на рис. 1б.

Форма и положение наблюдаемых континуумов не меняются при измерениях на образцах различного изотопного состава (рис. 3), что подтверждает их связь с электронными возбуждениями, которые, в отличие от колебательных, не должны зависеть от атомной массы. Хотя в работе [15] спектры для чистых изотопных составов были подобны, сообщалось о существенном уменьшении энергии максимума низкотемпературного спектра (до 120 cm^{-1}) для монокристалла с естественным изотопным составом. Этот факт можно объяснить тем, что измерения в [15] проводились на неориентированных кристаллических поверхностях. Наши поляризационные измерения на ориентированных монокристаллах показывают, что энергия максимума

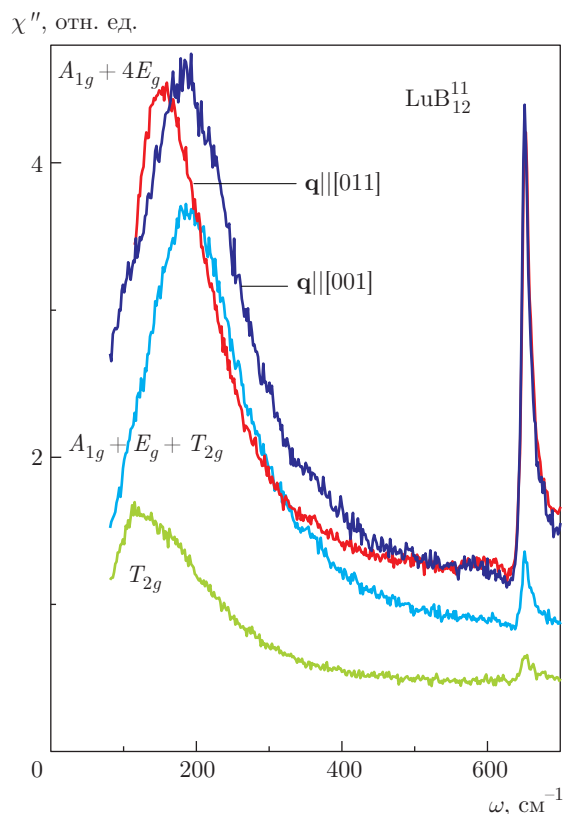


Рис. 4. Зависимости $\chi''(\omega)$ в LuB_{12}^{11} , измеренные в различных поляризационных геометриях на плоскости (001), $T = 10$ К, возбуждение 633 нм. Для геометрии (XX) $A_{1g} + E_g$ -симметрии показаны два спектра для разных направлений волнового вектора

континуума зависит как от ориентации образца, так и от поляризационной геометрии (рис. 4). Разница в энергиях максимумов пиков, измеренных в геометрии (XX) $A_{1g} + E_g$ -симметрии от различных плоскостей кристалла, хорошо воспроизводится в расчете и объясняется распределением электронных скоростей на поверхности Ферми для зондируемого направления \mathbf{q} . Наблюдаемые различия в форме континуумов для различных поляризационных геометрий могут быть связаны с влиянием матричных элементов электрон-фотонного взаимодействия. В нерезонансной ситуации роль матричного элемента играет кривизна поверхности Ферми [5], что способно привести к изменению частот континуумов для различных направлений момента и симметрии возбуждений. Эти эффекты требуют дополнительного изучения. Наши расчеты выполнены с постоянными матричными элементами, что, по сути, предполагает резонансные условия для всей поверхности Ферми. Учет реальных резонансных условий может,

вероятно, приводить к различию спектров, измеренных в различных поляризационных геометриях.

Используя выражение Аллена – Дайнса для температуры сверхпроводящего перехода [25], мы рассчитали T_c для LuB_{12} . При использовании величины кулоновского псевдопотенциала $\mu^* = 0.1$ полученное нами значение $\lambda_{ep} \approx 0.32$ приводит к рассчитанному значению $T_c \approx 0.5$ К, что неплохо согласуется с наблюдаемым значением T_c .

Неупругое рассеяние света исследовано нами в LuB_{12} в широкой области температур для различных энергий возбуждения, симметрий и направлений волнового вектора исследуемых возбуждений. Сравнение экспериментальных и моделированных на основе рассчитанных электронных структур спектров подтверждает связь наблюдаемого рассеяния с внутризонными электронными переходами в отличие от предложенной в работе [15] идентификации этого рассеяния с бозонным пиком. Наблюдаемая перенормировка электронного спектра вблизи уровня Ферми в основном определяется взаимодействием с фононами; полученное значение константы связи для LuB_{12} составляет $\lambda_{ep} \approx 0.32$.

Один из авторов (Ю. С. П.) благодарен Н. Ю. Шипцаловой за постоянный интерес к работе и полезные комментарии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Электрон», 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-02-00952).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. P. Devereaux and R. Hackl, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 175 (2007).
2. А. А. Абрикосов, В. М. Генкин, *ЖЭТФ* **65**, 842 (1973) [*Sov. Phys. JETP* **38**, 417 (1974)].
3. A. Zawadowski and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **42**, 10732 (1990).
4. M. V. Klein and S. B. Dierker, *Phys. Rev. B* **29**, 4976 (1984).
5. И. П. Ипагова, М. И. Каганов, А. В. Субашиев, *ЖЭТФ* **84**, 1830 (1983) [*Sov. Phys. JETP* **57**, 1066 (1983)].
6. Yu. S. Ponomov and S. V. Streltsov, *Phys. Rev. B* **86**, 045138 (2012).
7. Ю. С. Поносов, С. В. Стрельцов, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 517 (2013) [*JETP Lett.* **94**, 447 (2013)].

8. Ю. С. Поносов, А. А. Махнев, С. В. Стрельцов и др., Письма в ЖЭТФ **102**, 565 (2015) [JETP Lett. **102**, 503 (2015)].
9. K. Flachbart, S. Gabani, K. Gloos et al., J. Low Temp. Phys. **140**, 339 (2005).
10. B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andreset et al., Science **159**, 530 (1968).
11. R. Lortz, Y. Wang, S. Abeet et al., Phys. Rev. B **72**, 024547 (2005).
12. J. Teyssier, R. Lortz, A. Petrovic et al., Phys. Rev. B **78**, 134504 (2008).
13. H. Werheit, Yu. Paderno, V. Filippov et al., J. Sol. St. Chem. **179**, 2761 (2006).
14. H. Werheit, V. Filipov, K. Shirai et al., J. Phys.: Condens. Matter **23**, 065403 (2011).
15. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач и др., ЖЭТФ **140**, 536 (2011) [JETP **113**, 468 (2011)].
16. A. Czopnik, N. Shitsevalova, V. Pluzhnikov et al., J. Phys.: Condens. Matter **17**, 5971 (2005).
17. A. V. Rybina, K. S. Nemkovski, P. A. Alekseev et al., Phys. Rev. B **82**, 024302 (2010).
18. O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
19. U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1971).
20. A. Dervisch and R. Loudon, J. Phys. C **9**, L669 (1976).
21. M. Heinecke, K. Winzer, J. Noffke et al., Z. Phys. B **98**, 231 (1995).
22. B. Jager, S. Paluch, O. J. Zogal et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2525 (2006).
23. G. E. Grechnev, A. E. Baranovskiy, V. D. Fil et al., Low Temp. Phys. **34**, 921 (2008).
24. S. V. Shulga, O. V. Dolgov, and E. G. Maksimov, Physica C **178**, 266 (1991).
25. P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B **12**, 905 (1975).