Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 8, с. 517 – 521

Q-зависимое электронное рассеяние света в LaB_6

Ю. С. Поносов[+1)], С. В. Стрельцов[+*]

[+]Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

[*]Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18 марта 2013 г.

Выполнены исследования неупругого рассеяния света внутризонными электронными возбуждениями в металлическом гексабориде лантана в диапазоне температур 10–300 K. Получено общее согласие спектров, измеренных и рассчитанных в рамках зонной теории с учетом перенормировки электронных энергий вследствие электрон-фононного рассеяния. Получены оценки константы электрон-фононной связи λ и частоты релаксации электронов Г. Обнаружена зависимость электронных собственных энергий от направления и величины волнового вектора, что предполагает анизотропное электрон-фононное взаимодействие либо вклад других механизмов рассеяния электронов.

DOI: 10.7868/S0370274X13080031

Разнообразие физических свойств редкоземельных гексаборидов (RB_6) является причиной неослабевающего интереса к их исследованию. Среди них имеются металлы (LaB_6, YB_6) [1], кондо-изоляторы (SmB_6) [2], системы с тяжелыми фермионами (CeB_6) [3] и магнитные системы (PrB_6, NdB_6) [4]. Все они кристаллизуются в простой кубической решетке CsCl (пространственная группа O1h (Pm3m)), где атомы лантаноида занимают позиции Cs, а октаэдры из атомов бора-позиции Cl.

Гексаборид LaB_6 является сверхпроводником с температурой перехода $T_c \sim 0.1$ K [1]. Благодаря низкой работе выхода электронов он получил важное применение в промышленности в качестве источника электронов. Его электронные и решеточные свойства неплохо изучены. Был обнаружен ряд низкотемпературных аномалий в поведении его электросопротивления, теплопроводности, теплоемкости и термоэлектронной эмиссии [5, 6]. В недавних фотоэмиссионных экспериментах была найдена псевдощель при $T < 100$ K [7]. В качестве причины наблюдаемых аномалий предложены различные варианты электрон-фононного взаимодействия. Фононный спектр LaB_6 изучен во многих рамановских исследованиях [8–10]. Несмотря на ряд обнаруженных аномалий (расщепление вырожденных мод и появление запрещенных линий), в этих работах не сообщалось о проявлении каких-либо эффектов электрон-фононной связи.

Неупругое рассеяние света электронами способно давать информацию о структуре поверхности Ферми, электронных скоростях и механизмах рассеяния электронов [11, 12]. В настоящей работе мы представляем первые температурные измерения зависящего от волнового вектора q электронного рассеяния света в LaB_6. Сравнение со спектрами, моделированными на основе рассчитанной поверхности Ферми с включением эффектов электрон-фононного рассеяния, позволило обсудить возможные причины наблюдаемых аномалий и оценить константу электрон-фононной связи и частоту релаксации электронов.

Измерения были выполнены на сколах (001) и (011) монокристалла LaB_6, помещенных в оптический криостат. Спектры возбуждались линиями аргонового (488 и 514 нм) и гелий-неонового (633 нм) лазеров. Рассеянный свет регистрировался в квазиобратной геометрии с помощью спектрометра Renishaw RM1000, снабженного охлаждаемым многоканальным детектором на основе ПЗС, либо ДФС-24 с охлаждаемым одноканальным счетчиком фотонов на основе фотоумножителя. В последнем случае направление падающего излучения составляло угол 15° с плоскостью образца, а рассеянный свет собирался в направлении нормали.

На вставке к рис. 1 показаны рамановские спектры LaB_6, измеренные при $T = 300$ K для двух поляризационных геометрий. Наряду с разрешенными фононами симметрии T_{2g} (676 см$^{-1}$), E_g (1120 см$^{-1}$), A_{1g} (1250 см$^{-1}$) в поляризованной геометрии наблюдается ряд других линий (584 см$^{-1}$), (747 см$^{-1}$), (791 см$^{-1}$), (1017 см$^{-1}$), (1165 см$^{-1}$), (1383 см$^{-1}$), (2215 см$^{-1}$), большинство из которых можно связать с двухфононными возбуждениями. Пик вблизи 208 см$^{-1}$, видимо, происходит от дипольного колебания T_{1u} из центра зоны Бриллюэна,

[1)]e-mail: ponosov@imp.uran.ru

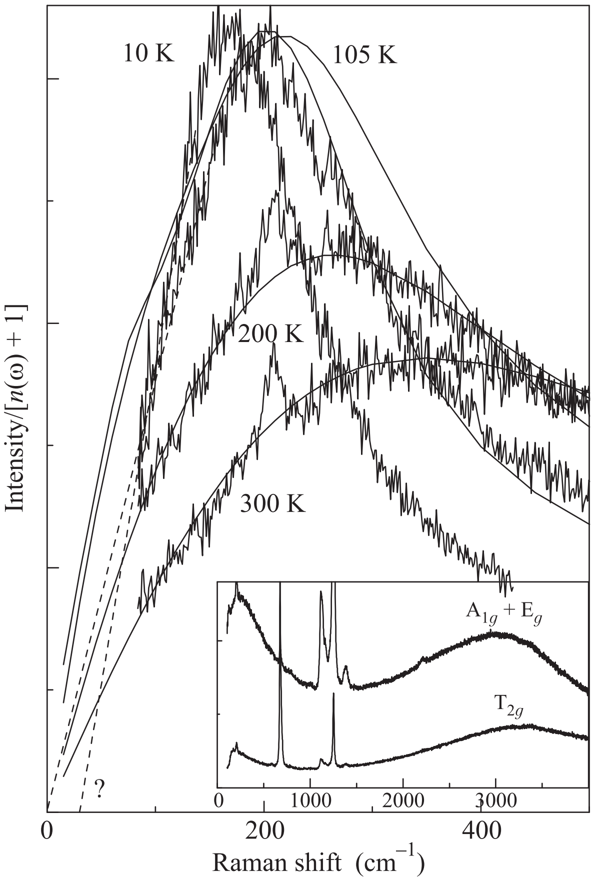

Рис. 1. Измеренные и рассчитанные с $\lambda = 0.26$ спектры гексаборида лантана при нескольких температурах. Возбуждение 514 нм, рассеивающая плоскость (011). На вставке – спектры LaB_6, измеренные при $T = 300$ K в широкой области частот в различных поляризационных геометриях

которое может стать активным из-за конечности волнового вектора. Фононные линии наложены на континуум, который имеет пики при низких ($\sim 300\,\text{см}^{-1}$) и высоких ($\sim 3000\,\text{см}^{-1}$) частотах. Положение широкого высокочастотного континуума в абсолютной шкале энергий не меняется при более коротковолновом возбуждении. Следовательно, он представляет собой люминесценцию. Она, вероятно, связана с состояниями бора, поскольку подобная люминесценция наблюдается и в другом гексабориде, SmB_6. В LaB_6 эта люминесценция наблюдается для энергий возбуждения выше плазменной частоты (2 эВ). Континуум при низких энергиях мы связываем с неупругим рассеянием света электронами, поскольку его частота слабо меняется при использовании других лазерных энергий возбуждения. Его температурное поведение для возбуждения на 514 нм (2.41 эВ) от плоскости (011) показано на рис. 1. Ярко выраженный при 10 K пик вблизи 170 см$^{-1}$ смещается в сторону больших частот и уширяется с ростом температуры. Подобное рассеяние ранее наблюдалось нами во многих элементных металлах [13–15]. Оно было интерпретировано как бесстолкновительное рассеяние света, сечение которого задается вкладом всех электронов на поверхности Ферми и имеет максимум на частоте $\omega = qv_f$, определяемый средней скоростью электронов v_f и переданным волновым вектором q.

Для сравнения с экспериментом был выполнен расчет частотных зависимостей спектра рассеяния света внутризонными электронными возбуждениями, основанный на формализме поляризационного оператора с включением эффектов электрон-фононного рассеяния. Частотная зависимость сечения рассеяния определяется интегралом по распределению волновых векторов от электронной восприимчивости (детали см. в [14–16]):

$$\chi_{\alpha,\beta}(q,\omega) =$$
$$= \oint \frac{ds_f}{v_f}|\gamma_{\alpha,\beta}(k)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon\,[f(\epsilon) - f(\epsilon+\omega)] \times$$
$$\times\, \Im \frac{1}{\omega - qv_z - \Sigma'(\epsilon+\omega) + \Sigma'(\epsilon) - i[\Sigma''(\epsilon+\omega) + \Sigma''(\epsilon)]}. \quad (1)$$

Здесь $\gamma_{\alpha\beta}(k_f, q, \omega)$ – матричный элемент электрон-фотонного взаимодействия, $f(\epsilon)$ – ферми функции, v_z – проекция скорости на поверхности Ферми на направление $\mathbf{q}$, $\Sigma(\epsilon)$ и $\Sigma(\epsilon+\omega)$ – электронные собственные энергии, определяющие перенормировку электронного спектра вследствие электрон-фононного рассеяния в изотропном приближении [17]. Электронная структура, поверхность Ферми и скорости электронов на поверхности Ферми были рассчитаны методом линеаризованных маффин-тин орбиталей (ЛМТО) [18] в приближении локальной электронной плотности с обменно-корреляционной частью, предложенной фон Бартом и Хедином [19]. Параметры кристаллической структуры LaB_6 были взяты из работы [20]. Для вычисления электронной восприимчивости, определяемой выражением (1), использовалась сетка из 125000 k-точек. Пустые $4f$-состояния La рассматривались в качестве псевдоостовных [21].

Полученная поверхность согласуется с ранее рассчитанными [22, 23], а ее экстремальные размеры совпадают с экспериментально исследованными [24] в пределах 3%. Гексаборид LaB_6 практически является однозонным металлом. Его поверхность Ферми состоит из 6 эллипсоидов 14-й зоны, центрированных в точках X зоны Бриллюэна. Небольшая вариация параметров расчета приводит к появлению малых дырочных поверхностей 15-й зоны, свидетельства наличия которых были ранее получены в экспериментах [24]. Однако их объем составляет в лучшем случае 10^{-4} от объема зоны Бриллюэна и их учет практически не сказывается на результатах расчетов. Для расчета распределения переданных волновых векторов [25] использовались оптические данные [26], а для расчета константы электрон-фононной связи – плотность фононных состояний $\mathrm{F}(\Omega)$ из работы [27]. Единственным подгоночным параметром являлась величина $\lambda = 2\int d\Omega\alpha^2 F(\Omega)/\Omega$, определяющая значения электронных собственных энергий $\Sigma(\omega)$. Ее стартовое значение определялось из оценки частоты релаксации $\Gamma \approx 2\Sigma''(\omega)$ при высоких температурах. В этом случае можно пренебречь бесстолкновительным вкладом и использовать для $\chi(\omega)$ выражение для релаксационного механизма [28]:

$$\chi(\omega) \propto N_f \frac{\omega\Gamma(\omega)}{\omega^2 + \Gamma^2(\omega)}, \qquad (2)$$

дающее максимум континуума на частоте $\omega = \Gamma$ (здесь N_f – плотность состояний на уровне Ферми). Все расчеты были выполнены с постоянным матричным элементом электрон-фотонного взаимодействия.

Несмотря на то что гексаборид лантана имеет параболическую дисперсию, его поверхность Ферми анизотропна. Это является одной из причин наблюдения электронного рассеяния света, которое, как обычно полагают [29, 30], имеет малую интенсивность в пределе $q \to 0$ для скалярной компоненты в нерезонансном случае. Кроме того, как будет видно из дальнейшего, наблюдаемое рассеяние определяется малым, но все же не нулевым волновым вектором. Рассчитанные с $\lambda = 0.26$ спектры для различных температур показаны на рис. 1 вместе с измеренными спектрами, интенсивность которых поделена на $n(\omega)+1$, где $n(\omega)$ – фактор Бозе–Эйнштейна. Согласие с экспериментом довольно неплохое, хотя при низких температурах экспериментальные пики оказываются у́же расчетных. Форма спектра и положение максимума определяются топологией поверхности Ферми и распределением электронных скоростей. Это дает возможность оценить среднюю скорость электронов: $v_f = 6.5 \cdot 10^7$ см/с. Полученное согласие подтверждает, что наблюдаемые спектры действительно определяются внутризонными электронными возбуждениями. Экстраполяция спектров, измеренных при 10, 30 и 65 K, показывает, что нулевая интенсивность достигается не при нулевой частоте. Однако ситуация меняется при дальнейшем повышении температуры (рис. 1). Это, возможно, указывает на уменьшение плотности состояний вблизи уровня Ферми при $T < 100$ K, что коррелирует с фотоэмиссионными данными [7]. Представленные данные были получены на спектрометре, использующем отрезающие фильтры с порогом вблизи 90 см$^{-1}$. Это не позволило исследовать низкочастотную область спектра более детально. В спектрах, измеренных с возбуждением на 633 нм (1.96 эВ), при низких температурах рост интенсивности продолжался до порога отрезания, не позволяя точно определить положение пика. Поэтому были выполнены дополнительные измерения при 80 K на спектрометре ДФС-24 с использованием трех линий возбуждения: 633, 514 и 488 нм. Они позволили расширить область измерений до 20 см$^{-1}$. Полученные спектры вместе с рассчитанными спектрами показаны на рис. 2. Оптические постоянные LaB_6 значительно меняются в видимой области спектра. Это приводит к изменению положения максимума в распределении исследуемых волновых векторов почти в три раза (см. вставку к рис. 2). Последнее обусловливает сдвиг максимума электронного континуума $\omega = qv_f$ при увеличении энергии

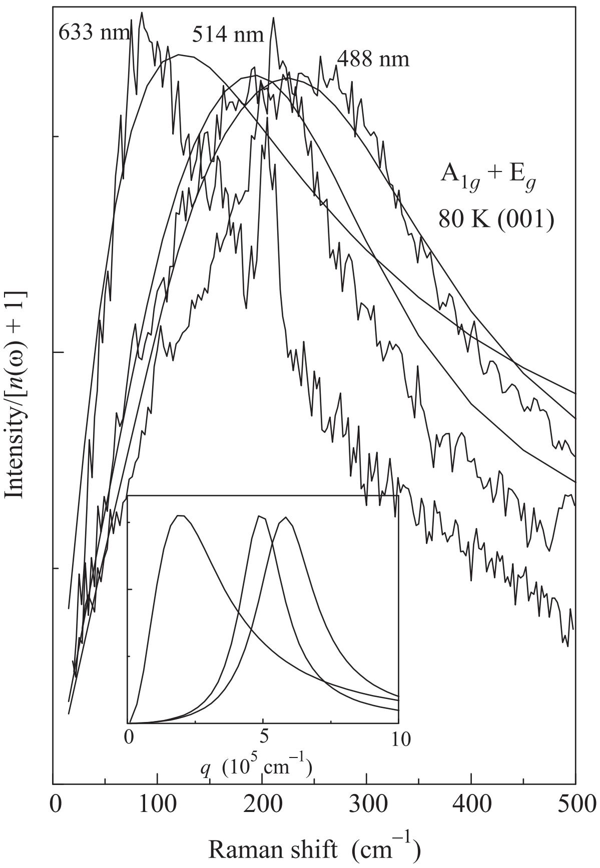

Рис. 2. Спектры, измеренные при 80 K с различными линиями возбуждения (цифры у кривых). На вставке – соответствующие распределения зондируемых волновых векторов для различных энергий возбуждения

возбуждения спектра в область высоких частот, что неплохо воспроизводится в расчете.

Расчеты на рис. 2 были выполнены с различными значениями константы электрон-фононной связи: $\lambda = 0.26$ для возбуждения на 514 и 488 нм и $\lambda = 0.17$ для возбуждения на 633 нм. Так как использованное выражение для мнимой части электронной собственной энергии [16] $\Sigma''(\omega)$ дает значительную частотную зависимость даже при комнатной температуре (вставка к рис. 3), можно было предположить, что

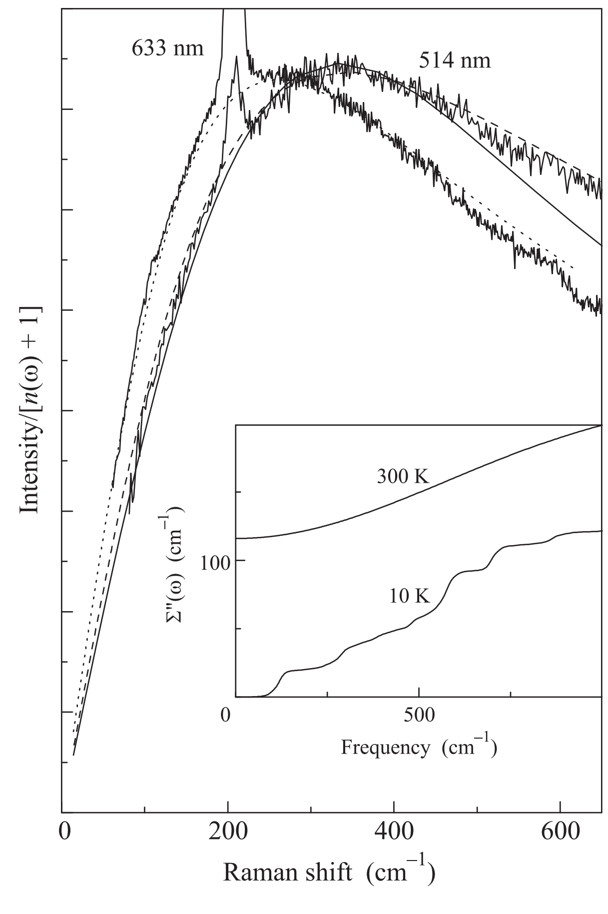

Рис. 3. Спектры, измеренные при 300 К с различными линиями возбуждения (цифры у кривых). Рассчитанные с $\lambda = 0.26$ спектры показаны сплошной (514 нм) и штриховой (633 нм) линиями. Пунктир – расчет с $\lambda = 0.17$ для 633 нм. На вставке – частотные зависимости $\Sigma''(\omega)$, рассчитанные с $\lambda = 0.26$

доминирование релаксационного члена при высоких температурах позволит описать электронные континуумы с одним значением λ независимо от зондируемого волнового вектора. В этом случае выполненный расчет дает практически совпадающие положения для континуумов, измеренных при 300 К с возбуждением на 633 и 514 нм (штриховая и сплошная кривые на рис. 3 рассчитаны с $\lambda = 0.26$). Однако в то время как рассчитанные спектры практически совпадают, положение континуума для возбуждения на 633 нм в эксперименте оказывается почти на 100 см$^{-1}$ ниже. Этот факт может указывать на то, что частоты релаксации электронов зависят не только от энергии, но и от величины волнового вектора, которая для возбуждения на 514 нм в 2.5 раза больше соответствующего значения при возбуждении на 633 нм. Для правильного воспроизведения спектра, возбуждаемого линией 633 нм, λ была уменьшена до 0.17. Это дало лучшее совпадение с экспериментом и для $T = 80$ К (рис. 2).

Другой неожиданный результат продемонстрирован на рис. 4. На нем представлены спектры, из-

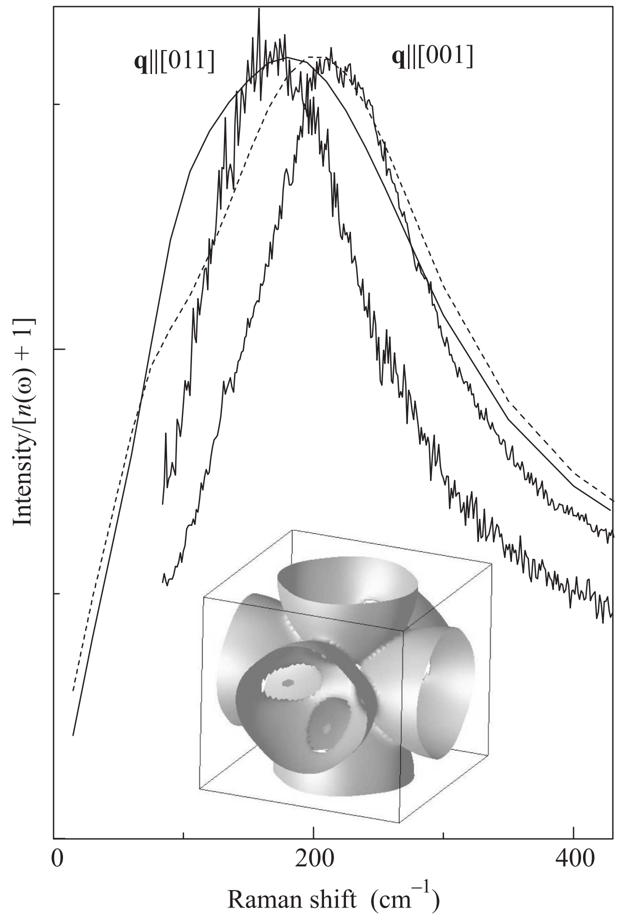

Рис. 4. Спектры, измеренные при 10 К для двух направлений волнового вектора с возбуждением на 514 нм. Рассчитанный спектр для $\mathbf{q}\|[001]$ показан сплошной линией, для $\mathbf{q}\|[011]$ – штриховой. На вставке показана рассчитанная поверхность Ферми

меренные с возбуждением на 514 нм на двух различных плоскостях кристалла, (001) и (011). Позиция континуума с направлением волнового вектора $\mathbf{q}\|[001]$ в эксперименте сдвинута на 10–15% в область больших частот относительно максимума континуума с $\mathbf{q}\|[011]$. Последнее противоречит рассчитанным спектрам, демонстрирующим обратную тенденцию. Это может означать бóльшую перенормировку электронной массы для $\mathbf{q}\|[011]$ при низких T. С увеличением температуры разница энергий уменьшается и при комнатной температуре максимумы континуумов наблюдаются на одной энергии.

Полученные нами оценки $\lambda = 0.17{-}0.26$ несколько ниже расчетной величины 0.33 [31], а оценки частоты релаксации электронов $\Gamma \sim 260\,\text{см}^{-1}$ почти в два раза превышают соответствующие значения, найденные из оптических измерений [32]. Сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров подтверждает, что наблюдаемое рассеяние определяется внутризонными электронными возбуждениями, а основным механизмом перенормировки электронных энергий является электрон-фононное взаимодействие. В то же время полученные расхождения свидетельствуют либо о значительной зависимости электрон-фононного рассеяния от величины и направления волнового вектора, либо о существовании дополнительных механизмов рассеяния электронов. Кроме того, наши расчеты выполнены с постоянным матричным элементом электрон-фотонного взаимодействия $\gamma_{\alpha\beta}(k)$, что, по сути, предполагает резонансные условия для всей поверхности Ферми. Вероятно, учет реальных резонансных условий может приводить к отличию спектров, измеренных с различными энергиями возбуждения. К тому же в нерезонансной ситуации роль матричного элемента играет кривизна поверхности Ферми [11, 12]. Возможно, это способно привести к изменению частот континуумов для различных направлений момента. Указанные эффекты требуют дополнительного изучения, тем более что простота электронного спектра редкоземельных гексаборидов в сочетании с возможностью варьирования зондируемого волнового вектора делают их удобными модельными объектами для детальных исследований проявления электронной динамики в рассеянии света и ее изменений при переходе от сверхпроводника со слабой связью (LaB_6 с $T_c = 0.1\,\text{K}$) к сверхпроводнику с сильной связью (YB_6 с $T_c = 7.5\,\text{K}$) [1].

Образцы были приготовлены в лаборатории тугоплавких соединений редкоземельных элементов ИПМ НАНУ. Часть измерений была выполнена на оборудовании ЦКП ФНМ МГУ. Работа частично поддержана РФФИ (грант # 11-02-00306), а также министерством образования и науки (программа 12.740.110026 и МК-3443.2013.2).

1. R. J. Sobczak and M. J. Sienko, J. Less-Common Met. **67**, 167 (1979).
2. P. A. Alekseev, J. M. Mignot, J. Rossat-Mignod et al., J. Phys.: Condens. Matter **7**, 289 (1995).
3. T. Komatsubara, N. Sato, S. Kunii et al., J. Magn. Magn. Mater. **31–34**, 368 (1983).
4. Y. Onuki, A. Umezawa, W. K. Kwok et al., Phys. Rev. B **40**, 11195 (1989).
5. D. Mandrus, B. C. Sales, and R. Jin, Phys. Rev. B **64**, 01232 (2001)
6. K. Flachbart, M. Reiffers, S. Janos et al., J. Less-Common Met. **88**, L3 (1982).
7. V. R. R. Medicherla, S. Patil, R. S. Singh, and K. Maitia, Appl. Phys. Lett. **90**, 062507 (2007).
8. M. Ishii, M. Aono, S. Muranaka, and S. Kawai, Solid State Comm. **20**, 437 (1976).
9. N. Ogita, S. Nagai, N. Okamoto et al., Phys. Rev. B **68**, 224305 (2003).
10. H. Werheit , V. Filipov, M. Armbruster, and U. Schwarz, Solid State Sciences **14**, 1567 (2012).
11. А. А. Абрикосов, Л. А. Фальковский, ЖЭТФ **40**, 262 (1961).
12. И. П. Ипатова, М. И. Каганов, А. В. Субашиев, ЖЭТФ **84**, 1830 (1983).
13. Yu. S. Ponosov, G. A. Bolotin, C. Thomsen, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B **208**, 257 (1998).
14. Yu. S. Ponosov and S. V. Streltsov, Phys. Rev. B **86**, 045138 (2012).
15. Ю. С. Поносов, С. В. Стрельцов, Письма в ЖЭТФ **94**, 472 (2011).
16. E. G. Maksimov and S. V. Shulga, Solid State Commun. **97**, 553 (1996).
17. S. V. Shulga, O. V. Dolgov, and E. G. Maksimov, Phys. C **178**, 266 (1991).
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. C. H. Booth, J. L. Sarrao, M. F. Hundley et al., Phys. Rev. B **63**, 2224302 (2001).
21. S. V. Streltsov, A. S. Mylnikova, A. O. Shorikov et al., Phys. Rev. B **71**, 245114 (2005).
22. A. Hasegawa and A. Yanase, J. Phys. F: Met. Phys. **7**, 1245 (1977).
23. Y. Kubo and S. Asano, Phys. Rev. B **39**, 88228 (1989).
24. H. Harima, O. Sakai, T. Kasuya, and A. Yanase, Solid State Commun. **66**, 603 (1988).
25. A. Dervisch and R. Loudon, J. Phys. C **9**, L669 (1976).
26. P. A. van der Heide, H. W. ten Cate, L. M. ten Dam et al., J. Phys. F: Met. Phys. **16**, 1617 (1986).
27. T. Gurel and R. Eryigit, Phys. Rev. **B 82**, 104302 (2010).
28. A. Zawadowski and M. Cardona, Phys. Rev. B **42**, 10732 (1990).
29. T. P. Devereaux and R. Hackl, Rev. Mod. Phys. **79**, 175 (2007).
30. A. Virosztek and J. Ruvalds, Phys. Rev. Lett. **67**, 1657 (1991); Phys. Rev. B **45**, 347 (1992).
31. G. Schell, H. Winter, H. Rietschel, and F. Gompf, Phys. Rev. B **25**, 1589 (1982).
32. S.-I. Kimura, T. Nanba, S. Kunii, and T. Kasuya, Phys. Rev. B **50**, 1406 (1994).