Письма в ЖЭТФ, том 102, вып. 8, с. 565 – 570 © 2015 г. 25 октября

Рассеяние света электронами и электрон-фононное взаимодействие в YB_6

Ю. С. Поносов[+1)], *А. А. Махнев*[+], *С. В. Стрельцов*[+*], *В. Б. Филиппов*[×], *Н. Ю. Шицевалова*[×]

[+]*Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

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

[×]*Институт проблем материаловедения им. Францевича НАНУ, 03680 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 12 августа 2015 г.
После переработки 4 сентября 2015 г.

Электронное рассеяние света в YB_6 и его структурном и электронном аналоге LaB_6 исследовано в области температур 10–730 К. Проведено сравнение экспериментальных спектров с рассчитанными на основе первопринципных зонных структур с учетом эффектов перенормировки вследствие электрон-фононного взаимодействия. Для LaB_6 получено хорошее согласие расчета и эксперимента во всей области температур. Это позволило определить константу связи $\lambda_{ep} = 0.25$. Для удовлетворительного описания спектров ЭРС в YB_6 необходимо введение дополнительного канала релаксации электронов. При этом оценка λ_{ep} для электрон-фононного взаимодействия не превышает 0.4, что не дает возможности описать высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние одним фононным механизмом.

DOI: 10.7868/S0370274X15200047

Введение. Гексаборид иттрия YB_6 обладает температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c < 8.4$ К [1, 2], которая является второй по величине (после MgB_2) среди боридных систем. Температура T_c его структурного и электронного аналога LaB_6 значительно меньше (<0.1 К) [3, 4]. При общем согласии относительно фононного механизма спаривания существуют различные мнения относительно высокой T_c в YB_6. В [5] предполагается, что сверхпроводимость в YB_6 обусловлена связью электронов с высокочастотными колебаниями атомов бора, в то время как в исследованиях [2, 6] представлены данные о доминирующем вкладе низкочастотных ($\Omega \sim 8$ мэВ) акустических мод в электрон-фононную связь. Последнее предположение основано на анализе данных по теплоемкости, тепловому расширению, электросопротивлению, туннельным и микроконтактным спектрам при нормальном [2, 7–9] и высоком [10, 11] давлении, а также теоретических расчетах [6]. Экспериментальные оценки константы электрон-фононной связи, $\lambda_{ep} \sim 1$, в YB_6 получены из анализа транспортных данных. Туннельные и микроконтактные измерения указывают на значительный вклад низкочастотных фононов, хотя и не дают количественной оценки электрон- фононной связи.

Неупругое рассеяние света электронами в металлах дает богатую информацию о свойствах электронных возбуждений [12–15]. В зависимости от соотношения величины qv_f и Γ (где q – волновой вектор, v_f – электронная скорость, Γ – частота электронной релаксации) в электронном рассеянии света (ЭРС) доминирует либо бесстолкновительный, либо релаксационный режим [12, 15]. Первый возможен при $qv_f > \Gamma$. Вследствие энергетической зависимости частоты электронной релаксации Γ в спектрах чистых металлов при низких частотах наблюдается пик, дающий информацию об электронной скорости и структуре поверхности Ферми [12]. Увеличение температуры приводит к росту частоты электронной релаксации из-за рассеяния на фононах, что при высоких температурах обусловливает релаксационный режим в рассеянии света и дает возможность оценить частоту рассеяния электронов и константу связи. Хорошее согласие с имеющимися оценками λ_{ep} продемонстрировано для чистых металлов [15, 16].

В настоящей работе мы представляем экспериментальные спектры ЭРС в YB_6 и LaB_6 в широкой области температур (10–730 К) и расчеты таких спектров на основе первопринципных электронных структур с включением эффектов электрон-фононного рассеяния. Сравнение эксперимента и расчета позволило сделать альтернативные

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

оценки константы электрон-фононного взаимодействия.

Эксперимент и расчеты. Изучаемые монокристаллические образцы высокого качества были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона в ИПМ НАНУ (Киев). Детали получения монокристаллических образцов YB_6 представлены в [2], а LaB_6 – в [17]. Монокристаллы YB_6 имели естественный изотопный состав. Измерения LaB_6 были проведены как на образцах с естественным изотопным составом, так и на образцах с изотопами B^{10} и B^{11}. Температура T_c образцов YB_6 составляла 7.35 К. Отношение сопротивлений $\rho_{300\,\mathrm{K}}/\rho_{8\,\mathrm{K}} = 4.1$. Для температурных измерений монокристаллические образцы YB_6 и LaB_6 с ориентацией поверхности (001) помещались в оптический микрокриостат. Спектры возбуждались линиями 532 нм (2.33 эВ) твердотельного лазера и 633 нм (1.96 эВ) гелий-неонового лазера мощностью до 5 мВт, сфокусированной в пятно на образце диаметром $\simeq 5-10$ мкм. Для исключения поверхностных эффектов измерения проводились на свежесколотых поверхностях. Рассеянный свет регистрировался микроспектрометром RM 1000 фирмы Renishaw, снабженным краевыми фильтрами для исключения низкочастотного релеевского рассеяния с порогом $\simeq 30\,\mathrm{см}^{-1}$ и термоэлектрически охлаждаемой системой регистрации на основе прибора с зарядовой связью. Спектральное разрешение составляло $3\,\mathrm{см}^{-1}$. Измерения проводились в поляризационной геометрии XX с поляризациями падающего и рассеянного света $X\|[001]$, зондирующей возбуждения $(A_{1g} + E_g)$-симметрии.

Для сравнения с экспериментом был выполнен расчет частотных зависимостей $\chi''(\omega)$ электронного отклика, обусловленного внутризонными электронными возбуждениями, основанный на формализме поляризационного оператора с включением эффектов электрон-фононного рассеяния (уравнения (1)–(3) в [15]). Электронная структура и скорости электронов на поверхности Ферми были рассчитаны методом линеаризованных маффин-тин орбиталей (ЛМТО) [18] в приближении локальной электронной плотности (LDA) с обменно-корреляционной частью, предложенной фон Бартом и Хедином [19]. Для вычисления электронной восприимчивости использовалась сетка из 125000 k-точек. Все расчеты были выполнены с постоянным матричным элементом электрон-фотонного взаимодействия. Параметры кристаллических структур взяты из работ [20] для LaB_6 и [2] для YB_6. Для расчета распределения переданных волновых векторов на исследованных образцах проведены эллипсометрические измерения оптических постоянных n и k. Поскольку оптические свойства обоих гексаборидов в видимой области спектра значительно изменяются, полученные спектры скорректированы с учетом измеренных коэффициентов пропускания и поглощения, а также спектрального отклика спектрометра. На всех последующих графиках представлен электронный отклик $\chi''(\omega)$, полученный после деления на $n_{\mathrm{B}}(\omega, T)+1$, где $n_{\mathrm{B}}(\omega, T)$ – фактор Бозе–Эйнштейна.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлен электронный отклик, полученный при различных температурах для монокристалла LaB_6, обогащенного изотопом B^{11}. При температурах до 300 К результаты совпадают с более ранними измерениями, выполненными на образце с естественным содержанием бора [16]. Примесное рассеяние в LaB_6 мало:

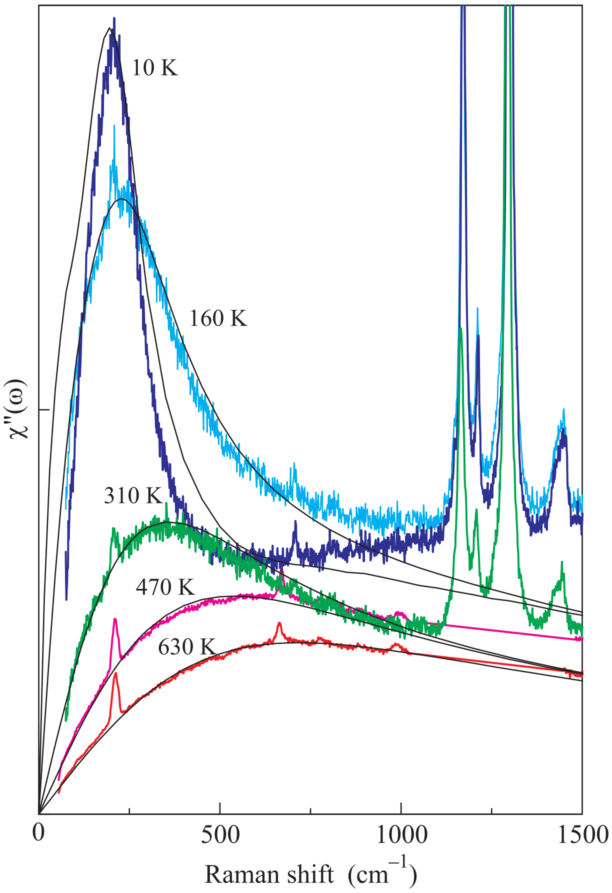

Рис. 1. (Цветной онлайн) Электронный отклик $\chi''(\omega)$ в LaB_6, полученный при различных температурах в поляризационной геометрии XX $(A_{1g}+E_g)$-симметрии с возбуждением линией 532 нм. Для удобства восприятия из двух высокотемпературных спектров вычтены фононные линии. Сплошные линии – расчет $\chi''(\omega)$

отношение сопротивлений $\rho_{300\,\mathrm{K}}/\rho_{4.2\,\mathrm{K}} > 100$. Малое затухание электронных состояний при низких частотах обеспечивает бесстолкновительный режим. Это дает возможность наблюдать при низких температурах пик, обусловленный членом qv_f (рис. 1). Энергия и форма данного пика определяются переданным волновым вектором, структурой поверхности Ферми и распределением электронных скоростей. Как показано в [16], изменение оптических свойств LaB_6 приводит к уменьшению зондируемого волнового вектора при использовании энергии возбуждения спектров 1.96 эВ (633 нм) и сдвигу низкотемпературного пика в спектрах ЭРС в область низких частот. Значительное уширение и сдвиг пиков в сторону высоких частот при увеличении температуры обусловлены изменением электрон-фононного рассеяния, приводящего к перенормировке массы и конечному времени жизни электронов. При высоких температурах вкладом члена qv_f можно пренебречь. Поэтому спектры становятся не зависящими от энергии возбуждения. В случае LaB_6 единственным подгоночным параметром для расчета спектров ЭРС являлась величина $\lambda_{ep} = 2\int d\Omega\alpha^2 F(\Omega)/\Omega$, определяющая значения частотно-зависимых электронных собственных энергий $\Sigma(\omega)$. Реальная и мнимая части последних в случае электрон-фононного взаимодействия даются выражениями [21]

$$\Sigma'(\omega) = \int d\Omega\alpha^2 F(\Omega) \times$$
$$\times \Re\left[\psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\omega+\Omega}{2T}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + i\frac{\omega-\Omega}{2T}\right)\right], \qquad (1)$$

$$\Sigma''(\omega) = \pi\int d\Omega\alpha^2 F(\Omega) \times$$
$$\times\,[2n_B(\Omega) - f(\omega-\Omega) + f(\omega+\Omega) + 1] + \nu, \qquad (2)$$

где Ψ – дигамма функция, $f(\omega)$ – функция распределения Ферми–Дирака. Значение частоты релаксации из-за примесного рассеяния было взято малым: $\nu = 10\,\text{см}^{-1}$. Для расчета константы электрон-фононной связи использовались постоянная $\alpha^2(\Omega)$ и плотность фононных состояний $F(\Omega)$ из работы [22]. При этом стартовое значение определялось из оценки частоты релаксации $\Gamma(\omega) \approx 2\Sigma''(\omega)$ при высоких температурах.

Рассчитанные зависимости $\chi''(\omega)$ (рис. 1) демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными во всей области температур. Это дает возможность оценить константу электрон-фононной связи: $\lambda_{ep} \approx \approx 0.25$. Некоторое расхождение в области высоких частот обусловлено вкладом люминесценции с пиком вблизи 2.1 эВ.

Рассчитанные электронные структуры и поверхности Ферми, а также фононные спектры YB_6 и LaB_6 очень близки, что предполагало подобие их спектров ЭРС. На рис. 2 показаны рассчитанные для раз-

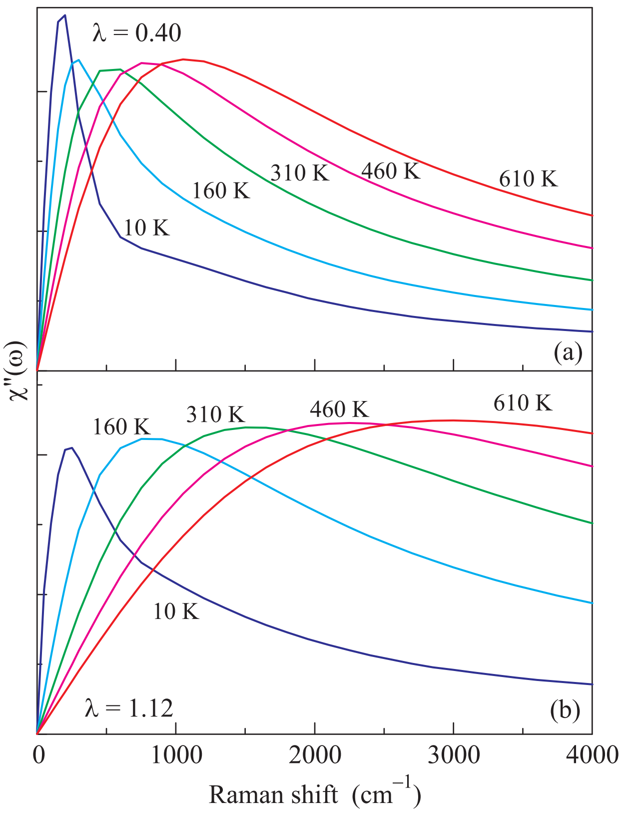

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости $\chi''(\omega)$ в YB_6, смоделированные для различных температур. (a) – Расчет с константой $\lambda_{ep} = 0.4$ и фононным спектром $F(\Omega)$ из [6]. (b) – Расчет с константой $\lambda_{ep} = 1.12$ и $\alpha^2 F(\Omega)$ из [6]

личных температур зависимости $\chi''(\omega)$ в YB_6 для двух различных случаев бесстолкновительного режима ($\nu = 10\,\text{см}^{-1}$). В первом из них для расчета λ_{ep} использовались постоянная $\alpha^2(\Omega)$ и плотность фононных состояний $F(\Omega)$, смоделированная на основе расчета [6] и наших измерений. Характеристическая фононная частота [23] составила $\Omega_{\log} = 202\,\text{см}^{-1}$. Во втором случае расчет выполнен с $\alpha^2 F(\Omega)$, учитывающей сильный вклад акустических мод в электрон-фононную связь [6]; при этом $\Omega_{\log} = 81\,\text{см}^{-1}$. В первом случае спектры рассчитаны с $\lambda_{ep} = 0.4$, что несколько выше, чем для LaB_6. Во втором случае расчет выполнялся с $\lambda_{ep} = 1.12$, что близко к оценкам [2, 6]. Видно, что в случае отсутствия дополнительных каналов рассеяния электронов в низкотемпературных спектрах должен наблюдаться пик в области частот $\sim 200\,\text{см}^{-1}$, как и в LaB_6. При повышении температуры рассеяние электронов на фононах приводит к смещению пиков в область высоких частот и их уширению. Различие в величине константы связи очевидно в области высоких температур, где энергия максимума электронного континуума, рассчитанного с $\lambda_{ep} = 1.12$, в два раза превосходит энергию максимума континуума, рассчитанного с малой константой связи.

Поэтому для повышения точности определения константы связи эксперименты в YB_6 (и, для сравнения, в LaB_6) были выполнены в широкой области температур. Однако $\chi''(\omega)$ в YB_6 (рис. 3a) существенно отличались от подобных спектров в LaB_6: уже при

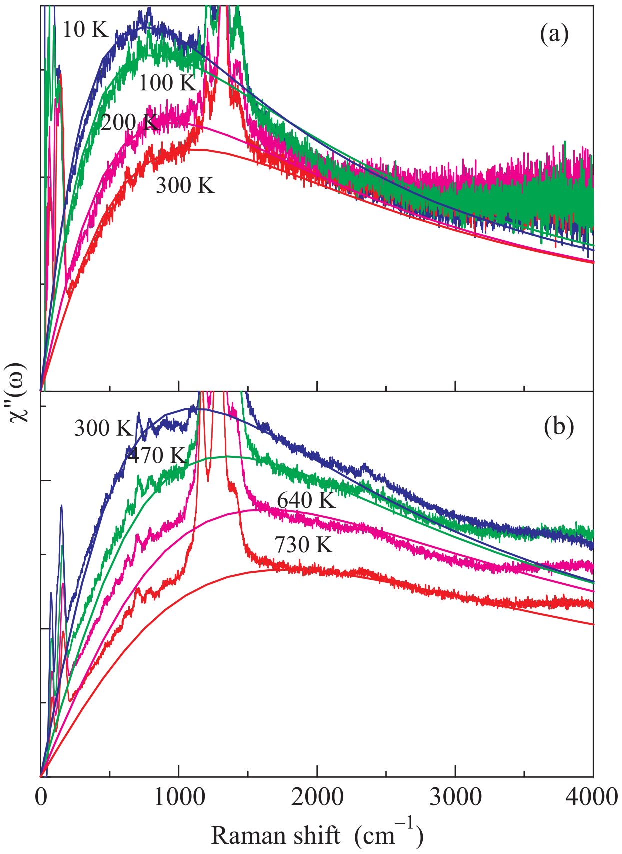

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости $\chi''(\omega)$ в YB_6, полученные при различных температурах в поляризационной геометрии XX (A_{1g}+E_g)-симметрии. (a) – Низкотемпературные $\chi''(\omega)$; возбуждение 633 нм. (b) – Высокотемпературные $\chi''(\omega)$; возбуждение 532 нм. Сплошные линии – расчет с константой $\lambda_{ep} = 0.40$ и фононным спектром $F(\Omega)$ с постоянной $\alpha^2(\Omega)$

низких температурах максимум электронного континуума наблюдался на частоте $\sim 800\,\text{см}^{-1}$, значительно превосходящей рассчитанные энергии максимумов на рис. 3. Это однозначно свидетельствовало о невозможности наблюдать в YB_6 спектры ЭРС в режиме сохранения волнового вектора. Для описания наблюдаемых спектров потребовалось введение дополнительного релаксационного механизма с энергией $\sim 600\,\text{см}^{-1}$ (~ 75 мэВ). Общее затухание электронных возбуждений было увеличено на эту постоянную величину, что позволило удовлетворительно описать экспериментальные $\chi''(\omega)$ до температур ~ 400 K с $\lambda_{ep} \approx 0.4$ (рис. 3). Как и в LaB_6, увеличение температуры приводит к смещению энергий максимумов электронных континуумов в область высоких частот и их уширению, что указывает на фононный механизм перенормировки электронного спектра. Расхождение экспериментальных и теоретических зависимостей $\chi''(\omega)$ при температурах выше 400 K свидетельствует о переоценке величины дополнительной электронной релаксации при высоких температурах.

Как видно из рис. 3, на высоких частотах (> 2500–$3000\,\text{см}^{-1}$) наблюдается расхождение экспериментальных и теоретических спектров, вероятно обусловленное присутствием дополнительного излучения. Для проверки полученных результатов мы предположили, что спектры ЭРС в YB_6 могут быть описаны релаксационным выражением [24]

$$\chi''(\omega) \propto N_f \frac{\omega\Gamma(\omega)}{\omega^2[1+\lambda(\omega)]^2 + \Gamma(\omega)^2}, \qquad (3)$$

где N_f – плотность электронных состояний на уровне Ферми. При высоких температурах можно пренебречь зависимостью λ и Γ от частоты. Тогда величина $\omega/\chi''(\omega)$ должна линейно зависеть от ω^2. Как видно из рис. 4, линейная зависимость $a + b\omega^2$ действительно наблюдается при различных температурах, что дает возможность оценить значение $\Gamma/(1+\lambda(\omega)) = \sqrt{a/b}$. Расчет перенормировки электронной массы, выполненный по уравнению (1) для $T = 730$ K с $\lambda_{ep} = 0.4$, дает величину изменения массы, не превосходящую 5 % на низких частотах и стремящуюся к нулю на высоких. Поэтому величина $\lambda(\omega) \approx 2\Sigma'(\omega)$, определяющая сдвиг частоты в (3), при высоких температурах не превышает 10 % даже на низких частотах. Таким образом, величина $\Gamma/(1+\lambda(\omega))$, показанная для разных температур на вставке к рис. 4, может считаться оценкой частоты релаксации Γ, поскольку величина $1+\lambda(\omega)$ близка к 1. При 730 K эта оценка дает $\Gamma = 1550\,\text{см}^{-1}$. Данное значение превосходит рассчитанное с использованием уравнения (2) и $\lambda_{ep} = 0.4$ фононное $\Gamma = 1250\,\text{см}^{-1}$ только на $300\,\text{см}^{-1}$, что подтверждает уменьшение частоты дополнительной релаксации при высоких температурах. Это указывает на температурную зависимость дополнительного механизма релаксации, которая прослеживается на вставке к рис. 4, где рост

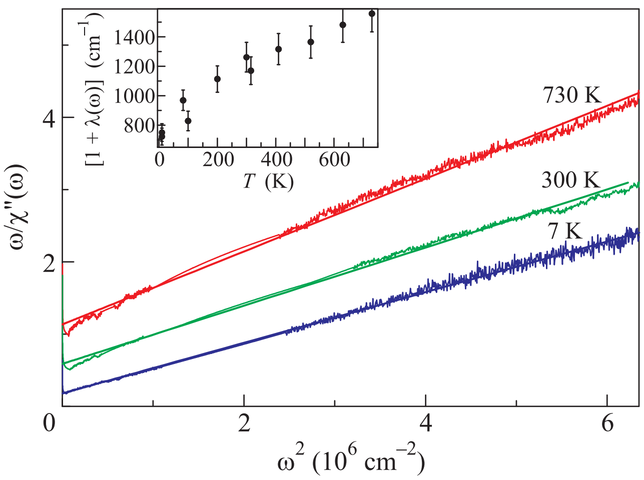

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости $\omega/\chi''(\omega)$ от ω^2 при различных температурах, рассчитанные после вычитания из измеренных спектров фононных линий. На вставке показана температурная зависимость величины $\Gamma/[1+\lambda(\omega)]$, извлеченная из линейной подгонки ω/χ''

$\Gamma/(1+\lambda(\omega))$ замедляется выше 400 К. По-видимому, дополнительная релаксация не связана с примесным рассеянием и может также зависеть от частоты. Этот же механизм, возможно, определяет и высокое остаточное сопротивление в YB_6, происхождение которого остается неясным.

Таким образом, сравнение эксперимента с расчетом подтверждает, что наблюдаемая температурная перенормировка электронного спектра в YB_6 действительно обусловлена взаимодействием с фононами, однако величина константы электрон-фононной связи значительно меньше сделанных ранее оценок [2]. Полученная нами оценка λ_{ep} близка к рассчитанной в [6] с использованием приближения жесткого MT-потенциала (RMTA), $\lambda_{ep} = 0.5$, однако существенно меньше значения $\lambda_{ep} = 1.44$, полученного в этой работе методом линейного отклика. Используя выражение Аллена–Дайнса для температуры сверхпроводящего перехода [23]:

$$T_c = \frac{\Omega_{\log}}{1.2}\exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda_{ep})}{\lambda_{ep}-\mu^*(1+0.62\lambda_{ep})}\right], \quad (4)$$

мы рассчитали T_c для YB_6. При использовании величины кулоновского псевдопотенциала $\mu^* = 0.1$ полученное нами значение $\lambda_{ep} \approx 0.4$ приводит к расчетной T_c не более 1.0 К в отличие от наблюдаемой $T_c = 7.5$ К. Как показано в [15], использованный метод оценки λ_{ep} дает для сильно связанных сверхпроводников значения констант связи, близкие к имеющимся в литературе величинам (±25 %). Даже при увеличении λ_{ep} на 25 % рассчитанная T_c не превышает 2.5 К. Таким образом, наши результаты свидетельствуют о недостаточности фононного механизма для получения наблюдаемой T_c и о существовании дополнительного канала электронной релаксации, возможно дающего вклад в механизм спаривания электронов.

Заключение. Нами исследовано неупругое рассеяние света электронами в YB_6 и LaB_6 в широкой области температур. Сравнение экспериментальных и рассчитанных на основе первопринципных электронных структур спектров позволило описать наблюдаемую перенормировку электронного спектра вблизи уровня Ферми. В обоих металлах она в основном определяется взаимодействием с фононами. Полученные значения константы связи для YB_6 почти вдвое превышают величину связи в LaB_6. Наша оценка константы электрон-фононной связи, $\lambda_{ep} \approx 0.4$, значительно меньше предыдущих оценок и недостаточна для получения наблюдаемой в YB_6 температуры сверхпроводящего перехода $T_c = 7.35$ К. Обнаружение дополнительного механизма рассеяния электронов как потенциального участника спаривательного взаимодействия требует дальнейшего изучения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Электрон”, # 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (проект # 14-02-00952).

1. Z. Fisk, P. H. Schmidt, and L. D. Longinotti, Mat. Res. Bull. **11**, 1019 (1976).
2. R. Lortz, Y. Wang, U. Tutsch, S. Abe, C. Meingast, P. Popovich, W. Knafo, N. Shitsevalova, Yu. B. Paderno, and J. Junod, Phys. Rev. B **73**, 024512 (2006).
3. R. J. Sobczak and M. J. Sienko, J. Less-Com. Met. **67**, 167 (1979).
4. I. Bat’ko, M. Bat’kovfi, K. Flachbart, V. B. Filippov, Yu. B. Paderno, N. Yu. Shicevalova, and Th. Wagner, J. All. Comp. **217**, L1 (1995).
5. G. Schell, H. Winter, H. Rietschel, and F. Gompf, Phys. Rev. B **25**, 1589 (1982).
6. Y. Xu, L. Zhang, T. Cui, Y. Li, Y. Xie, W. Yu, Y. Ma, and G. Zou, Phys. Rev. B **76**, 214103 (2007).
7. R. Schneider, J. Geerk, and H. Rietschel, Europhys. Lett. **4**, 845 (1987).
8. S. Kunii, T. Kasuya, K. Kadowaki, M. Date, and S. B. Woods, Sol. State Comm. **52**, 659 (1984).
9. P. Szabo, J. Girovsky, Z. Pribulova, J. Kacmarcik, T. Mori, and P. Samuely, Supercond. Sci. Technol. **26**, 045019 (2013).
10. S. Gabani, I. Takacova, G. Pristas, E. Gazo, K. Flachbart, T. Mori, D. Braithwaite, M. Misek,

K. V. Kamenev, M. Hanfland, and P. Samuely, Phys. Rev. B **90**, 045136 (2014).
11. R. Khasanov, P.S. Hufliger, N. Shitsevalova, A. Dukhnenko, R. Brutsch, and H. Keller, Phys. Rev. Lett. **97**, 157002 (2006).
12. I.P. Ipatova, M.I. Kaganov, and A.V. Subashiev, ZhETF **84**, 1830 (1983) [Sov. Phys. JETP **57**, 1066 (1983)].
13. L. A. Falkovskii, ZhETF **103**, 666 (1993) [Sov. Phys. JETP **76**, 331 (1993)].
14. T. P. Devereaux and R. Hackl, Rev. Mod. Phys. **79**, 175 (2007).
15. Yu. S. Ponosov and S. V. Streltsov, Phys. Rev. B **86**, 045138 (2012).
16. Yu. S. Ponosov and S. V. Streltsov, JETP Lett. **94**, 437 (2011).
17. H. Werheit, V. Filipov, N. Shitsevalova, U. Schwarz, and M. Armbruster, J. Phys.: Cond. Mat. **24**, 385405 (2012).
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, A. L. Cornelius, G. H. Kwei, A. Bianchi, Z. Fisk, and J. M. Lawrence, Phys. Rev. B **63**, 2224302 (2001).
21. S. V. Shulga, O. V. Dolgov, and E. G. Maksimov, Phys. C **178**, 266 (1991).
22. T. Gurel and R. Eryigit, Phys. Rev. B **82**, 104302 (2010).
23. P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B **12**, 905 (1975).
24. A. Zawadowski and M. Cardona, Phys. Rev. B **42**, 10732 (1990).