Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 11, с. 767 – 772 © 2016 г. 10 июня

Комбинационное рассеяние света в каркасном стекле ZrB_{12}

Н. Е. Случанко[+*1)], А. Н. Азаревич[+], М. А. Анисимов[+], А. В. Богач[+], С. Ю. Гаврилкин[×], В. В. Глушков[+*], С. В. Демишев[+*], А. А. Максимов[○], И. И. Тартаковский[○], Е. В. Филатов[○], В. Б. Филиппов[▽], А. Б. Лященко[▽]

[+]Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[*] Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

[×]Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

[○]Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 5 апреля 2016 г.
После переработки 22 апреля 2016 г.

На монокристаллах сверхпроводника ZrB_{12} с различным изотопическим составом по бору выполнены прецизионные измерения эффекта Холла и комбинационного рассеяния света (КРС) в широком диапазоне температур 5–300 К. Впервые для ZrB_{12} при низких температурах в низкочастотной области спектров КРС $I(\omega)$ обнаружен бозонный пик с $\omega_{\max} \sim 100\,\text{см}^{-1}$, получены оценки размеров колебательных кластеров с корреляционной длиной $25 \div 35$ Å. Обсуждается взаимосвязь перенормировки низкочастотной плотности колебательных состояний при переходе в фазу каркасного стекла ($T^* \sim 90$ K) с усилением сверхпроводимости в ZrB_{12}.

DOI: 10.7868/S0370274X16110035

1. В семействе высших боридов RB_{12} переходных и редкоземельных элементов додекабориды циркония и лютеция являются сверхпроводниками с $T_C(ZrB_{12}) \approx 6$ K [1–4] и $T_C(LuB_{12}) \approx 0.42$ K [5–6]. Детальные исследования оптических [6], тепловых [1, 3, 6–8], туннельных [9], микроконтактных [5, 10], транспортных [11] характеристик и неупругого рассеяния нейтронов [12] позволили авторам сделать вывод о том, что в ZrB_{12} рост T_C в 15 раз по сравнению с LuB_{12} оказывается обусловленным значительным усилением электрон-фононного взаимодействия с квазилокальной (эйнштейновской) модой с энергией $\omega_E \sim 14 \div 17.5$ мэВ, ответственной за куперовское спаривание в этих соединениях. При этом, согласно [3, 6], максимум функции Элиашберга в ZrB_{12} наблюдается вблизи $\omega_{\max} \sim 100\,\text{см}^{-1}$, располагаясь заметно ниже $\omega_E(ZrB_{12}) \approx 17.5$ мэВ ($140\,\text{см}^{-1}$) [12]. Однако вплоть до настоящего времени остается невыясненным механизм, приводящий к такому усилению электрон-фононного взаимодействия в ZrB_{12}. В [8] было показано, что при азотных температурах $T < T^*$ (T^* – температура стеклования) в соединениях RB_{12} формируется фаза *каркасного стекла*, в которой тяжелые R-ионы, слабо связанные с жестким борным ковалентным каркасом, находятся в нецентросимметричных позициях и расположены случайным образом в кубооктаэдрах B_{24}. Структурные исследования, выполненные в [13, 14] методом рентгеновской дифракции, а также EXAFS-измерения RB_{12} [15] позволили оценить величину указанного сдвига на уровне $0.3 \div 0.7$ Å в зависимости от температуры и R-иона, причем в [14] переход в разупорядоченную фазу был непосредственно зарегистрирован по изменению параметров решетки LuB_{12}. Дополнительно в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) в LuB_{12} при низких температурах авторами [8] был обнаружен низкочастотный бозонный пик, положение которого практически совпадает с частотой квазилокальных колебаний ω_E ионов Lu, и было высказано предположение о том, что кластерные моды являются причиной подавления сверхпроводимости. Насколько нам известно, в отличие от LuB_{12}, низкотемпературные исследования КРС в нормальном состоянии сверхпроводника ZrB_{12} до настоящего времени не проводились.

2. В связи с этим, целью настоящего исследования явилось проведение измерений спектров КРС монокристаллических образцов $Zr^{11}B_{12}$ и $Zr^{nat}B_{12}$ с различным изотопическим составом по бору (nat естественное содержание изотопов бора 18.83 % ^{10}B и 81.17 % ^{11}B) в широком диапазоне температур 5–300 К. Спектры комбинационного рассеяния были

1)e-mail: nes@lt.gpi.ru

получены при возбуждении линейно поляризованным излучением He–Ne лазера с длиной волны $\lambda = 6328\,\text{Å}$ (1.96 эВ) со свежих, ориентированных случайным образом сколов монокристаллических дисков ZrB_{12} на установке, подробно описанной в [16]. Для определения температуры стеклования исследуемых кристаллов ZrB_{12} были выполнены измерения эффекта Холла в магнитном поле до 90 кЭ на установке PPMS-9 (Quantum Design, США) ЦКП ФИАН. Монокристаллы ZrB_{12} выращивались вертикальным бестигельным индукционным зонным плавлением в атмосфере аргона [17].

3. На рис. 1 показаны полученные в работе температурные зависимости коэффициента Холла $R_{\text{H}}(T)$

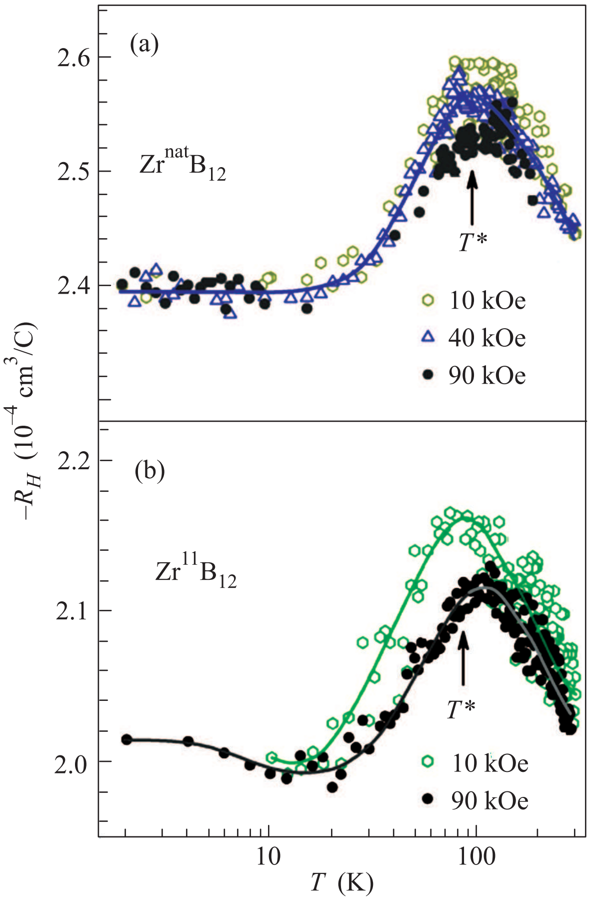

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости коэффициента Холла в $Zr^{nat}B_{12}$ (a) и $Zr^{11}B_{12}$ (b)

образов $Zr^{11}B_{12}$ и $Zr^{nat}B_{12}$, найденные по результатам измерений холловского сопротивления в магнитных полях 10, 40 и 90 кЭ. При низких температурах измеренные нами значения остаточного сопротивления позволяют оценить величину холловской подвижности носителей $100\,\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $70\,\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ для $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$, соответственно. Особенности на зависимостях $R_{\text{H}}(T)$ вблизи $T^* \approx 90\,\text{K}$ отвечают резкой смене режима рассеяния носителей заряда, связанной с переходом в фазу каркасного стекла и возникновением статического беспорядка в расположении ионов Zr^{4+} в кубооктаэдрах B_{24} (см. вставку на рис. 2).

На рис. 2 для кристаллов $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$ представлена функция отклика КРС $R(\omega) = I(\omega)/[1 + n(\omega)]$($n(\omega)$ – бозе-фактор), полученная из измерений спектральной интенсивности $I(\omega)$ при комнатной температуре. Как видно из рис. 2 (см. также [13, 17]), в диапазоне частот выше $400\,\text{см}^{-1}$ в спектрах КРС $Zr^{N}B_{12}$ в интервалах $490 \div 530\,\text{см}^{-1}$, $620 \div 660\,\text{см}^{-1}$ (E_g), $780 \div 810\,\text{см}^{-1}$ (F_{2g}) и $1000 \div 1100\,\text{см}^{-1}$ ($E_g + A_{1g}$) наблюдаются пять мод, разрешенных для идеальной кристаллической структуры типа UB_{12} (см. вставку на рис. 2, пространственная группа Fm3m-O_h^5). Отметим, что для кристалла $Zr^{nat}B_{12}$ с естественной смесью изотопов бора по сравнению с $Zr^{11}B_{12}$ присутствие легкого изотопа ^{10}B приводит к заметному уширению и смещению линий в высокочастотную область. В низкочастотной области спектра при комнатной температуре наблюдаются моды, отвечающие межмолекулярным колебаниям кубооктаэдров B_{12} ($\sim 270\,\text{см}^{-1}$), оптическим фононам и вращательным модам кластеров B_{12} ($151\,\text{см}^{-1}$, $171\,\text{см}^{-1}$, $187\,\text{см}^{-1}$ (T_{2u}), $209\,\text{см}^{-1}$ (T_{1u}) и $224\,\text{см}^{-1}$ (см. [13, 17])). В то же время значительный структурный беспорядок, обнаруженный в ZrB_{12} уже при $T = 300\,\text{K}$ [13] и вызванный смещениями части ионов Zr^{4+} на расстояние $\sim 0.4\,\text{Å}$ в направлении квадратных фрагментов усеченных октаэдров B_{24} (вставка на рис. 2), обусловливает возникновение в диапазоне $\omega < 150\,\text{см}^{-1}$ КР-мод, запрещенных правилами отбора в идеальной структуре RB_{12} (см. рис. 2, а также [13]) и связанных с квазилокальными колебаниями Zr с $\omega_E \approx 140\,\text{см}^{-1}$ [12].

Трансформация спектров КРС ZrB_{12} при перестройке температуры в интервале 5–300 K показана на рис. 3a и b. Как видно из представленных кривых, при понижении температуры отмеченные выше низкочастотные особенности функции отклика уменьшаются по амплитуде и размываются, одновременно в диапазоне $\omega < 150\,\text{см}^{-1}$ наблюдается заметный рост $R(\omega)$. В результате при $T = 5\,\text{K}$ на кривой $R(\omega)$ вблизи $\omega_{\max} \sim 100\,\text{см}^{-1}$ регистрируется широкий максимум (см. рис. 3a и b).

4. При обсуждении полученных результатов, отметим, что переход в состояние каркасного стекла при $T^* \sim 90\,\text{K}$ (рис. 1), представляющего собой смесь кристаллической (борный ковалентный каркас) и стекольной (кластеры циркония с разупоря-

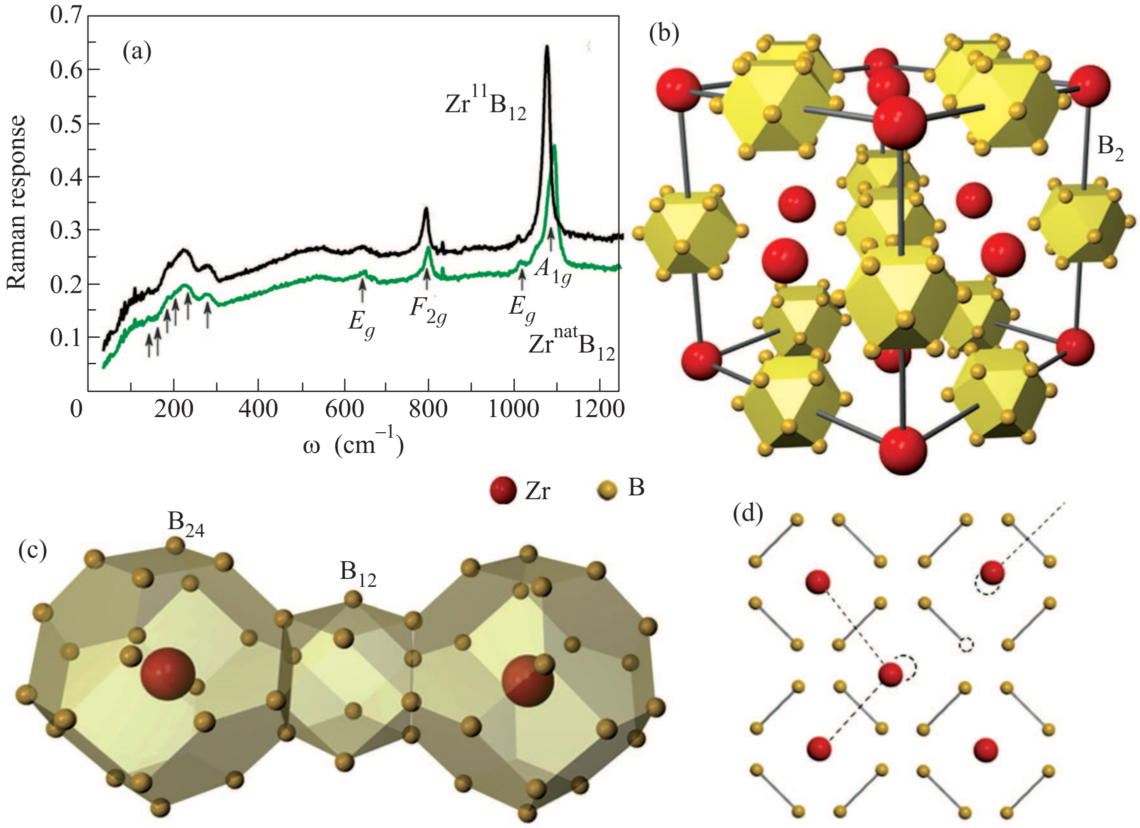

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Спектры отклика КРС $R(\omega) = I(\omega)/[1 + n(\omega)]$ $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$ при $T = 300$ K. Для удобства восприятия кривые смещены по оси ординат. На панелях приведены: кристаллическая структура соединения ZrB_{12} (b), кубооктаэдры B_{24} с ионом Zr в центре полости и B_{12} вдоль направления (100) в кристалле ZrB_{12} (c) и сечение в плоскости (100) (d). На панели d показано также смещение ионов Zr от вакансии бора, приводящее к образованию кластеров циркония

доченным расположением ионов Zr^{4+}, см. рис. 2d) компонент, очевидно, существенным образом модифицирует низкочастотный отклик КРС ZrB_{12}. Аналогично LuB_{12} [8], в ZrB_{12} также следует ожидать появления бозонного пика в спектрах $R(\omega)$, причем близость к решеточной неустойчивости [13], сильное электрон-фононное взаимодействие [1–4], увеличение температуры стеклования T^* по сравнению с LuB_{12} ($T^* \sim 60$ K) позволяют ожидать больших размеров колебательных кластеров [8] и, как следствие, сдвига бозонного пика в ZrB_{12} в низкочастотную область. В то же время, сильное разупорядочение кристаллической структуры приводит к резкому возрастанию остаточного сопротивления до значений $\rho_0 = 2.5 \div 3$ мкОм · см даже для лучших монокристаллов ZrB_{12} (для сравнения в LuB_{12} $\rho_0 = 0.15 \div 0.7$ мкОм · см [11]) и существенно уменьшает спектральную интенсивность КРС в этом соединении. Принимая во внимание, что вклад в $R(\omega)$ в окрестности $\omega \sim 200\,\text{см}^{-1}$ отвечает колебаниям кубооктаэдров B_{12} и практически не меняется с понижением температуры в интервале $5 \div 300$ K (см. рис. 3a и b), при "оценке снизу" амплитуды низкочастотной функции отклика в фазе каркасного стекла в качестве реперного спектра нами использовалась кривая $R(\omega, T_0 = 300\,\text{K})$. Представленные на рис. 3c и d разностные спектры $\Delta R(\omega, T_0) = R(\omega, T_0) - R(\omega, 300\,\text{K})$ демонстрируют резкое возрастание амплитуды спектрального отклика в интервале $\omega_{\max} < 180\,\text{см}^{-1}$ при понижении температуры вблизи T^*, причем на низкотемпературных кривых $\Delta R(\omega, T_0 = 5\,\text{K})$ надежно регистрируется широкий бозонный пик в окрестности $\omega_{\max} \sim 90\,\text{см}^{-1}$ и $105\,\text{см}^{-1}$ для кристаллов $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$, соответственно. При этом, присутствие беспорядка замещения изотопов ^{10}B и ^{11}B в кристалле $Zr^{nat}B_{12}$ заметно ($\sim 15\,\%$) смещает бозонный пик вниз по частоте аналогично сдвигу, наблюдавшемуся ранее для LuB_{12} [8].

Отметим, что именно возникновение, наряду с аномалиями низкотемпературной теплоемкости от

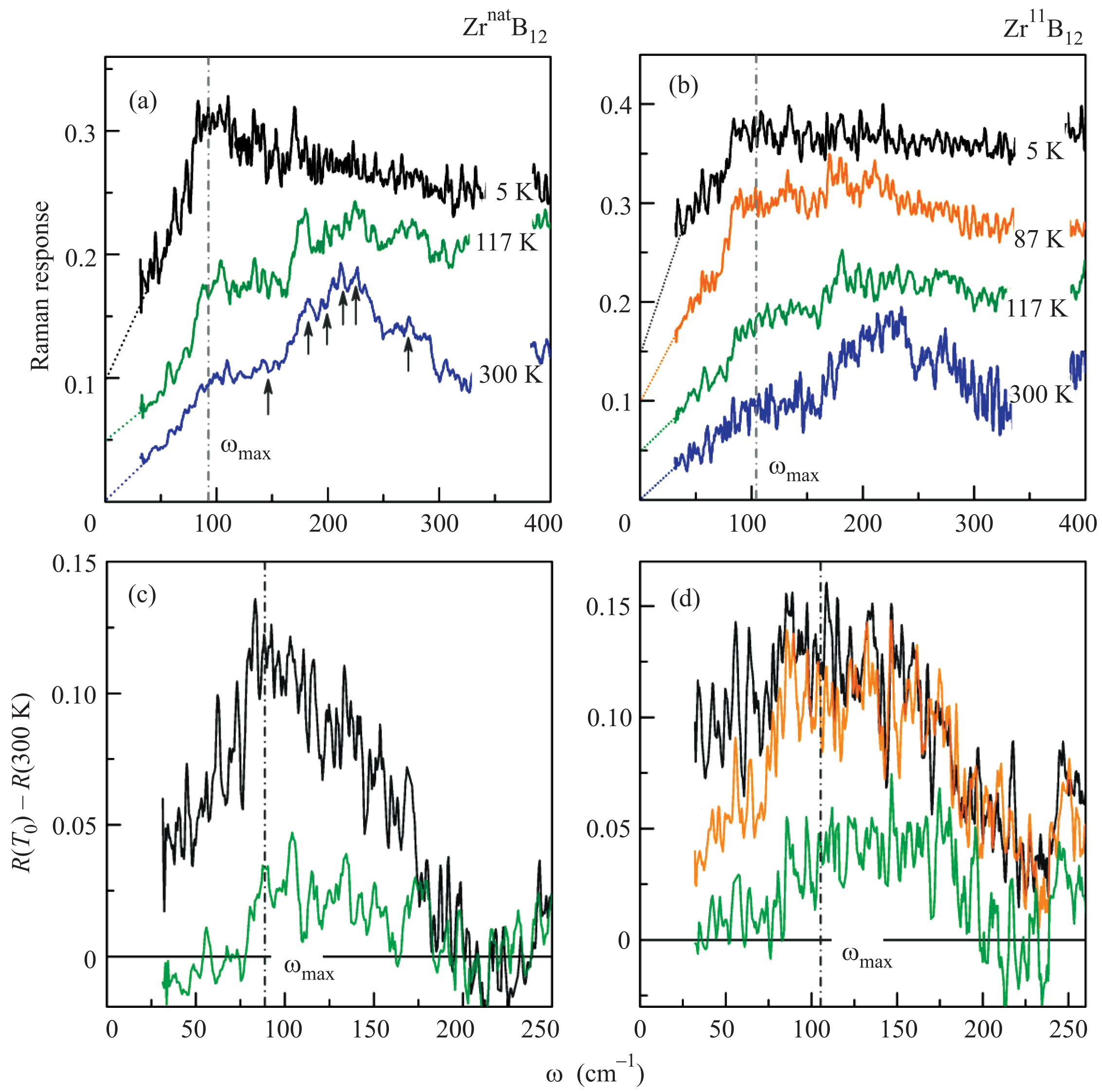

Рис. 3. (Цветной онлайн) Изменение с температурой в интервале $5 \div 300$ K спектров низкочастотного отклика КРС (a) $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$ (b). Кривые $R(\omega)$ для разных температур сдвинуты по вертикали относительно друг друга на постоянную величину для удобства восприятия. На панелях (c) и (d) показаны разностные спектры $\Delta R(\omega, T_0) = R(\omega, T_0) - R(\omega, 300\,\mathrm{K})$ для $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$, соответственно

двухуровневых систем [8], бозонного пика в спектрах комбинационного рассеяния света [8, 18, 19] является одним из универсальных свойств стекол и других неупорядоченных систем. Следуя подходу, разработанному для описания бозонного пика, воспользуемся соотношением $g(\omega, T_0) \sim I(\omega, T) \cdot \omega / [1 + n(\omega)]$, полученным в модели мягких атомных потенциалов (МАП) [18, 19] и связывающим функцию отклика КРС с плотностью состояний гармонических мод, которые в разупорядоченной фазе из квазилокальных становятся обобществленными по большому числу осцилляторов [19]. Частотные зависимости перенормированной плотности колебательных состояний взаимодействующих осцилляторов $g(\omega, T_0)$, полученные для соединений $Zr^{nat}B_{12}$ и $Zr^{11}B_{12}$ из данных рис. 3, представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, понижение температуры от комнатной до 5 K, сопровождающееся возникновением структурного беспорядка, связанного со смещениями ионов Zr^{4+} из центров кубооктаэдров, приводит к перенормировке плотности колебательных состояний при низких частотах. При этом в модели МАП, отвечающей приближению билинейной связи между гармоническими осцилляторами, на зависимостях $g(\omega, T_0)$ ZrB_{12} при низких температурах возникает низкочастотная особенность в виде плеча в плотности со-

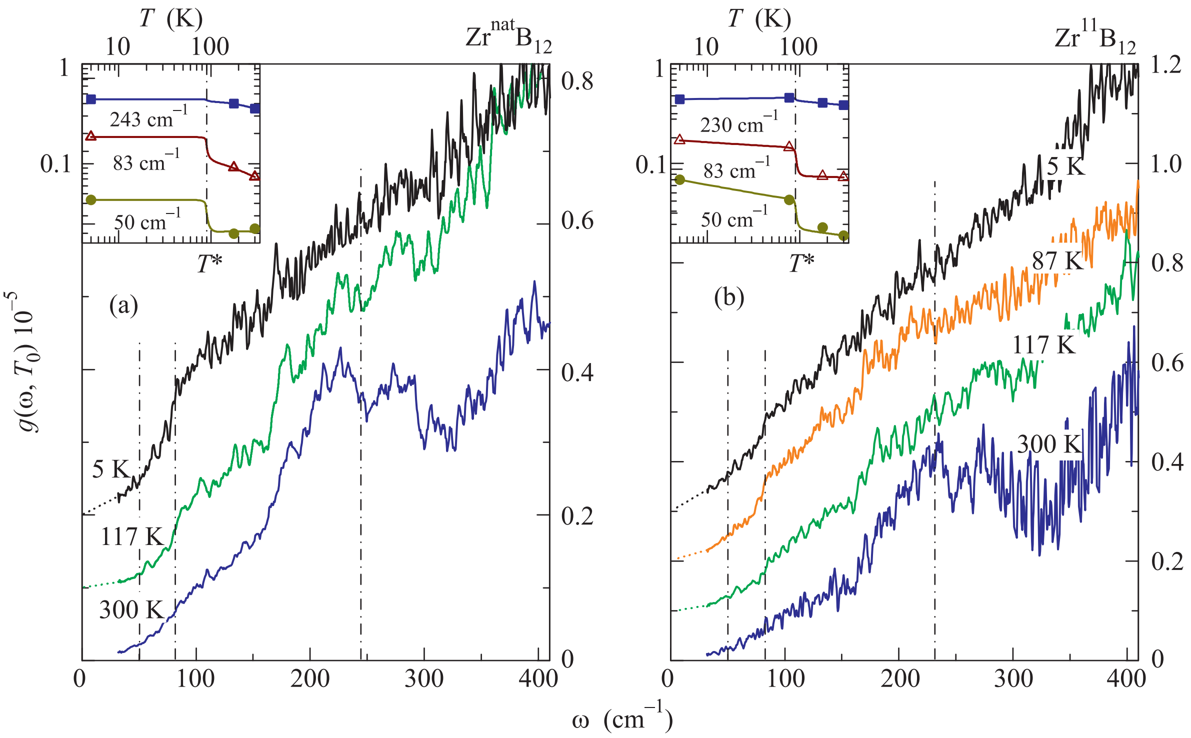

Рис. 4. (Цветной онлайн) Изменение с температурой в интервале $5 \div 300$ К низкочастотной плотности состояний $g(\omega, T_0)$ для $Zr^{nat}B_{12}$ (a) и $Zr^{11}B_{12}$ (b). Кривые $g(\omega)$ для разных температур сдвинуты по вертикали относительно друг друга на постоянную величину для удобства восприятия. На вставках показаны температурные кривые $g(\omega_0, T)$ для значений частот $\omega_0 = 50$, 83, 230 и 243 см$^{-1}$

стояний. На вставке к рис. 4 показаны температурные зависимости $g(T, \omega_0)$, на которых для значений $\omega_0 < 180\,\text{см}^{-1}$ надежно регистрируется резкое возрастание плотности состояний вблизи температуры стеклования T^*.

В рамках подхода, предложенного в [20, 21], положение бозонного пика в спектрах КРС неупорядоченных систем может быть использовано для количественной оценки пространственного размера D_N областей низкочастотных квазилокальных колебаний в структуре RB_{12}. Используя соотношение $\omega_{\max} \approx \approx 0.7 \div 0.85 v_S/cD_N$ [20, 21] (c – скорость света), для скорости звука $v_S \approx 11.1 \cdot 10^5$ см/с, найденной в [22] для ZrB_{12} при $T = 78$ К, получаем $D_{11} = 25 \div 30$ Å для состава $Zr^{11}B_{12}$ и $D_{\text{nat}} = 29 \div 35$ Å для $Zr^{nat}B_{12}$. Очевидно, неравновесное состояние и близость к решеточной неустойчивости в ZrB_{12} приводят к значениям $D_{\text{nat}} \sim 4.5 \div 5a_0$ (постоянная решетки $a_0(ZrB_{12}) \approx 7.407$ Å), существенно превышающим размеры колебательного кластера $D_{\text{nat}} \sim 3a_0$ в LuB_{12}.

Следует отметить, что в общую интенсивность широкого бесструктурного фона спектров КРС высших боридов RB_6 и RB_{12} может также давать вклад и неупругое электронное рассеяние света, особенно при более высоких температурах и в области более высоких частот [23]. Однако учет электронного рассеяния не может существенно повлиять на обсуждаемую интерпретацию наблюдаемых изменений в спектрах КРС в области низких частот в узком температурном диапазоне и сделанные оценки размеров кластеров.

5. Таким образом, выполненные в работе исследования эффекта Холла и низкотемпературных спектров КРС на монокристаллах додекаборида циркония различного изотопического состава по бору, позволили обнаружить в ZrB_{12} формирование разупорядоченной фазы ("каркасное стекло") при азотных температурах. Впервые установлено, что при понижении температуры до азотной в низкочастотных КР-спектрах ZrB_{12} возникает бозонный пик. Показано, что перенормировка плотности колебательных состояний $g(T, \omega)$ в ZrB_{12} происходит вблизи $\omega_{\max} \sim 100\,\text{см}^{-1}$. По-видимому, обнаруженный рост $g(T, \omega)$ оказывается связанным с усилением электрон-фононного взаимодействия в разупорядоченной фазе, возникающей ниже T^*, что обусловливает рост температуры сверхпроводящего перехода в этом соединении. Оценки характерного размера колебательных кластеров приводят к значениям $25 \div 35$ Å, существенно превосходящим размеры элементарной ячейки ZrB_{12}.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ # 15-02-02553 и программы ОФН РАН "Сильнокоррелированные электроны в металлах, полупроводниках и магнитных материалах".

1. R. Lortz, Y. Wang, S. Abe, C. Meingast, Yu. B. Paderno, V. Filippov, and A. Junod, Phys. Rev. B **72**, 024547 (2005).
2. V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, and I. I. Zver'kova, Phys. Rev. B **73**, 094510 (2006).
3. J. Teyssier, A. B. Kuzmenko, D. van der Marel, F. Marsiglio, A. B. Liashchenko, N. Shitsevalova, and V. Filippov, Phys. Rev. B **75**, 134503 (2007).
4. V. Glushkov, M. Ignatov, S. Demishev, V. Filippov, K. Flachbart, T. Ishchenko, A. Kuznetsov, N. Samarin, N. Shitsevalova, and N. Sluchanko, Phys. Stat. Sol. (b) **243**, R72 (2006).
5. K. Flachbart, S. Gabani, K. Gloos, M. Meissner, M. Opel, Y. Paderno, V. Pavlik, P. Samuely, E. Schuberth, N. Shitsevalova, K. Siemensmeyer, and P. Szabo, J. Low Temp. Phys. **140**, 339 (2005).
6. J. Teyssier, R. Lortz, A. Petrovic, D. van der Marel, V. Filippov, and N. Shitsevalova, Phys. Rev. B **78**, 134504 (2008).
7. N. Sluchanko, S. Gavrilkin, K. Mitsen, A. Kuznetsov, I. Sannikov, V. Glushkov, S. Demishev, A. Azarevich, A. Bogach, A. Lyashenko, A. Dukhnenko, V. Filipov, S. Gabani, K. Flachbart, J. Vanacken, G. Zhang, and V. Moshchalkov, J. Supercond. Nov. Magn. **26**, 1663 (2013).
8. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач, И. И. Власов, В. В. Глушков, С. В. Демишев, А. А. Максимов, И. И. Тартаковский, Е. В. Филатов, К. Флахбарт, С. Габани, В. Б. Филиппов, Н. Ю. Шицевалова, В. В. Мощалков, ЖЭТФ **140**, 1 (2011).
9. M. I. Tsindlekht, G. I. Leviev, I. Asulin, A. Sharoni, O. Millo, I. Felner, Yu. B. Paderno, V. Filippov, and M. A. Belogolovskii, Phys. Rev. B **69**, 212508 (2004).
10. J. Girovsky, P. Szabo, T. Mori, and P. Samuely, Acta Phys. Polon. **118**, 1042 (2010).
11. Н. Е. Случанко, А. Н. Азаревич, А. В. Богач, В. В. Глушков, С. В. Демишев, А. В. Кузнецов, К. С. Любшов, В. Б. Филипов, Н. Ю. Шицевалова, ЖЭТФ **138**, 315 (2010).
12. A. V. Rybina, K. S. Nemkovski, P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, E. S. Clementyev, M. Johnson, L. Capogna, A. V. Dukhnenko, A. B. Lyashenko, and V. B. Filippov, Phys. Rev. B. **82**, 024302 (2010).
13. H. Werheit, Yu. Paderno, V. Filippov, V. Paderno, A. Pietraszko, M. Armbruster, and U. Schwarz, J. Sol. State Chem. **179**, 2761 (2006).
14. Н. Б. Болотина, И. А. Верин, Н. Ю. Шицевалова, В. Б. Филиппов, Н. Е. Случанко, Кристаллография **61**, 208 (2016).
15. А. П. Менушенков, А. А. Ярославцев, И. А. Залужный, А. В. Кузнецов, Р. В. Черников, Н. Ю. Шицевалова, В. Б. Филипов, Письма в ЖЭТФ **98**, 187 (2013).
16. А. А. Максимов, И. И. Тартаковский, В. Б. Тимофеев, Письма в ЖЭТФ **50**, 44 (1989).
17. H. Werheit, V. Filipov, K. Shirai, H. Dekura, N. Shitsevalova, U. Schwarz, and M. Armbruster, J. Phys.: Cond. Mat. **23**, 065403 (2011).
18. Д. А. Паршин, ФТТ **36**, 1809 (1994).
19. D. A. Parshin, H. R. Schober, and V. L. Gurevich, Phys. Rev. B **76**, 064206 (2007).
20. E. Daval, A. Boukenter, and B. Champagnon, Phys. Rev. Lett. **56**, 2052 (1986).
21. V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, A. P. Sokolov, and V. Dodonov, Sol. St. Commun. **65**, 681 (1988).
22. G. E. Grechnev, A. E. Baranovskiy, V. D. Fil, T. V. Ignatova, I. G. Kolobov, A. V. Logosha, N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filippov, and O. Eriksson, Low Temp. Phys. **34**, 921 (2008).
23. Ю. С. Поносов, А. А. Махнев, С. В. Стрельцов, В. Б. Филиппов, Н. Ю. Шицевалова, Письма в ЖЭТФ **102**, 565 (2015).