

Электронное рассеяние света в осмии: влияние давления

Ю. С. Поносов¹⁾, В. В. Стружкин*, С. В. Стрельцов, А. Ф. Гончаров*

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

*Geophysical Laboratory CIW, 5251 Broad Branch Rd., N.W., Washington, D.C. 20015, U.S.A.

Поступила в редакцию 24 июля 2007 г.

Выполнены исследования неупругого рассеяния света электронами и фононами в монокристаллах $5d$ переходного металла осмия при давлениях до 60 ГПа и температурах 10–300 К. В области давлений 20–30 ГПа при возбуждении на 2.41 эВ обнаружен аномальный рост интенсивности спектров электронного рассеяния света с появлением выраженных континуумов на $\sim 580 \text{ см}^{-1}$ для $\mathbf{q} \parallel [0001]$ и $\sim 350 \text{ см}^{-1}$ для $\mathbf{q} \parallel [10\bar{1}0]$. Сравнение \mathbf{q} -зависимостей, измеренных и рассчитанных в рамках зонной теории спектров, предполагает существенную перенормировку энергий и затухания электронных состояний вблизи энергии Ферми и ее изменения под влиянием давления и температуры.

PACS: 62.50.+p, 63.20.Kr, 71.18.+y, 72.10.Di, 78.30.Er

В чистом металле внутризонное электронное рассеяние света (ЭРС) может наблюдаться в широком диапазоне частот $\omega < v_F/\delta$ (v_F – скорость Ферми электронов, δ – глубина проникновения света) при условии, что $\omega > \nu$, где ν – частота релаксации электронов [1, 2]. В области максимума $\omega \sim v_F \cdot \mathbf{q}$ сечение рассеяния определяется всеми электронами поверхности Ферми (ПФ), а исследование его частотной зависимости может обеспечивать информацию о ее топологии. Вариация величины волнового вектора \mathbf{q} позволяет, в принципе, изучать частотно зависимые эффекты перенормировки электронного спектра в широкой области энергий [3–6]. Такое рассеяние наблюдалось в переходном металле осмии [7], где изменение \mathbf{q} при измерении спектров с различными длинами волн λ_i падающего света позволило исследовать дисперсию электронных и фононных возбуждений. В области $q \sim 10^6 \text{ см}^{-1}$ при низких температурах наблюдалось резкое и анизотропное смягчение частот оптических фононов (~ 2 –3%). Аномальная дисперсия и максимальные ширины вместе с выраженными Фано-формами фононных линий наблюдалась в области \mathbf{q} , соответствующей пересечению энергий электронных и фононных возбуждений, указывая на взаимодействие между ними. Обнаруженные в осмии \mathbf{q} -зависимости собственных энергий оптических фононов качественно согласуются с предсказаниями [1, 8], подтверждая существование неадиабатических эффектов в электрон-фононном взаимодействии (ЭФВ) в переходных металлах.

Приложение давления может модифицировать зонную структуру вблизи энергии Ферми E_F , давая

дополнительные степени свободы для исследования электронных возбуждений, ответственных за эффекты аномальной дисперсии. Эксперименты при давлениях до 15 ГПа показали, что объемные изменения дают вклад не более 20–30% в температурное ужесточение фононных частот при охлаждении [9], что подтверждает доминирующую роль ЭФВ. При негидростатическом нагружении [9] было также найдено существенное возрастание частоты оптического фонона в осмии при $P > 15$ ГПа. В исследованиях структуры осмия [10] была обнаружена особенность в зависимости отношения осей c/a от объема в области 20–25 ГПа и предположена возможность изменения топологии ПФ под давлением.

С целью изучения изменений электронного спектра вблизи E_F под влиянием давления были проведены исследования рассеяния света электронными и фононными возбуждениями в расширенном диапазоне давлений, а также выполнены первопринципные расчеты частотной зависимости спектров ЭРС.

Образцы размером $\sim 30 \cdot 30 \cdot 10$ мкм с ориентацией $[0001]$ и $[10\bar{1}0]$, помещенные в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями, были загружены в оптический криостат. Высокая чистота монокристаллов (отношение электросопротивлений $\rho_{300 \text{ К}}/\rho_{4.2 \text{ К}} > 1000$) обеспечивала малые частоты релаксации электронов ($\nu < 10 \text{ см}^{-1}$). В качестве передающей давление среды использовался аргон. Калибровка проводилась по сдвигу линии люминесценции рубина. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались в квазиобратной геометрии (угол падения $\sim 35^\circ$) [11] с помощью монокроматора HR460, снабженного notch-фильтрами и охлаждаемым жидким азотом приемником на осно-

¹⁾e-mail: ponosov@imp.uran.ru

ве ПЗС. Для возбуждения спектров использовались аргоновый ($\lambda_i = 514$ и 488 нм, $E_i = 2.41$ и 2.54 эВ, соответственно), гелий-неоновый (633 нм, 1.96 эВ) и титан-сапфировый (740 нм, 1.68 эВ) лазеры с мощностью на образце до 150 мВт, сфокусированной в пятно диаметром ~ 20 мкм на образце. При измерениях на базисной плоскости и для однофононного рассеяния основные структуры в спектрах определяются компонентами тензора рассеяния света (пространственная группа D_{6h}^4) в базисной плоскости, в случае ЭРС от плоскости $(10\bar{1}0)$ об этом также свидетельствуют поляризационные измерения при $P = 0$ [7].

На рис.1 представлены деленные на бозе-фактор $(1 - \exp(-\hbar\omega/kT))$ спектры, измеренные на плоскости

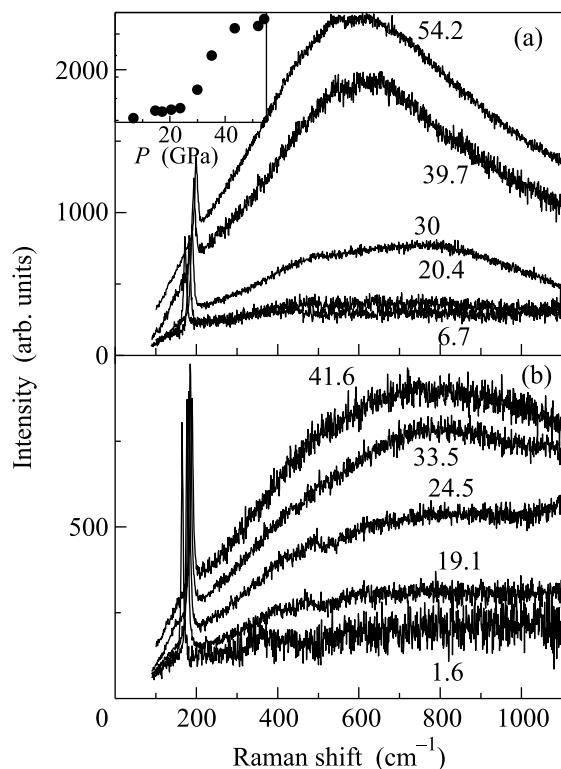


Рис.1. Спектры при различных давлениях (цифры, GPa), измеренные от плоскости (0001) при $T = 10$ К – (a) и 300 К – (b), $E_i = 2.41$ эВ. На вставке – зависимость интенсивности ЭРС от давления при $T = 10$ К

(0001) (волновой вектор \mathbf{q} перпендикулярен поверхности образца), полученные с энергией возбуждения $E_i = 2.41$ эВ. В спектрах, измеренных при низких давлениях, при всех температурах наблюдается бесструктурный фон с наложенной E_{2g} фоновой линией вблизи 165 cm^{-1} . При давлениях $P > 20$ ГПа происходит рост интенсивности спектров на порядок величины с появлением при низких температурах выраженного пика вблизи 580 cm^{-1} . В спектрах, измеренных

с $E_i = 2.54$ эВ, также наблюдалось появление широкого континуума на частоте ~ 620 cm^{-1} .

На рис.2 показаны спектры, полученные при измерениях на плоскости $(10\bar{1}0)$. Здесь также до дав-

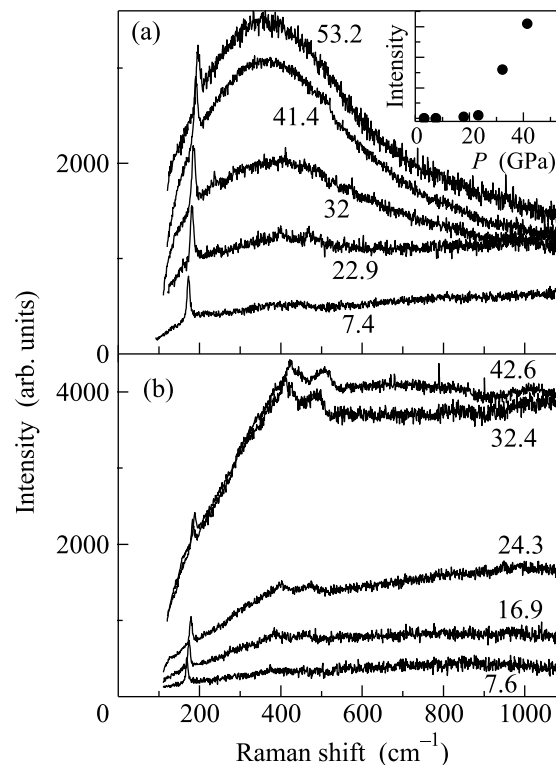


Рис.2. Спектры при различных давлениях (цифры, GPa), измеренные от плоскости $(10\bar{1}0)$ при $T = 10$ К – (a) и 300 К – (b), $E_i = 2.41$ эВ. На вставке – зависимость интенсивности ЭРС от давления при $T = 10$ К

лений ~ 20 ГПа при всех температурах наблюдается бесструктурный фон с последующим значительным ростом интенсивности и появлением пика на ~ 350 cm^{-1} при низких T . Зависимости интенсивности электронных пиков от давления на вставках рис.1 и 2 показывают резкий рост в области давлений 20 – 30 ГПа. При увеличении температуры пики размывается, превращаясь опять в бесструктурный фон. При этом для направления $\mathbf{q} \parallel [0001]$ наряду с размытием континуума значительно уменьшается (\sim в 2.5 раза) интенсивность рассеяния (рис.1b), в то время как для направления $\mathbf{q} \parallel [10\bar{1}0]$ она даже несколько возрастает. В низкотемпературных спектрах с возбуждением на энергиях 1.96 и 1.68 эВ имеет место лишь незначительный рост интенсивности (1.5 – 2 раза) и $\sim 10\%$ сдвиг континуумов к низким энергиям при самых больших давлениях без существенных изменений в форме пиков по сравнению с экспериментом при $P = 0$ [7]. Максимумы электронных

континуумов, измеренных с $E_i = 1.96$ эВ, находятся на $\sim 180 \text{ см}^{-1}$ ($\mathbf{q} \parallel [10\bar{1}0]$) и $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ ($\mathbf{q} \parallel [0001]$), соответственно, показывая существенно меньшую анизотропию, чем при возбуждении на $E_i = 2.41$ эВ. Их частоты уменьшаются при переходе к $E_i = 1.68$ эВ. Для направления $\mathbf{q} \parallel [0001]$ континуум расположен на $\sim 135 \text{ см}^{-1}$ при наивысших давлениях. Уменьшение анизотропии при уменьшении E_i (и соответствующем уменьшении \mathbf{q}) наблюдалось и при $P = 0$, где при $E_i = 1.83$ эВ ($\lambda_i = 676$ нм) частота максимума для $\mathbf{q} \parallel [0001] \sim 140 \text{ см}^{-1}$ становилась даже меньше частоты пика для $\mathbf{q} \parallel [10\bar{1}0] \sim 160 \text{ см}^{-1}$ [7].

Кроме однофононного рассеяния, в спектрах на рис.1 и 2 на фоне электронного рассеяния можно видеть двухпиковую структуру в области $200\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, которая обусловлена рассеянием на двух фононах. Для направления \mathbf{q} вдоль $[10\bar{1}0]$, интенсивность этого рассеяния при $T = 300$ К увеличивается на порядок под давлением, как и в случае ЭРС, с резким ростом в области $P \sim 20\text{--}30$ ГПа (рис.2б). При понижении температуры интенсивность двухфононного спектра, в отличие от интенсивности электронного рассеяния света, существенно падает (рис.2а).

Представленные результаты свидетельствуют о существовании нескольких необычных особенностей в спектрах ЭРС. Прежде всего, это аномальный рост интенсивности на энергиях возбуждения 2.41 и 2.54 эВ с радикальным изменением формы спектра от бесструктурного фона к характерным пикам в области давлений 20–30 ГПа. Далее, это значительное уменьшение частот электронных континуумов и их анизотропии при уменьшении E_i (и соответствующем уменьшении волнового вектора) при всех P [7]. Наконец, это различное температурное поведение интенсивности ЭРС для исследованных направлений \mathbf{q} .

Для анализа причин наблюдаемых аномалий были выполнены расчеты спектров ЭРС невзаимодействующими электронно-дырочными возбуждениями. Интенсивность внутризонного рассеяния света определяется интегралом по ПФ от мнимой части поляризованного оператора с учетом распределения полей падающей и рассеянной волн в металле [1, 2]:

$$I \propto -\text{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} |U(q)|^2 \int \frac{dS_p}{v} |\bar{\gamma}(p)|^2 \frac{qv_q}{\omega - qv_q + i\nu}, \quad (1)$$

где v_q – проекция скорости на ПФ на направление \mathbf{q} . Интегрирование по распределению зондируемых импульсов $|U(q)|^2$ дает возможность сделать сравнение частотной зависимости спектров ЭРС для различных возбуждающих энергий и учесть размытие спектра вследствие поглощения электромагнитной волны

в скин-слое: $|U(q)|^2 = 4|\zeta|^2/|q^2 - \zeta^2|^2$ [2], где $\zeta = \zeta_1 - i\zeta_2 = (4\pi/\lambda_i) \cdot (n - ik)$, n и k – коэффициенты преломления и поглощения, измеренные для осмив в [12]. Частота примесного рассеяния ν была взята равной 10 см^{-1} . Когда энергии возбуждения малы по сравнению с величиной зонных щелей, матричный элемент $\bar{\gamma}_{\alpha\beta}(p) = \gamma_{\alpha\beta}(p) - \langle \gamma_{\alpha\beta}(p) \rangle$, где угловые скобки означают усреднение по ПФ, определяется тензором обратных эффективных масс (кривизной ПФ) $\gamma_{\alpha\beta}(p) = m [\partial^2 \epsilon(p) / \partial p_\alpha \partial p_\beta]$ (m и $\epsilon(p)$ – электронные масса и энергия) [13]. Однако эксперимент свидетельствует о резонансе в области $E_i \sim 2.2\text{--}2.3$ эВ уже при $P = 0$ [7] и его усилении под давлением. В этом случае для расчета $\gamma_{\alpha\beta}(p)$ необходимо суммирование по всем межзонным переходам, включающим E_F [2, 5]. Моделирование резонанса с постоянными матричными элементами и резонансными знаменателями показывает, что вследствие большой ширины (~ 0.5 эВ) он не искажает форму континуумов при всех E_i . Кроме того, измерения при $P = 0$, выполненные на плоскостях (0001), (10 $\bar{1}0$) и (11 $\bar{2}0$) и зондирующие совершенно различные области ПФ, дают практически равные интенсивности ЭРС, предполагая резонанс для всей ПФ. Поэтому в данном расчете $\bar{\gamma}_{\alpha\beta}(p)$ был взят константой.

Расчеты зонной структуры выполнены для значений объема, соответствующих давлениям 0 и 50 ГПа, методом линейаризованных маффин-тин орбиталей (LMTO) [14] в приближении локальной электронной плотности (LDA). В ходе самосогласования использовалось разбиение неприводимой части зоны Брлюэна на 1728 точек. Вычисление интегралов по ПФ проводилось численно с помощью прямого суммирования по сетке, состоящей из 125 000 точек в полной зоне Брлюэна, а расчет электронных скоростей был выполнен в пакете OpenDX. Полученная ПФ (вставка на рис.3) хорошо согласуется с рассчитанными ранее поверхностями [15–17] и состоит из электронных листов Г9е и Г10е, малых дырочных поверхностей U7h на направлении LM и сложной анизотропной поверхности KM8h. В области P до 50 ГПа не обнаружено появления новых листов ПФ, как и в ранних расчетах [16, 17].

На рис.3 показаны измеренные и рассчитанные спектры ЭРС для обоих направлений импульса при возбуждении на 2.41 эВ. Расчет неплохо воспроизводит энергии и анизотропию измеренных при высоких давлениях низкотемпературных континуумов, что предполагает внутризонное происхождение наблюдаемых спектров. Численные расчеты показывают, что существенное уширение рассчитанных пиков по сравнению с наблюдаемыми может быть обусловлено гео-

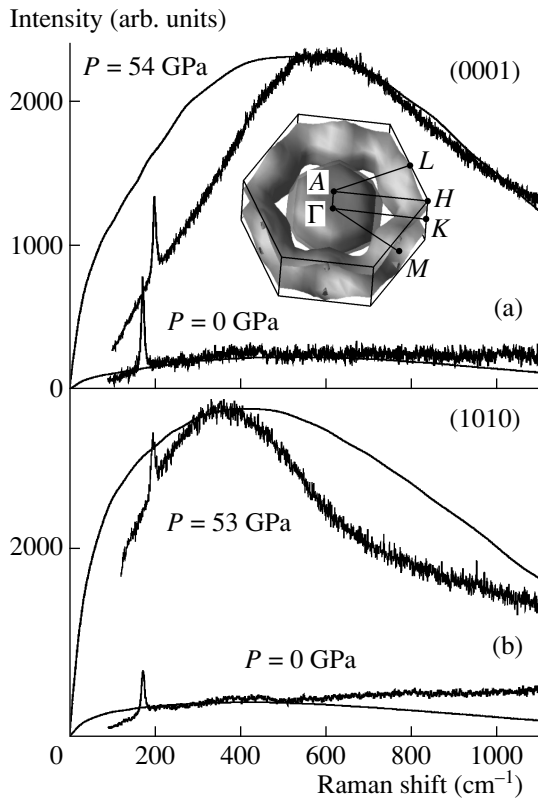


Рис.3. Измеренные и рассчитанные из уравнения (1) спектры ЭРС осмия для $P = 0$ ГПа и 50 ГПа и двух направлений \mathbf{q} , $T = 10$ К, $E_i = 2.41$ эВ. Теоретические интенсивности нормированы на экспериментальные. Рассчитанная ПФ показана на вставке (а)

метрией ПФ. Так, поверхности Г9е и Г10е представляют собой гексагональные призмы, при этом большие площади боковой, а также торцевых поверхностей дают увеличенные вклады на малых частотах из-за малых проекций скорости для направлений импульса вдоль оси и в базисной плоскости, соответственно. Аналогичное объяснение применимо к листу КМ8h, который определяет 40% интенсивности спектра. При возбуждении на других энергиях экспериментальные спектры оказываются также существенно уже рассчитанных, что указывает на отличие реальной формы ПФ или на отличие распределения электронных скоростей на ПФ от тех, что были получены в расчете. Зависимости частот измеренных и рассчитанных континуумов от E_i для давлений 0 и 50 ГПа представлены на рис.4. Частоты рассчитанных континуумов ужесточаются и уширяются при высоких давлениях на $\sim 10\%$ ($\mathbf{q}||[0001]$) и $\sim 20\%$ ($\mathbf{q}||[10\bar{1}0]$) при всех E_i , а их интенсивности уменьшаются в таком же соотношении. Это контрастирует с сильным ростом интенсивности пиков, их сужени-

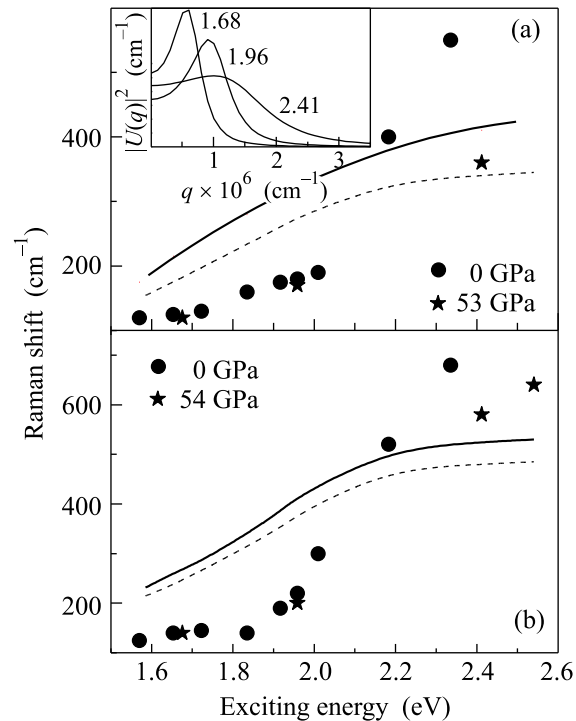


Рис.4. Измеренные (точки) и рассчитанные (линии) при $T = 10$ К (штриховая линия – 0 ГПа, сплошная линия – 50 ГПа) зависимости частот ЭРС от E_i для $\mathbf{q}||[10\bar{1}0]$ – (а) и $\mathbf{q}||[0001]$ – (б). Вставка на рис.(а) – распределение $|U(\mathbf{q})|^2$ для различных E_i (цифры, эВ)

ем и уменьшением частот в эксперименте с возбуждением на 2.41 и 2.54 эВ и небольшим уменьшением частот при низкоэнергетическом возбуждении. При возбуждении на энергиях $E_i < 2.2$ эВ частоты рассчитанных континуумов значительно (до 2 раз) превосходят экспериментально наблюдаемые. В области $E_i > 2.2$ эВ, напротив, расчет при $P = 0$ ГПа дает хорошо определенные континуумы на частотах, меньших чем наблюдаемые, при этом на малых давлениях экспериментальные спектры становятся практически бесструктурными (рис.1, 2, 3). Появление выраженных пиков в спектрах при $P > 20$ ГПа улучшает согласие с расчетом в этой области E_i . Анизотропия частот рассчитанных спектров для исследованных направлений \mathbf{q} не зависит от E_i в отличие от ее наблюдаемого уменьшения в области низкоэнергетического возбуждения при всех P .

Расхождение экспериментальных данных с расчетом свидетельствует о важности учета различных механизмов рассеяния электронов, выходящих за рамки приближения LDA. Так, значительное увеличение рассчитанных частот ЭРС по сравнению с наблюдаемыми имеет место в области $200 \div 500 \text{ см}^{-1}$, то есть в энергетической области фононных состоя-

ний осмия. Сильные температурные эффекты при всех давлениях также указывают на существенную роль ЭФВ [3–5], которое может привести к перенормировке электронной дисперсии при малых \mathbf{q} (низкоэнергетическом возбуждении, вставка на рис.4а). Наблюдение бесструктурных спектров при низких давлениях и $E_i > 2.2$ эВ свидетельствует о существенном росте затухания электронных состояний в области больших \mathbf{q} , значительная часть которых зондируется при высокоэнергетическом возбуждении (вставка на рис.4а). Это предполагает наличие дополнительных механизмов рассеяния для электронных состояний, удаленных на $500 \div 1000$ см⁻¹ от E_F . Топология ПФ осмия (рис.3), имеющей большие параллельные участки (нэстинг) для переходов с \mathbf{q} в базисной плоскости, способствует усилению рассеяния электронов [6, 18]. Такое предположение поддерживается и аномальным ростом интенсивности двухфононного рассеяния под давлением для $\mathbf{q} \parallel [10\bar{1}0]$ при $T = 300$ К, в то время как однофононное рассеяние не претерпевает изменений (рис.1b). Теоретически показано, что в переходных металлах такое усиление обусловлено последовательным испусканием двух коротковолновых фононов ω_{+Q} и ω_{-Q} в условиях двойного резонанса при сильном рассеянии d -электронов с участием фононов [19]. Поскольку $\omega_{+Q} + \omega_{-Q} \approx v_F \cdot \mathbf{q}$, при изменении межзонных щелей под давлением тот же резонансный механизм может обеспечить аномальный рост ЭРС вследствие расширения области фазового пространства для рассеяния электронов. Это возможно, если ведущий резонансный вклад обусловлен процессами рассеяния вблизи E_F , имеющими энергетические знаменатели с малым затуханием [19]. Корреляция сужения электронных континуумов с аномальным ростом интенсивности ЭРС под давлением (рис.1а и 2а) поддерживает такую возможность. В свою очередь уменьшение затухания электронных состояний в области больших \mathbf{q} под давлением может быть связано как с изменением электронного и фононного спектров, так и с изменением соотношения вкладов электрон-электронного и электрон-фононного рассеяний, определяющих \mathbf{q} -и ω -зависимость эффективной электрон-фононной связи [20].

Зависящая от ω и T неизотропная перенормировка электронных энергий может быть причиной зависимости анизотропии частот континуумов от E_i для исследованных \mathbf{q} . Другая возможность – изменение $\gamma_{\alpha\beta}(p)$ при переходе от резонансного рассеяния при высоких E_i к нерезонансному при низких. Неясным остается различие в температурном поведении спектров ЭРС с разными направлениями \mathbf{q} (рис.1b и

2b). Увеличение частоты релаксации электронов ν в расчете до $200 \div 400$ см⁻¹ (значений при $T = 300$ К) приводит к размытию континуумов без потери интенсивности для обоих направлений, что естественно ожидать для больших листов ПФ. Однако специфические условия, необходимые для осуществления двойного резонанса [19], могут зависеть от изменения деталей электронного спектра при изменении T .

Таким образом, исследования неупругого рассеяния света при возбуждении в сине-зеленой области видимого диапазона обнаружили аномальный рост интенсивности спектров ЭРС в области давлений 20–30 ГПа с переходом от бесструктурного фона к выраженным континуумам на ~ 580 и ~ 350 см⁻¹ для направлений волнового вектора вдоль $[0001]$ и $[10\bar{1}0]$. Сравнение измеренных при различных давлениях и рассчитанных в рамках приближения LDA спектров ЭРС показало значительное расхождение в дисперсии и температурных зависимостях электронных возбуждений. Эти результаты свидетельствуют о перенормировке электронного спектра в области энергий ~ 1000 см⁻¹ от E_F , предполагая необходимость учета эффектов электрон-фононного и электрон-электронного рассеяний, а также резонансных эффектов в ЭРС. Следует отметить, что аномалии в фононных собственных энергиях, сопровождаемые присутствием бесструктурного электронного фона, наблюдаются и в других переходных металлах. Дальнейшее изучение изменений электронного спектра вблизи E_F под влиянием температуры и давления важно для понимания формирования электрон-фононной связи.

Авторы благодарны Е.Г. Максимову, И.И. Мазину, R.J. Hemley и Н.-К. Мао за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 05-02-16780), Carnegie Institution of Washington, DOE/BES, DOE/NNSA (CDAC), NSF, the W.M. Keck Foundation. С.В.С. благодарит фонд Династия, Минобрнауки и CRDF (программа # Y4-P-05-15) и Роснауку (грант # МК-1184.2007.2).

1. И. П. Ипатова, М. И. Каганов, А. В. Субашиев, ЖЭТФ **84**, 1830 (1983).
2. Л. А. Фальковский, ЖЭТФ **103**, 666 (1993).
3. S. V. Shulga, O. V. Dolgov, and E. G. Maksimov, Physica C **178**, 266 (1991).
4. В. Н. Костур, Г. М. Элиашберг, Письма в ЖЭТФ **53**, 373 (1991).
5. S. N. Rashkeev and G. Wendin, Z. Phys. B **93**, 33 (1993).
6. A. Virosztek and J. Ruvalds, Phys. Rev. B **45**, 347 (1992).

7. Yu. S. Ponomov, G. A. Bolotin, C. Thomsen et al., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **208**, 257 (1998).
8. И. П. Ипатова, А. В. Субашиев, *ЖЭТФ* **66**, 722 (1974).
9. Yu. S. Ponomov, I. Loa, V. E. Mogilenskikh et al., *Phys. Rev. B* **71**, 220301 (2005).
10. F. Occelli, D. L. Farber, J. Badro et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 095502 (2004).
11. S. Merkel, A. F. Goncharov, H. K. Mao et al., *Science* **288**, 1626 (2000).
12. В. Немошкаленко, В. Н. Антонов, В. Н. Антонов и др., *ЖЭТФ* **90**, 201 (1986).
13. А. А. Абрикосов, Л. А. Фальковский, *ЖЭТФ* **13**, 179 (1961).
14. O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
15. O. Jepsen, O. K. Andersen, and A. R. Mackintosh, *Phys. Rev. B* **12**, 3084 (1975).
16. Y. Ma, T. Cui, L. Zhang et al., *Phys. Rev. B* **72**, 174103 (2005).
17. D. Koudela, M. Richter, A. Mobius et al., *Phys. Rev. B* **74**, 214103 (2006).
18. V. N. Kostur and B. Mitrovic, *Phys. Rev. B* **48**, 16388 (1993).
19. M. V. Klein, *Phys. Rev. B* **24**, 4208 (1981).
20. R. Zeyher and M. Kubic, *Phys. Rev. B* **53**, 2850 (1996).