

Фононы в YV_6 и LaV_6 : влияние температуры и давления

Ю. С. Поносов⁺¹⁾, Н. Ю. Шицевалова*

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

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

Поступила в редакцию 15 июля 2015 г.

Комбинационное рассеяние света фононами в YV_6 и LaV_6 исследовано в широкой области температур (8–800 К) и давлений (до 10 ГПа). Энергии акустических фононов в обоих гексаборидах показывают аномальное смягчение при понижении температуры. Абсолютная величина положительного изотермического коэффициента Грюнайзена этих мод в YV_6 оказалась на порядок меньше величины отрицательного изобарического коэффициента, что свидетельствует о доминирующей роли температурных эффектов. Температурные сдвиги частот колебаний В-подрешетки в YV_6 , обусловленные фононными взаимодействиями, противоположны по знаку и превышают подобные сдвиги в LaV_6 .

DOI: 10.7868/S0370274X15170087

Введение. Металлические гексабориды YV_6 и LaV_6 , кристаллизующиеся в простой кубической структуре (пространственная группа $Rm\bar{3}m$), обладают существенно различными температурами перехода в сверхпроводящее состояние: $T_c < 8.4$ и 0.1 К соответственно [1–3]. При этом их электронные и фононные спектры очень похожи. Как правило, объяснения значительной разницы в T_c предполагают, что сверхпроводимость в YV_6 обусловлена доминирующей связью электронов с низкочастотными ($\omega \sim 8$ мэВ) акустическими модами, энергии которых определяются колебаниями атомов металла (в LaV_6 частоты этих колебаний в ~ 1.5 раза выше). Подобные предположения основаны на анализе данных по теплоемкости, тепловому расширению, электросопротивлению и микроконтактным спектрам при нормальном [4–7] и высоком [8, 9] давлении, а также теоретических расчетах [10]. В частности, авторы указанных работ связывают большую скорость уменьшения T_c под давлением [8, 9] с аномально большими коэффициентами Грюнайзена для этих мод, что также объясняет низкотемпературную аномалию в тепловом расширении решетки [4]. Однако прямая спектроскопическая информация о поведении низкочастотных фононов в YV_6 при изменении температуры и давления ограничена. Измерения спектров комбинационного рассеяния (КРС) в узкой области температур показали, что некоторые линии в низкочастотной области спектра демонстрируют аномальное смягчение при понижении температуры [11]. Спектральные измерения под давлением отсутствуют.

В настоящей работе представлены КРС-исследования фононных спектров YV_6 и LaV_6 в широкой области температур (8–800 К) и давлений (0–10 ГПа). Полученные данные обсуждаются на основе имеющихся непрямых экспериментов и расчетов.

Эксперимент. Изучаемые образцы высокого качества были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона в ИПМ НАНУ (Киев). Детали получения монокристаллических образцов YV_6 представлены в [4], а LaV_6 – в [12]. Монокристаллы YV_6 имели естественный изотопный состав. В случае LaV_6 измерения были проведены как на образцах с естественным изотопным составом, так и на образцах, обогащенных изотопами V^{10} и V^{11} . Температура T_c образцов YV_6 составляла 7.5 К, отношение сопротивлений $\rho_{300K}/\rho_{8K} = 4.1$. Для температурных измерений монокристаллические образцы YV_6 и LaV_6 с ориентацией поверхности (001) помещались либо в оптический микрокриостат, либо в высокотемпературную камеру фирмы Linkam. Для измерений под давлением тонкие неориентированные фрагменты кристаллов размерами $\sim 100 \times 100 \times 10$ мкм³ помещались в камеру высокого давления с алмазными наковальнями. В качестве передающей давление среды использовалась смесь метанола с этанолом 4:1, обеспечивающая гидростатические условия до давлений ~ 10 ГПа. Давление в камере контролировалось по сдвигу линии в спектре люминесценции рубина.

Спектры КРС возбуждались в квазиобратной геометрии линиями 532 нм (2.33 эВ) твердотельного лазера и 633 нм (1.96 эВ) гелий-неонового лазера.

¹⁾e-mail: ponosov@imp.uran.ru

ра мощностью до 5 мВт. Излучение фокусировалось в пятно на образце диаметром $\approx 5\text{--}10$ 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 $\approx 30\text{ см}^{-1}$ и термоэлектрически охлаждаемой системой регистрации на основе прибора с зарядовой связью. Спектральное разрешение составляло 3 см^{-1} . Полный набор поляризационных геометрий использовался для выделения активных в КРС фононных представлений A_{1g} , E_g и T_{2g} : $XX - A_{1g} + E_g$, $XY - T_{2g}$, $X'Y' - 3/4E_g$, где $X, Y \parallel [100]$, $[010]$, а $X', Y' \parallel [110]$, $[\bar{1}10]$.

Результаты и обсуждение. Фононные спектры гексаборидов широко исследованы [11, 13–17]. В кристаллах с естественным содержанием изотопов бора наряду с разрешенными фононами симметрии T_{2g} (676 см^{-1} в LaB_6 , 706 см^{-1} в YB_6), E_g (1120 см^{-1} в LaB_6 , 1205 см^{-1} в YB_6), A_{1g} (1252 см^{-1} в LaB_6 , 1320 см^{-1} в YB_6) в поляризованной геометрии наблюдается ряд других линий, большинство из которых можно связать с двухфононными возбуждениями. В низкочастотной области спектра YB_6 при высоких температурах наблюдаются две полосы на ~ 80 и 160 см^{-1} для обеих представленных на рис. 1 поляризационных геометрий. Первую линию мы идентифицируем с плотностью состояний акустических фононов. Ее энергия близка к рассчитанной [10] и наблюдаемой в туннельных экспериментах [6–7]. Эти колебания неактивны в спектрах КРС для идеальной структуры гексаборидов. Следовательно, появление данной линии связано с нарушением правил отбора по волновому вектору вследствие несовершенства структуры, например, наличия вакансий в одной из подрешеток [18]. Аналогичная ситуация имеет место в карбидах и нитридах переходных металлов [19]. Вторая линия на удвоенной частоте обусловлена обертонами акустических колебаний, которые разрешены в спектрах КРС и наблюдаются во многих гексаборидах [11, 13–17]. В LaB_6 двухфононная линия наблюдается вблизи 200 см^{-1} . Для использованных энергий возбуждения слабая линия первого порядка наблюдается в LaB_6 вблизи 100 см^{-1} . При этом частоты обеих линий не зависят от изотопного состава, что является дополнительным подтверждением связи данных возбуждений с колебаниями металла. В LaB_6 интенсивность низкочастотной полосы на $\sim 100\text{ см}^{-1}$ значительно возрастает при возбуждении на 1.16 эВ [17], что указывает на возможные резонансные эффекты.

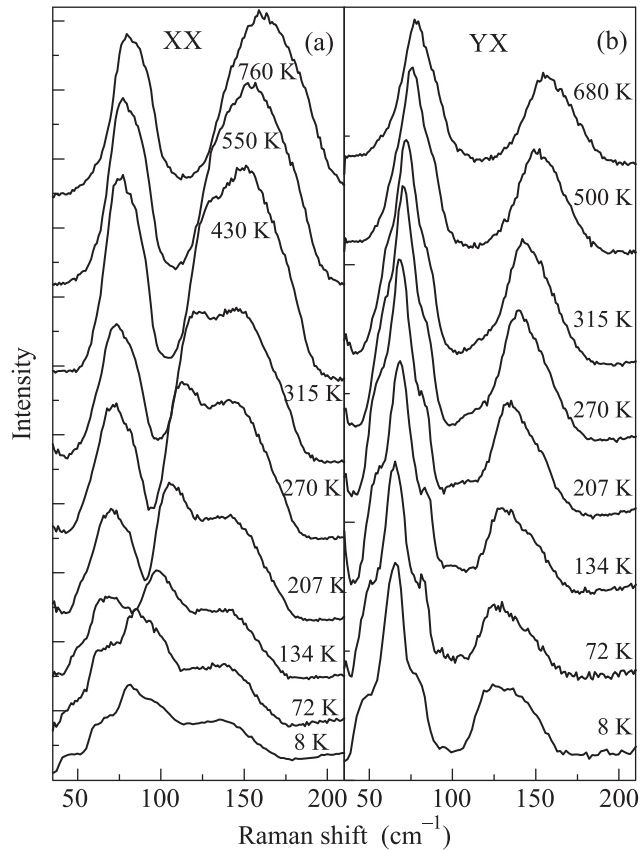


Рис. 1. Спектры КРС YB_6 , измеренные при различных температурах для симметрий $A_{1g} + E_g$ (XX) и T_{2g} (XY) с возбуждением линией 633 нм

Для структуры гексаборидов обертоны и комбинации акустических поперечных и продольных колебаний в критических точках X, M и R зоны Бриллюэна и на направлениях GX, GM и GR разрешены для всех КРС-активных поляризационных геометрий, что подтверждается нашим экспериментом (рис. 1). Очевидно, что при высоких температурах спектры первого и второго порядка YB_6 для геометрий XX и XY практически бесструктурны. При понижении температуры в двухфононном XX -спектре появляется низкочастотное плечо, которое смещается от 130 см^{-1} (430 K) до 85 см^{-1} (8 K). Более структурированными становятся все спектры. При этом в однофононных спектрах при низких температурах появляется плечо на $\sim 42\text{ см}^{-1}$, энергия которого соответствует половине частоты низкочастотного плеча в двухфононном XX -спектре.

Предполагая, что двухфононные спектры в основном обусловлены обертоном рассеянием, мы аппроксимировали спектры первого и второго порядков тремя гауссианами (для двух поперечных и продольной ветви). Полученные оценки частот пиков

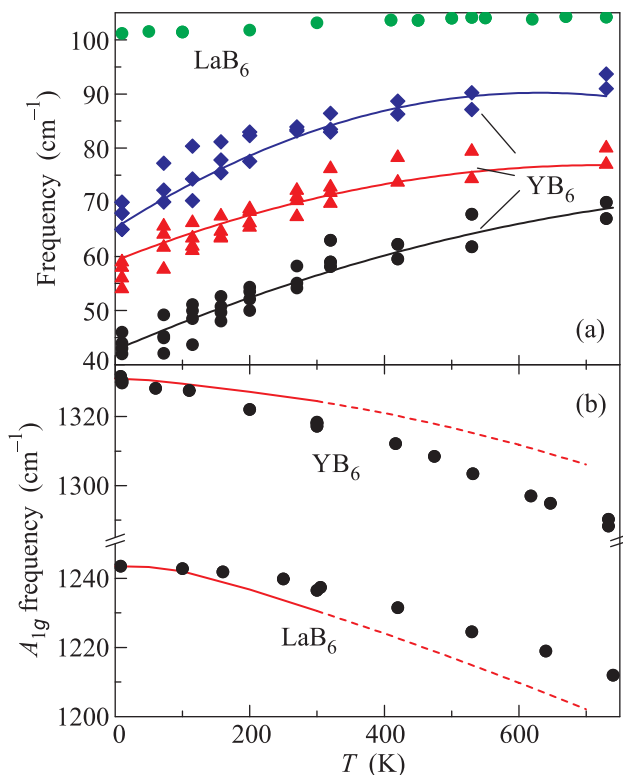


Рис. 2. (a) – Температурные зависимости частот акустических фононов YB_6 и LaB_6 . Для YB_6 различные точки дают частоты пиков, полученные при разложении спектров первого и второго порядков (частоты последних поделены на два) на составляющие компоненты. Линии показывают тренд. Для LaB_6 приведена средняя энергия двухфононного спектра, деленная на два. (b) – Температурные зависимости частот оптического A_{1g} -фонона в YB_6 и LaB_6 . Линии показывают вклады в фоновые частоты теплового расширения

представлены на рис. 2а. На нем для каждого пика показаны как энергии, извлеченные из XX и XY однофононных спектров, так и половины энергий пиков в соответствующих спектрах второго порядка. Несомненно, что вклады каждой ветви в различные спектры отличаются по интенсивности, что приводит к разбросу точек. Однако общая тенденция не вызывает сомнений. Все акустические ветви смягчаются с понижением температуры. Перед переходом в сверхпроводящее состояние их энергии составляют $\sim 42\text{ см}^{-1}$ ($\sim 5\text{ мэВ}$) и $60\text{--}70\text{ см}^{-1}$ ($\sim 8\text{ мэВ}$). Эти значения хорошо совпадают с энергиями пиков, обнаруженных в туннельных экспериментах [5–7]. Смягчение двухфононного пика в YB_6 ниже 200 К для определенных симметрий наблюдалось в [11]. На рис. 2а также показана температурная зависимость энергии пика акустических фононов (половины энергии двухфононной полосы в LaB_6), который был аппрок-

симирован гауссианом. Ширина этой полосы мала ($\sim 20\text{ см}^{-1}$). Поэтому мы не использовали разложение на компоненты. Хотя при низких температурах пик более структурирован, при увеличении температуры до 200 К его частота практически не меняется. Затем наблюдается некоторое ужесточение. Однако величина эффекта в ~ 5 раз меньше, чем в YB_6 . В обоих гексаборидах энергии высокочастотных колебаний подрешетки атомов бора показывают увеличение частот при понижении температуры, что видно на рис. 2b для A_{1g} -мод.

Спектры YB_6 и LaB_6 под давлением показаны на рис. 3. В обоих материалах частоты однофонон-

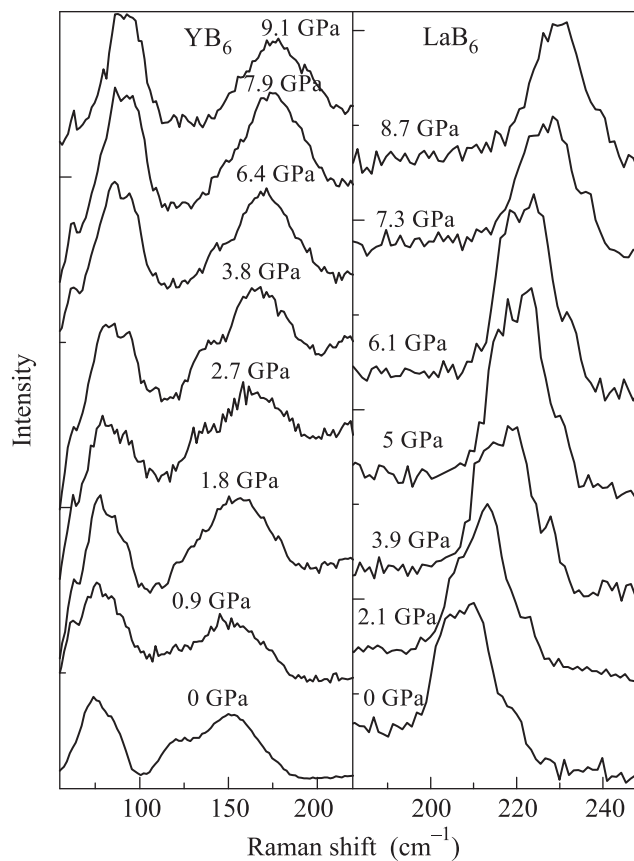


Рис. 3. Спектры КРС YB_6 и LaB_6 , измеренные при различных давлениях

ного и двухфононного спектров растут при увеличении давления. Средние частоты спектров были оценены путем их аппроксимации спектров гауссианами (рис. 4). В YB_6 частоты, полученные из двухфононных спектров, оказываются несколько ниже энергий в однофононных спектрах из-за наличия низкочастотного плеча. Однако их изменения под давлением практически совпадают. Линейный рост энергий акустических фононов одинаков для обоих гек-

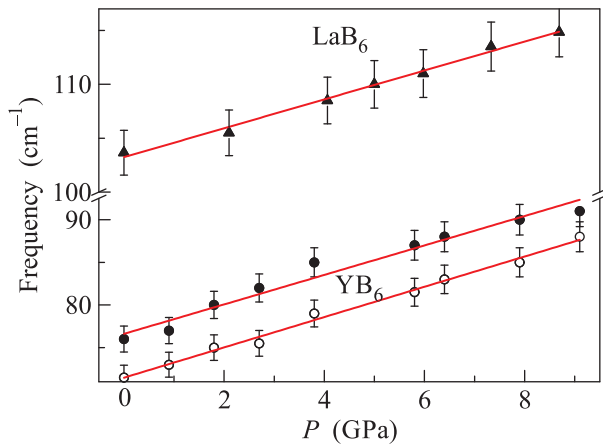


Рис. 4. Барические зависимости энергий акустических фононов для YB_6 и LaB_6 . Для YB_6 приведены оценки из спектров как первого (закрытые кружки), так и второго (открытые кружки; энергии поделены пополам) порядков. Для LaB_6 зависимость построена по данным из двухфононных спектров

саборидов (рис. 4). Он составляет $\sim 1.5 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. При использовании модулей упругости 166 ГПа для YB_6 [8] и 164 ГПа для LaB_6 [20] получены следующие оценки изотермических коэффициентов Грюнаизена $\gamma_T = -\partial \ln \omega / \partial \ln V$: 3.87(6) для YB_6 , 2.15(8) для LaB_6 . Для высокочастотных оптических фононов $\gamma_T \sim 1-1.5$ для обоих соединений. Для LaB_6 последнее согласуется с экспериментами [20, 21] и расчетом [22].

Анализ данных по тепловому расширению, теплоемкости и сопротивлению [4] и расчет [10] предполагают большие значения макроскопического коэффициента Грюнаизена, $\gamma > 10$, при низких температурах и его значительное падение при увеличении температуры. Действительно, экспериментальные γ_T для акустических фононов в YB_6 оказались довольно большими. Однако их значения почти в три раза меньше оценок из данных по тепловому расширению [4] и температурному поведению сопротивления под давлением [8]. Следует также отметить, что в LaB_6 объемный ангармонизм акустических фононов также достаточно велик: γ_T всего в 1.5–2 раза меньше, чем в YB_6 , и демонстрирует аналогичное частотное поведение.

Оценка среднего изобарического коэффициента Грюнаизена γ_P для акустических фононов в YB_6 при использовании данных по тепловому расширению [4] дает значение < -50 . Его абсолютное значение более чем на порядок превышает измеренное при 300 К абсолютное значение положительного $\gamma_T = 3.87$. Вы-

ражение для изобарического параметра Грюнаизена состоит из двух частей:

$$\gamma_P = \gamma_T - \frac{1}{\alpha_V(T)} \left. \frac{\partial \ln(\omega)}{\partial T} \right|_V, \quad (1)$$

где $\alpha_V(T)$ – объемный коэффициент расширения. Второе слагаемое в этом выражении полностью определяется температурными эффектами, которые намного превосходят объемные и дают отрицательный знак γ_P для акустических мод в обоих исследованных гексаборидах.

В случае высокочастотных колебаний подрешетки бора ситуация сложнее. На рис. 2b сплошными линиями показаны вклады теплового расширения в частоты A_{1g} -фононов, рассчитанные по данным теплового расширения [4, 23] и измеренным γ_T . Если в YB_6 измеренные температурные сдвиги энергий превосходят вклад теплового расширения, то в LaB_6 они оказались меньше этого вклада. Это означает, что в LaB_6 вклад второго члена в выражении (1) отрицателен, как и в случае акустических фононов, а в YB_6 – положителен. Кроме того, температурное уширение фононных линий, определяемое фононными взаимодействиями, в YB_6 более чем в 2 раза превышает подобное уширение в LaB_6 . Аналогичный результат получен и для других активных в КРС фононов. Наблюдаемое различие в температурном поведении высокочастотных колебаний в YB_6 и LaB_6 неожиданно, поскольку частоты этих фононов различаются всего на $\sim 5\%$, а их изотермические коэффициенты Грюнаизена одинаковы. Обычно дополнительные вклады в температурные сдвиги фононных энергий связывают с фонон-фононными взаимодействиями, описываемыми членами выше второго порядка в разложении потенциальной энергии по смещениям ионов. Однако подобные эффекты могут возникать также и из-за неадиабатических эффектов в электрон-фононном взаимодействии [24], которое ясно проявляется в формах линий оптических фононов в гексаборидах. Полученный результат может указывать на существенно различные вклады ангармонизмов третьего и четвертого порядков в собственные энергии колебаний атомов В, что должно учитываться при рассмотрении роли этих фононов в формировании более высокой T_c в YB_6 в случае электрон-фононного механизма.

В работе [4] подобный аргумент, т.е. большой ангармонизм акустических фононов в YB_6 , был предложен для объяснения их доминирующего вклада в электрон-фононную связь. Ранние КРС-эксперименты в гексаборидах [14–16] показали, что энергии колебаний атомов металла зависят

от соотношения параметра решетки и радиуса металлического иона внутри „каркаса“ из октаэдров бора. С ростом данного параметра энергии пиков уменьшаются. При этом также наблюдается их аномальное смягчение при понижении температуры. Наш эксперимент – еще одно подтверждение этого факта: колебания атомов лантана имеют большие частоты и менее выраженные эффекты смягчения. Аналогичная ситуация обнаружена и в других соединениях „каркасного“ типа, например пироклорах [25–27] и наполненных скуттерудитах [28, 29]. Ряд этих соединений также обладает сверхпроводимостью, что коррелирует с низкими частотами акустических ветвей. Соотношения параметра решетки и радиуса металлического иона у YV_6 и DuV_6 практически совпадают. Очень близки и энергии акустических фононов [14–16]. Недавние измерения фононной дисперсии с помощью неупругого рассеяния рентгеновских лучей [30] показали общее смягчение акустических колебаний в DuV_6 , которое приводит к провалу [100] дисперсионной кривой на границе зоны Бриллюэна в точке X и к коновской аномалии на направлении [110]. Аналогичные эффекты наблюдались в дисперсионных кривых и их температурных зависимостях для GdV_6 и TbV_6 [31, 32]. Энергия продольного фонона в DuV_6 в точке X падает на $\sim 30\%$ до 5 мэВ (40 см^{-1}) при понижении температуры от 300 до 23 К. Такое же смягчение мы наблюдаем в YV_6 . Можно предположить, что оно также связано с фононной аномалией на направлении [100]. Следует отметить, что рассчитанная энергия продольной ветви в точке X зоны Бриллюэна в YV_6 [10] действительно аномально мала. Однако авторы не комментируют этот результат.

Существующие объяснения аномалий в поведении акустических фононов в соединениях „каркасного“ типа предполагают большую роль ангармонизма. Так, в гексаборидах наличие большого пространства в „каркасе“ из октаэдров бора приводит к росту амплитуды колебаний металлических атомов и уменьшению вклада прямых ионных взаимодействий [32]. Это, в свою очередь, увеличивает относительный вклад электрон-фононного взаимодействия, что способствует смягчению фононных энергий при увеличении соотношения параметра решетки и радиуса металлического иона и его росту с понижением температуры. Однако величина электрон-фононной связи в редкоземельных гексаборидах невелика, что следует из малых ширин линий фононов, полученных в экспериментах [30–32]. Схожесть фононного поведения в YV_6 и трехвалентных редкоземельных гекса-

боридах позволяет предположить, что вклад акустических мод в электрон-фононное взаимодействие и в этом соединении невелик, хотя, несомненно, взаимодействие усилено по сравнению с LaV_6 за счет более мягких фононов. В отсутствие данных по ширинам акустических фононов в YV_6 для оценки величины их вклада в электрон-фононную связь необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

Заключение. Таким образом, экспериментально обнаружено аномальное смягчение акустических фононов в YV_6 и LaV_6 в широкой области температур. Полученные для акустических мод YV_6 изотермические коэффициенты Грюнайзена оказались почти в три раза ниже оценок, сделанных на основе анализа непрямых экспериментов. Существенное различие в температурном поведении колебаний подрешетки бора в YV_6 и LaV_6 свидетельствует о более сильных взаимодействиях этих фононов в YV_6 , возможно способствующих формированию высокой температуры сверхпроводящего перехода.

Ю.С.П. благодарен А.Ф. Прекулу за полезные обсуждения. Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект # 14-02-00952).

1. Z. Fisk, P. H. Schmidt, and L. D. Longinotti, *Mat. Res. Bull.* **11**, 1019 (1976).
2. R. J. Sobczak and M. J. Sienko, *J. Less-Common. Met.* **67**, 167 (1979).
3. I. Bat'ko, M. Bat'kovf, K. Flachbart, V. B. Filippov, Yu. B. Paderno, N. Yu. Shicevalova, and Th. Wagner, *J. All. Comp.* **217**, L1 (1995).
4. 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).
5. R. Schneider, J. Geerk, and H. Rietschel, *Europhys. Lett.* **4**, 845 (1987).
6. S. Kunii, T. Kasuya, K. Kadowaki, M. Date, and S. B. Woods, *Sol. State Comm.* **52**, 659 (1984).
7. P. Szabo, J. Girovsky, Z. Pribulova, J. Kacmarcik, T. Mori, and P. Samuely, *Supercond. Sci. Tech.* **26**, 045019 (2013).
8. S. Gabani, I. Takacova, G. Pristas, E. Gazo, K. Flachbart, T. Mori, D. Braithwaite, M. Misk, K. V. Kamenev, M. Hanfland, and P. Samuely, *Phys. Rev. B* **90**, 045136 (2014).
9. R. Khasanov, P. S. Hufziger, N. Shitsevalova, A. Dukhnenko, R. Brutsch, and H. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 157002 (2006).
10. Y. Xu, L. Zhang, T. Cui, Y. Li, Y. Xie, W. Yu, Y. Ma, and G. Zou, *Phys. Rev. B* **76**, 214103 (2007).
11. H. Bando, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, and F. Iga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA053 (2011).

12. H. Werheit, V. Filipov, N. Shitsevalova, U. Schwarz, and M. Armbruster, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24** 385405 (2012).
13. M. Ishii, M. Aono, S. Muranaka, and S. Kawai, *Sol. State Comm.* **20**, 437 (1976).
14. N. Ogita, S. Nagai, N. Okamoto, M. Udagawa, F. Iga, M. Sera, J. Akimitsu, and S. Kunii, *Phys. Rev. B* **68**, 224305 (2003).
15. T. Hasegawa, N. Ogita, and M. Udagawa, *J. Phys.: Conf. Ser.* **176**, 012031 (2009).
16. N. Ogita, S. Nagai, N. Okamoto, F. Iga, S. Kunii, J. Akimitsu, and M. Udagawa, *Physica B* **328**, 131 (2003).
17. H. Werheit, V. Filipov, M. Armbruster, and U. Schwarz, *Sol. State Sci.* **14**, 1567 (2012).
18. 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**, 224302 (2001).
19. M. V. Klein, in *Light Scattering in Solids III*, ed. by M. Cardona and G. Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin (1982), p.121.
20. B.K. Godwal, E.A. Petruska, S. Speziale, J. Yan, S.M. Clark, M.B. Kruger, and R. Jeanloz, *Phys. Rev. B* **80**, 172104 (2009).
21. P. Teredesai, D.V.S. Muthu, N. Chandrabhas, S. Meenakshi, V. Vijayakumar, P. Modak, R.S. Rao, B.K. Godwal, S.K. Sikka, and A.K. Sood, *Sol. State Comm.* **129**, 791 (2004).
22. T. Gurel and R. Eryigit, *Phys. Rev. B* **82** 104302 (2010).
23. N. Sirota, V. Novikov, and A. Novikov, *Phys. Sol. State* **42**, 2093 (2000).
24. E. G. Maksimov and S. V. Shulga, *Sol. State Comm.* **97**, 553 (1996).
25. Y. Nagao, J. Yamaura, H. Ogusu, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 064702 (2009).
26. H. Mutka, M.M. Koza, M.R. Johnson, Z. Hiroi, J. Yamaura, and Y. Nagao, *Phys. Rev. B* **78**, 104307 (2008).
27. T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, and M. Udagawa, *Phys. Rev. B* **77**, 064303 (2008).
28. T. Goto, Y. Nemoto, K. Sakai, T. Yamaguchi, M. Akatsu, T. Yanagisawa, H. Hazama, K. Onuki, H. Sugawara, and H. Sato, *Phys. Rev. B* **69**, 180511(R) (2004).
29. K. Kaneko, N. Metoki, H. Kimura, Y. Noda, T.D. Matsuda, and M. Kohgi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 074710 (2009).
30. K. Iwasa, K. Kuwahara, Y. Utsumi, K. Saito, H. Kobayashi, T. Sato, M. Amano, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, *Phys. Soc. Jpn.* **81**, 113601 (2012).
31. K. Iwasa, R. Igarashi, K. Saito, C. Laulhe, T. Orihara, S. Kunii, K. Kuwahara, H. Nakao, Y. Murakami, F. Iga, M. Sera, S. Tsutsui, H. Uchiyama, and A. Q. R. Baron, *Phys. Rev. B* **84**, 214308 (2011).
32. K. Iwasa, F. Iga, A. Yonemoto, Y. Otomo, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, *Phys. Soc. Jap.* **83**, 094604 (2014).