

Неупругое рассеяние света электронными и фононными возбуждениями FeSi

Ю. С. Поносов^{+*1)}, А. О. Шориков⁺⁺, С. В. Стрельцов⁺⁺, А. В. Лукоянов⁺⁺, Н. И. Щеголихина⁺,
А. Ф. Прекул⁺, В. И. Анисимов⁺⁺

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

⁺⁺Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 21 января 2016 г.

После переработки 1 февраля 2016 г.

Исследована температурная эволюция (10–500 К) спектров неупругого рассеяния света электронными и фононными возбуждениями в полупроводнике FeSi. Частотная зависимость спектра электронного рассеяния демонстрирует исчезающую интенсивность в области до 500–600 см⁻¹ при низких температурах, свидетельствуя о наличии щели величиной ~70 мэВ. Расчеты спектра электронных возбуждений, выполненные на основе электронной структуры, полученной с помощью метода LDA+DMFT (приближение локальной электронной плотности + динамическое среднее поле), удовлетворительно описывают экспериментальные данные при низких температурах и подтверждают, что FeSi относится к веществам со средней величиной электронных корреляций. Изменения формы спектра электронных возбуждений и собственных энергий оптических фононов указывают на переход в металлическое состояние при увеличении температуры выше 100 К. Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о существенном уменьшении времени жизни электронов с ростом температуры, определяющем переход изолятор–плохой металл.

DOI: 10.7868/S0370274X16050064

Пятидесятилетняя история исследований моносицида железа до сих пор не дает единого ответа на вопрос о происхождении его необычных электрических и магнитных свойств. Полупроводниковое поведение электрической проводимости при низких температурах и металлическое при высоких вместе с наличием широкого пика в магнитной восприимчивости при 500 К первоначально пытались объяснить наличием узких локализованных уровней вблизи уровня Ферми [1, 2]. Однако такая картина не подтверждается в зонных расчетах [3]. Недавние фотоэмиссионные эксперименты [4, 5] также не дали свидетельств кондо-резонанса [6] вблизи уровня Ферми. Вместо этого было найдено хорошее согласие с зонными расчетами с учетом перенормировки электронных энергий. В последнее время развиваются два противоположных подхода к объяснению аномалий в FeSi. В первом случае определяющей предполагается связь с решеточными возбуждениями [7, 8], во втором – перенормировка электронного спектра вследствие электрон-электронных корреляций [9–11].

Наряду с оптическим экспериментом [12, 13] комбинационное рассеяние света (КРС) электронами

способно давать информацию о спектре электронных возбуждений, что было показано в единственном КРС-исследовании щели в FeSi [14]. Полученные результаты позволили оценить величину щели и ее температурную зависимость. При этом неясным осталось наблюдение в эксперименте [14] остаточной интенсивности в щели при низких температурах, которое может свидетельствовать о существовании носителей в щели для исследованных образцов [14]. Кроме того, в этом и последующих КРС-экспериментах [15] был обнаружен аномальный рост ширины линий ряда оптических фононов при увеличении температуры.

В связи с этим мы провели новые КРС-эксперименты на FeSi, расширив область температур до 500 К. Для более точного выделения электронного вклада в собственные энергии фононов были проведены исследования спектров при высоких давлениях (до 8 ГПа). Для сравнения с экспериментом были выполнены расчеты низкотемпературных спектров электронного рассеяния света (ЭРС) на основе электронной структуры, полученной с помощью метода LDA (приближение локальной электронной плотности) + DMFT (динамическое среднее поле).

¹⁾e-mail: ponosov@imp.uran.ru

Образцы с номинальным составом $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$ были получены из высокочистых компонентов. Сплавы готовились в дуговой печи в атмосфере чистого аргона, закачивались на водоохлаждаемом поду методом “молота и наковальни” и отжигались в атмосфере особо чистого гелия при температуре 950°C в течение 20 ч, а затем при 500°C в течение 48 ч. Согласно результатам рентгеновского анализа была получена весьма однородная и совершенная ϵ -фаза (B20). Образцы содержали кристаллиты размером до 100 мкм, что позволило провести поляризационные измерения КРС-спектров. Аппаратура и детали эксперимента описаны в [16]. Измеренные спектры были скорректированы на частотный отклик спектрометра. Электронный отклик $\chi''(\omega)$, полученный после деления скорректированных спектров на $n(\omega, T) + 1$, где $n(\omega, T)$ – фактор Бозе–Эйнштейна, представлен на последующих графиках.

На рис. 1 показан электронный отклик FeSi, измеренный при $T = 300\text{ K}$ для двух поляризационных

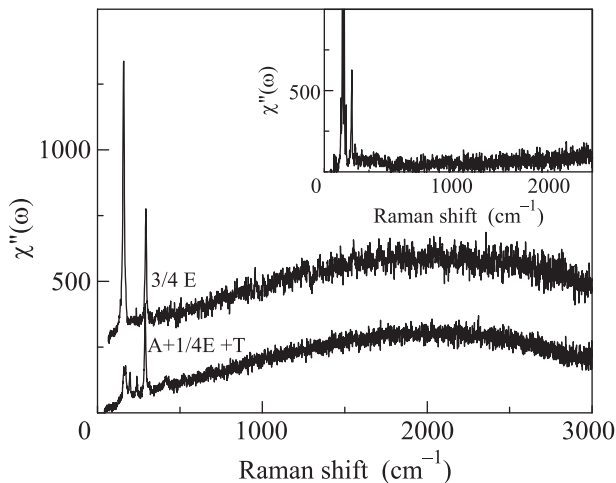


Рис. 1. Электронный отклик FeSi для двух поляризационных геометрий при 300 К. Возбуждение 633 нм, рассеивающая плоскость (001). Верхний спектр смещен на 250 ед. На вставке – отклик CoSi, измеренный в тех же условиях

геометрий $(X+Y, X+Y) - (A+1/4E+T)$ -симметрии и $(X-Y, X+Y) - 3/4E$ -симметрия. В спектрах наблюдается ряд фоновых линий, наложенных на широкий континуум. Его интенсивность примерно равна для E- и T-симметрий, будучи пренебрежимо малой для рассеяния A-симметрии, что согласуется с [14]. Интенсивность континуума стремится к нулю при $\omega \rightarrow 0$. Последнее противоречит результатам работы [14], согласно которым интенсивность конечна в области низких частот. Интенсивность спектра ЭРС, измеренного на монокристалле диамагнитного

металла CoSi (вставка к рис. 1), оказалась в несколько раз меньше, чем для FeSi, что расходится с данными [14], где интенсивности спектров CoSi и FeSi сравнимы по величине.

Низкотемпературные измерения, выполненные с двумя линиями возбуждения, 514 нм (2.41 эВ) и 633 нм (1.96 эВ), показаны на рис. 2. В обоих случаях

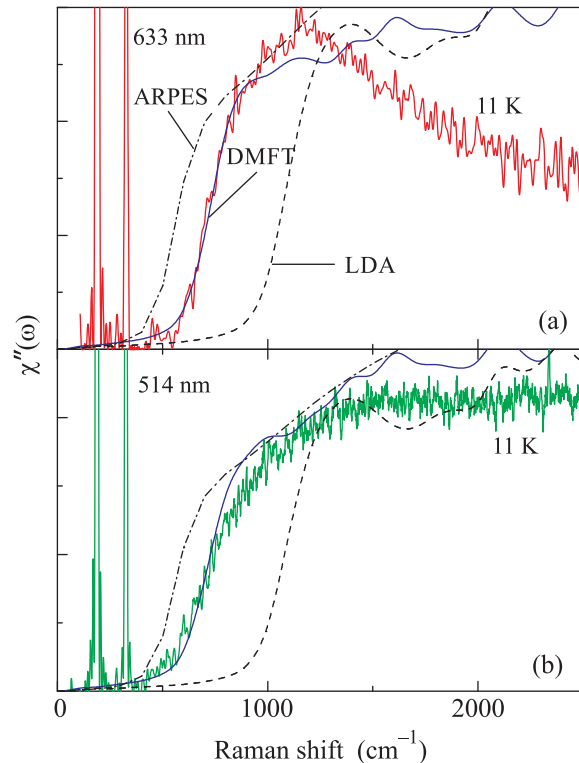


Рис. 2. (Цветной онлайн) Электронный отклик FeSi, измеренный при 11 К с возбуждением на 633 нм (a) и 514 нм (b). Рассчитанные спектры показаны штриховыми (без учета корреляций) и сплошными (с учетом) линиями. Штрихпунктирные линии – спектры, рассчитанные с $\Sigma(\omega)$ из ARPES-эксперимента [5]

низкотемпературные спектры ЭРС демонстрируют отсутствие интенсивности в области до $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, тем самым подтверждая наличие щели в спектре электронных возбуждений величиной $\sim 70\text{ мэВ}$. Поведение спектров для использованных энергий возбуждения различается: для возбуждения на 633 нм наблюдается появление пика вблизи 1200 cm^{-1} что, вероятно, связано с резонансными эффектами. Симметрия и форма наблюдаемых спектров предполагают, что прямые межзонные переходы между множеством узких d -зон вблизи уровня Ферми являются наиболее вероятной причиной появления электронного континуума, чем его связь с каким-либо типом релаксации носителей [17].

Поскольку экспериментальные данные и модельные приближения предполагают существенную роль электронных корреляций в формировании электронной структуры FeSi [9–11, 18], мы оценили частотные зависимости спектра ЭРС для одной из температур с использованием электронной структуры, полученной с помощью метода LDA + DMFT. Частотная зависимость сечения рассеяния

$$I_{\alpha,\beta}(\omega) \propto \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} |\gamma_{\alpha,\beta}(k)|^2 \chi''_{\alpha,\beta}(\omega) \quad (1)$$

определяется мнимой частью электронной восприимчивости [19]

$$\chi''(\omega) \propto \oint d^3k \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon [f(\epsilon) - f(\epsilon + \omega)] \times \\ \times A(E_k, \epsilon) A(E_k, \epsilon + \omega). \quad (2)$$

Здесь $\gamma_{\alpha\beta}(k_f, q, \omega)$ – матричный элемент электрон-фотонного взаимодействия, $f(\epsilon)$ – ферми-функция, $A(E_k, \epsilon) = \Im\{-1/\pi[\epsilon + E_f - \Sigma(\epsilon) - E_k]\}$, $\Sigma(\epsilon)$ и $\Sigma(\epsilon + \omega)$ – электронные собственные энергии, определяющие перенормировку электронного спектра.

Расчет был ограничен энергетической областью E_k в пределах ~ 0.5 эВ от уровня Ферми. Матричный элемент электрон-фотонного взаимодействия считался постоянным. Для расчета электронной структуры использовался метод псевдопотенциала, реализованный в программном коде Quantum-espresso [20]. Обменно-корреляционный функционал был выбран в виде, предложенном в [21]. Невзаимодействующий гамильтониан, включающий в себя орбитали Fe- s, d и Si- s, p и полученный на сетке, состоящей из 3375 k -точек в дальнейшем использовался при проведении LDA + DMFT расчетов [22]. Для решения примесной задачи в цикле DMFT применялся метод квантового Монте-Карло с непрерывным временем [23]. Параметры прямого кулоновского взаимодействия U и хундовской связи J были взяты равными 6 и 0.9 эВ соответственно, что лежит в области значений, обычно используемых в литературе [24–26]. Расчет проводился для значений электронной температуры $\beta = 180$ эВ $^{-1}$ ($T \simeq 64$ К). Аналитическое продолжение собственно-энергетической части на реальные частоты выполнялось с помощью аппроксимации Паде [27].

На рис. 2 рассчитанные при 64 К спектры приведены вместе с измеренными при 11 К, поскольку повышение температуры до 70 К практически не приводит к изменению формы экспериментального электронного континуума. Штриховые линии показывают спектр, рассчитанный в приближении LDA. Вид-

но, что величина щели в таком спектре ($\simeq 110$ мэВ) значительно больше экспериментальной ($\simeq 70$ мэВ). Учет электрон-электронных корреляций, выполненный с применением метода LDA + DMFT (сплошные линии), дает неплохое согласие с экспериментальными спектрами. Коэффициент перенормировки электронных энергий (масс) m^*/m вблизи уровня Ферми составляет $\simeq 1.55$, что указывает на умеренное влияние корреляций на электронную структуру FeSi. Использование в расчете аналитического выражения для $\Sigma(\epsilon)$ и $\Sigma(\epsilon + \omega)$, хорошо описывающего фотоэмиссионный эксперимент (ARPES) [5], приводит к меньшему значению щели в рассчитанном спектре (рис. 2), возможно, вследствие того, что фотоэмиссия зондирует только занятые состояния, в то время как КРС-эксперимент дает информацию как о занятых, так и о свободных состояниях.

На данном этапе значительный объем вычислений позволил моделировать только низкотемпературные спектры ЭРС. Измерения при повышенных температурах были использованы для получения дополнительной информации об эволюции электронного спектра FeSi. При увеличении температуры в спектрах наблюдаются существенные изменения фононных собственных энергий и формы электронных континуумов. Несколько оптических фононов в FeSi (E-колебания на 183 и 318 см $^{-1}$, A-колебание на 219 см $^{-1}$) демонстрируют значительное смягчение и уширение с ростом температуры [14, 15]. Оценка электронного вклада в эти изменения требует учета влияния ангармонических процессов, таких, как тепловое расширение и фонон-фононное взаимодействие.

Измерения КРС-спектра FeSi под давлением позволили сделать оценки коэффициентов Грюнайзена γ для двух длинноволновых оптических мод, энергии которых увеличиваются с повышением давления. При использовании модуля упругости $B_0 = 209$ ГПа [28] были получены следующие значения: $\gamma = 1.8$ для E-фонона на 183 см $^{-1}$ и $\gamma = 2.1$ для E-фонона на 318 см $^{-1}$. Рассчитанные с использованием полученных γ и известного коэффициента объемного расширения $\alpha(T)$ [29] вклады в сдвиги фононных частот, обусловленные тепловым расширением кристалла, показаны штриховыми линиями на рис. 3а и б.

Рис. 3 ясно показывает аномальное поведение не только ширины линий (рис. 3с и d), но и частот обоих фононов, что согласуется с аномальным смягчением всего фононного спектра FeSi при повышении температуры [7, 8]. При этом фононные частоты (рис. 3а и б) перестают изменяться при $T \geq 250$ К после корректировки на вклады, обусловленные тепловым

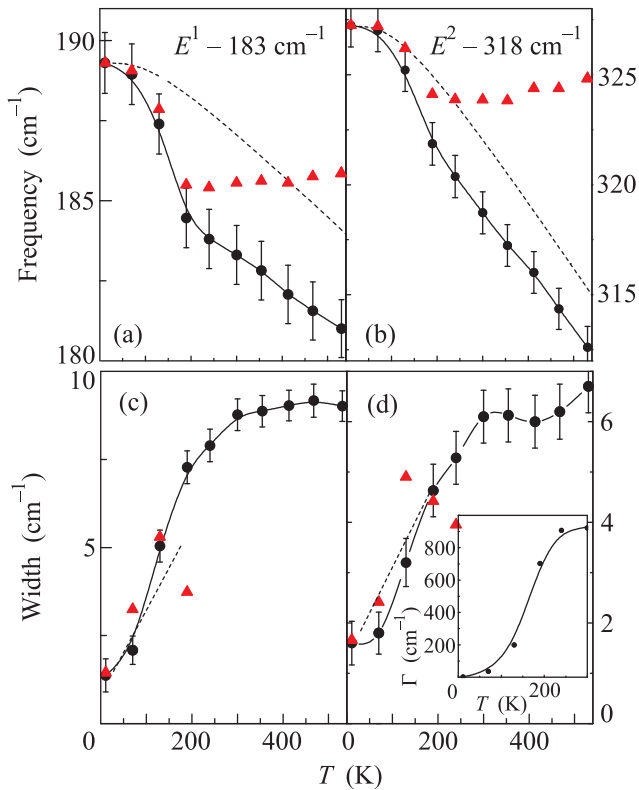


Рис. 3. (Цветной онлайн) Экспериментальные и рассчитанные температурные зависимости частоты (b, d) и затухания (a, c) E-фононов на 183 и 318 cm^{-1} . Зависимости частот, откорректированные на вклады теплового расширения (штриховые линии), показаны треугольниками. На вставке к панели приведена оценка $\Gamma(T)$ из уравнения (3). Треугольники и штриховые линии – рассчитанные из уравнения (4) фоновые ширины

расширением кристалла. Вместе с насыщением роста ширины линии при больших температурах это свидетельствует о доминирующем электронном вкладе в собственные энергии оптических фононов.

Поскольку прямая щель (≈ 70 мэВ) больше, чем энергии оптических фононов (≈ 23 и 40 мэВ), их затухание в невзаимодействующие электронно-дырочные пары запрещено. Это предполагает, что температурное поведение фоновой энергии и ширины линии обусловлено релаксационным механизмом, т.е. изменением времени жизни электронов с ростом температуры. Из рис. 3a и b видно, что электронные вклады в частоты обоих E-фононов $\Delta_{el} = \omega_0 - \omega_T$ составляют величину $\approx 4 \text{ cm}^{-1}$. Температурная зависимость перенормировки фоновой энергии определяется выражением [30, 31]

$$\Delta_{el}(T) = \omega_0 - \omega_T \approx \Delta_{el} \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 + \Gamma(T)^2}, \quad (3)$$

где ω_T – энергия фонона при высоких температурах, $\Gamma(T)$ – частота электронной релаксации. Неизменность энергий фононов, скорректированных на вклады теплового расширения, при $T \geq 250$ К означает, что при высоких температурах $\Gamma(T) \gg \omega_T$. Выражение (3) было использовано для оценки температурного поведения $\Gamma(T)$, которое показано на Рис.3d. Частота электронной релаксации растет с повышением температуры по крайней мере до 200–250 К. При более высоких температурах точность определения $\Gamma(T)$ низка. Далее эти оценки были использованы для расчета величины фоновонного затухания γ_{ph} [30, 31]:

$$\gamma_{ph} \approx 2 \left[\gamma_0 + \Delta_{el} \frac{\omega_T \Gamma(T)}{\omega_T^2 + \Gamma(T)^2} \right], \quad (4)$$

где $\gamma_{ph}(T)$ и γ_0 – ширина фоновонной линии и вклад в нее при $T = 0$, обусловленный дефектами, ангармонизмом и т.д. Рассчитанные ширины линий показаны на рис. 3c и d. Они достаточно неплохо описывают эксперимент на начальной стадии роста температуры. При достижении релаксационной частотой величины фоновонной энергии (что происходит в области температур ≈ 200 К) затухание должно насыщаться, что и наблюдается в эксперименте. Однако величина затухания превосходит рассчитанные значения. Дополнительное затухание при высоких температурах может быть связано с фонон-фононными взаимодействиями. Однако этот механизм не проявляется в поведении фоновонных энергий. Недавнее нейтронное исследование [32] предполагает связь между ростом фоновонного затухания и появлением магнитных флуктуаций в FeSi при высоких температурах. Такое спин-фононное взаимодействие может увеличивать фоновонные ширины при высоких температурах в дополнение к релаксационному механизму.

Частотное поведение спектров ЭРС свидетельствует о закрытии щели при температурах несколько выше 100 К (рис. 4), на что указывает появление рассеяния на низких энергиях. При дальнейшем повышении температуры наблюдаются смещение максимумов электронных континуумов в область высоких частот (≈ 1500 – 2000 cm^{-1} при 300 К) и их уширение. Данный результат отличается от результата работы [14], в которой высокотемпературный электронный континуум имел более низкую энергию ($\approx 970 \text{ cm}^{-1}$ при 300 К). Это также находится в противоречии с предсказанным уменьшением энергии электронного континуума при увеличении температуры вблизи перехода коррелированный изолятор–металл в модели Хаббарда [17].

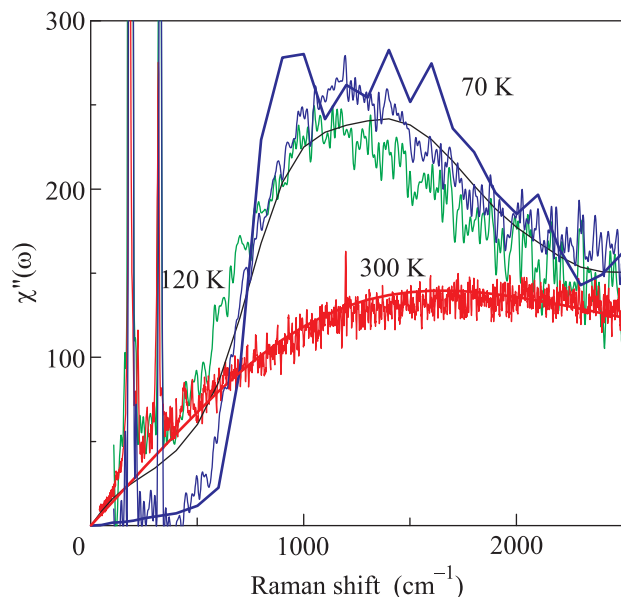


Рис. 4. (Цветной онлайн) Электронный отклик FeSi при различных температурах. Возбуждение 633 нм. Рассчитанные с учетом $\Gamma(T)$ спектры показаны сплошными линиями

Полученные оценки частот электронной релаксации (рис. 3d) были использованы для моделирования спектров ЭРС при высоких температурах. Для этого к полученной в LDA + DMFT-расчетах перенормировке реальной части электронной энергии было добавлено затухание $\Gamma(T)$, полученное из перенормировки фононных частот. Рис. 4 показывает, что рассчитанные спектры достаточно неплохо воспроизводят экспериментальные данные при различных температурах. При возбуждении на 633 нм в низкотемпературных спектрах наблюдается довольно отчетливо выраженный пик вблизи 1200 см^{-1} . Это, скорее всего, обусловлено резонансным фактором, который был введен в расчетные спектры на рис. 4 для соответствия эксперименту. Очевидно, что рост электронного затухания при увеличении температуры приводит к смещению максимума электронного континуума в сторону высоких частот, что согласуется с экспериментом. Полученный результат значительно отличается от выводов работы [15], где предполагается, что переход в металлическое состояние и связанное с этим уширение фононных линий обусловлены смещением уровня Ферми в валентную зону при повышении температуры.

Время жизни электронных состояний определяет несколько механизмов: электрон-дефектные, электрон-электронные, электрон-фононные, включая спин-фононные взаимодействия. В [32] показано, что появление магнитных флуктуаций при уве-

личении температуры усиливает электрон-фононное взаимодействие до значений $\lambda \simeq 1$ вследствие прямого спин-фононного взаимодействия. Это приводит к существенному затуханию электронных состояний вблизи уровня Ферми. Похожий механизм обсуждался в [11], где значительный некогерентный вклад в мнимую часть электронной собственной энергии также объяснялся развитием спиновых флуктуаций при увеличении температуры.

Итак, исследования КРС-спектров FeSi при различных температурах и давлениях позволили получить информацию о динамике электронных и фононных возбуждений. Щелевой характер низкотемпературного электронного континуума был воспроизведен в расчетах на основе электронной структуры, полученной с помощью метода LDA + DMFT. Температурное поведение электронных вкладов в собственные энергии фононов предполагает существенный рост электронного затухания с ростом температуры, что согласуется с изменением формы спектров электронных возбуждений. Для выяснения микроскопических механизмов, определяющих температурные зависимости спектра электронного рассеяния и фононных собственных энергий, в дальнейшем планируется их моделирование с помощью метода LDA + DMFT в широком диапазоне температур.

Авторы благодарны С.Л. Скорнякову за помощь в анализе данных LDA + DMFT-расчетов. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 14-22-00004).

1. V. Jaccarino, G.K. Wertheim, J.H. Wernick, L.R. Walker, and S. Ajaaj, Phys. Rev. **160**, 476 (1967).
2. D. Mandrus, J.L. Sarrao, A. Migliori, J.D. Thompson, and Z. Fisk, Phys. Rev. **51**, 4763 (1995).
3. L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. **B 47**, 13114 (1993).
4. M. Klein, D. Zur, D. Menzel, J. Schoenes, K. Doll, J. Roder, and F. Reinert, Phys. Rev. Lett. **101**, 046406 (2008).
5. M. Arita, K. Shimada, Y. Takeda, M. Nakatake, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Negishi, T. Oguchi, and T. Saitoh, Phys. Rev. B **77**, 205117 (2008).
6. Z. Fisk, J.L. Sarrao, S.L. Cooper, P. Nyhus, G.S. Boebinger, A. Passner, and P.C. Canfield, Physica B **223–224**, 409 (1996).
7. O. Delaire, K. Martya, M.B. Stonea, P.R.C. Kenta, M.S. Lucasb, D.L. Abernathya, D. Mandrusa, and B.C. Salesa, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 4725 (2011).
8. O. Delaire, I.I. Al-Qasir, J. Ma, A.M. Santos, B.C. Sales, L. Mauger, M.B. Stone, D.L. Abernathy,

- Y. Xiao, and M. Somayazulu, *Phys. Rev. B* **87**, 184304 (2013).
9. J. Kunes and V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **78**, 033109 (2008).
10. V.V. Mazurenko, A.O. Shorikov, A.V. Lukoyanov, K. Kharlov, E. Gorelov, A.I. Lichtenstein, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **81**, 125131 (2010).
11. J.M. Tomczak, K. Haule, and G. Kotliar, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 3243 (2011).
12. Z. Schlesinger, Z. Fisk, H.-T. Zhang, M.B. Maple, J.F. Di-Tusa, and G. Aeppli, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1748 (1993).
13. D. Menzel, P. Popovich, N.N. Kovaleva, J. Schoenes, K. Doll, and A.V. Boris, *Phys. Rev. B* **79**, 165111 (2007).
14. P. Nyhus, S.L. Cooper, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **51**, 15626 (1995).
15. A.-M. Racu, D. Menzel, J. Schoenes, and K. Doll, *Phys. Rev. B* **76**, 115103 (2007).
16. Yu.S. Ponosov and N.Yu. Shitsevalova, *JETP Lett.* **102**, 295 (2015).
17. A. Zawadowski and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **42**, 10732 (1990).
18. C. Fu and S. Doniach, *Phys. Rev. B* **51**, 17439 (1995).
19. J.K. Freericks, T.P. Devereaux, and R. Bulla, *Phys. Rev. B* **64**, 233114 (2001).
20. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, A. Smogunov, and P. Umari, *J. Phys. Cond. Matt.* **21**, 395502 (2009).
21. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
22. V.I. Anisimov, A.I. Poteryaev, M.A. Korotin, A.O. Anokhin, and G. Kotliar, *J. Phys. Cond. Matt.* **9**, 7359 (1997).
23. P. Werner, A. Comanac, L. De Medici, M. Troyer, and A.J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 076405 (2006).
24. A.O. Shorikov, M.A. Korotin, S.V. Streltsov, S.L. Skornyakov, D.M. Korotin, and V.I. Anisimov, *JETP* **108**, 121 (2009).
25. V.I. Anisimov, D.M. Korotin, S.V. Streltsov, A.V. Kozhevnikov, J. Kunes, A.O. Shorikov, and M.A. Korotin, *JETP Lett.* **88**, 729 (2009).
26. V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
27. H. J. Vidberg and J. W. Serene, *J. Low Temp. Phys.* **29**, 179 (1977).
28. L. Vocadlo, K.S. Knight, G.D. Price, and I.G. Wood, *Phys. Chem. Min.* **29**, 132 (2002).
29. Y.H. Ko, K.J. Kim, and Ch.K. Han, *J. Korean Phys. Society* **56**, 832 (2010).
30. I.P. Ipatova, A.V. Subashiev, and V.A. Shchukin, *Sov. Phys. Sol. State* **24**, 1932 (1982).
31. A.M. Saitta, M. Lazzeri, M. Calandra, and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226401 (2008).
32. S. Krannich, Y. Sidis, D. Lamago, R. Heid, J.-M. Mignot, H.V. Lohneysen, A. Ivanov, P. Steffens, T. Keller, L. Wang, E. Goering, and F. Weber, *Nat. Commun.* **6**, 8961 (2015).