

Фононы в ZrB_{12}

© А.В. Рыбина, К.С. Немковский, В.Б. Филиппов*, А.В. Духненко*

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
Институт сверхпроводимости и физики твердого тела,
Москва, Россия

* Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
Киев, Украина

E-mail: rybina_anna@mail.ru

Представлены первые результаты измерений кривых дисперсии акустических фононов в сверхпроводнике ZrB_{12} . Измерения проводились методом неупругого рассеяния нейтронов на трехосном спектрометре АТОС (ИР-8, РНЦ „Курчатовский институт“) при комнатной температуре на монокристалле, выращенном с использованием изотопа ^{11}B (99.5% обогащения). Полученные результаты проанализированы на основе модели динамики кристаллической решетки, предложенной ранее для додекаборидов редкоземельных элементов. В рамках этой модели определены константы силового взаимодействия атомов Zr друг с другом и борным каркасом.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-02-00430 и 07-08-00119.

1. Введение

Первые данные по сверхпроводимости каркасно-кластерных боридов переходных и редкоземельных (РЗ) металлов были опубликованы еще в конце 1960-х годов [1]. Особое место в этом ряду занимает додекаборид циркония ZrB_{12} . Критическая температура в ZrB_{12} ($T_c \approx 6$ К [1]) является третьей по величине во всем семействе MB_n после MgB_2 и Yb_6 ($T_c \sim 40$ К [2]

и 8 К [3] соответственно). При этом ZrB_{12} — это представитель высших боридов, в которых вследствие кластеризации бор образует кластерный каркас. Результаты исследования изотопического эффекта в системе ZrB_{12} показали, что для Zr зависимость температуры сверхпроводящего перехода от массы на два порядка больше, чем для атомов бора [4,5]. Это указывает на определяющую роль колебаний атомов Zr в формировании сверхпроводящего состояния. Впоследствии

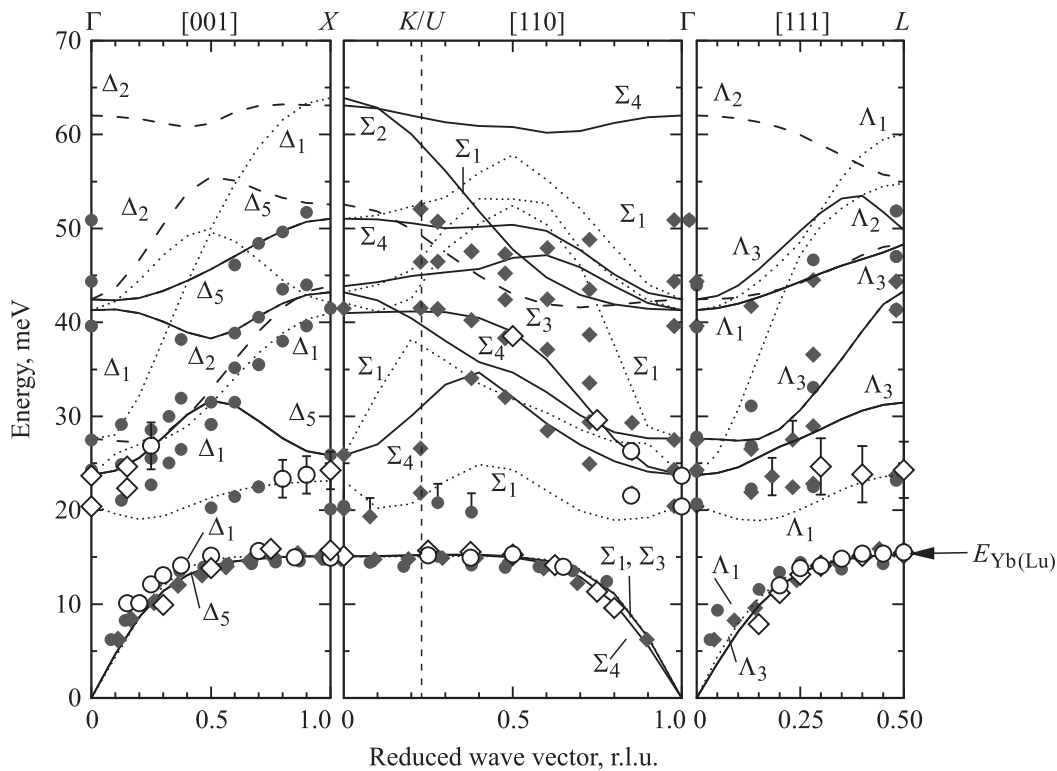


Рис. 1. Дисперсия фононов в YbB_{12} (светлые символы) и LuB_{12} (темные символы) [10]. Кружки соответствуют фононным ветвям, измеренным в продольной конфигурации, ромбы — в поперечной. Линии — модельный расчет. Для неприводимых представлений фононных ветвей использованы обозначения Букера–Смолуховского–Вигнера [13].

сравнительно высокая величина T_c в этой системе была объяснена [6] на основе теории БКШ в предположении о том, что электрон-фононное взаимодействие, определяющее сверхпроводящие свойства, имеет селективный характер и в него вовлечены главным образом низкоэнергетические фоновые моды, связанные с колебаниями атомов Zr. Тем не менее вплоть до настоящей работы прямых исследований динамики кристаллической решетки ZrB_{12} в этой области энергий не проводилось, несмотря на то что такой параметр, как энергия колебаний Zr, играет важную роль в определении константы электрон-фононного взаимодействия и параметров перехода (величина сверхпроводящей щели и т. д.). Данные о колебательных спектрах ограничивались оценкой плотности фоновых состояний по измерениям теплоемкости [6] и энергии гипотетической эйнштейновской моды, отвечающей колебаниям Zr, по транспортным свойствам [7,8]. Кроме того, энергии некоторых оптических ветвей вблизи центра зоны Бриллюэна были определены в экспериментах по памановскому рассеянию [9].

В настоящей работе методом неупругого рассеяния нейтронов впервые исследованы кривые дисперсии фононов в ZrB_{12} в области энергий до 25 meV, а также проведен анализ полученных результатов на основе феноменологической модели динамики решетки, предложенной ранее для системы RB_{12} ($R = Yb, Lu$) [10].

2. Особенности динамики кристаллической решетки в MB_{12}

Общей характерной чертой додекаборидов переходных и РЗ-металлов является главенствующая роль жесткого ковалентно-связанного борного каркаса в формировании структуры этих соединений. Это обуславливает близость значений параметров решетки и параметров позиции во всем ряду MB_{12} [11]. Поэтому можно ожидать, что и динамика кристаллической решетки у этих систем в целом будет сходной.

Недавно нами были проведены детальные исследования динамики кристаллической решетки в соединениях YbB_{12} и LuB_{12} [10,12], включая экспериментальное определение плотности фоновых состояний, кривых дисперсии (вплоть до 50 meV), а также описание полученных данных на основе феноменологической модели Борна–Кармана. Было показано, что фоновые частоты (энергии) в этих системах в пределах экспериментальной точности совпадают. При этом структура фононного спектра в энергетическом интервале от 20 до 135 meV определяется колебаниями борного каркаса, тогда как РЗ-атомы вносят вклад только в низкоэнергетическую часть спектра при энергии ~ 15 meV. РЗ-атомы относительно слабо связаны как с борной подрешеткой, так и друг с другом. Это позволяет представить их колебания как квазилокальные, которые практически полностью сосредоточены в трех (одной продольной и двух поперечных) почти бездисперсионных (и близких

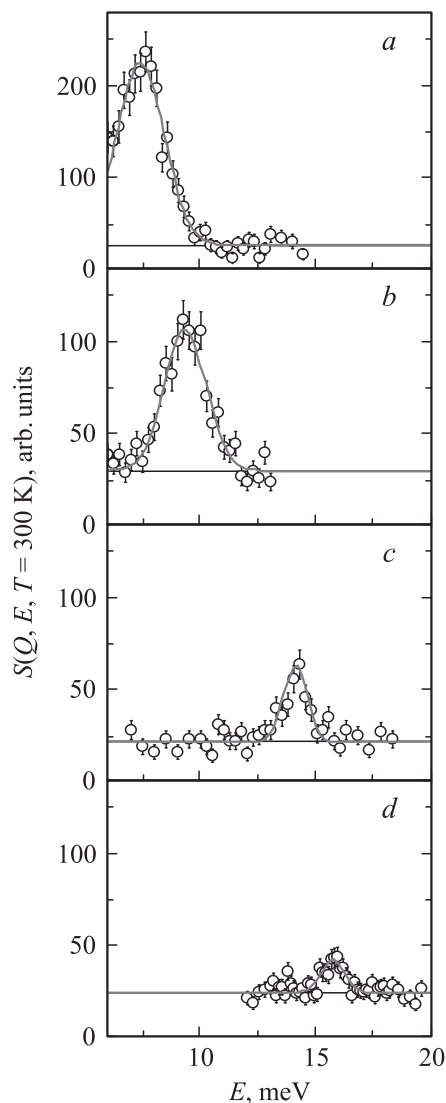


Рис. 2. Характерные экспериментальные спектры неупругого рассеяния нейтронов, измеренные на монокристаллическом образце ZrB_{12} вдоль направления $[111]$ в поперечной конфигурации от узла (333) . $Q = (3.1, 3.1, 2.9)$ (a), $(3.15, 2.85, 2.85)$ (b), $(3.25, 2.75, 2.75)$ (c), $(3.3, 2.7, 2.7)$ (d).

по энергии) модах с энергией $E_{Yb(Lu)} \sim 15$ meV. В результате гибридизации с борными колебаниями той же симметрии эти моды проявляются в экспериментальной картине кривых дисперсии в виде протяженных в q -пространстве плоских участков акустических фононных ветвей (рис. 1) и соответственно острого пика в плотности состояний [12].

Можно ожидать, что при переходе от $Yb(Lu)B_{12}$ к ZrB_{12} основным изменением в динамике решетки будет перенормировка энергии квазилокальных колебаний атомов металла, обусловленная различием как в массе РЗ-атомов и Zr, так и в экранировке межатомного взаимодействия $M-M$ и $M-B$ (поскольку в отличие от трехвалентных РЗ-ионов цирконий находится в четырехвалентном состоянии). Таким образом, с учетом имеющей

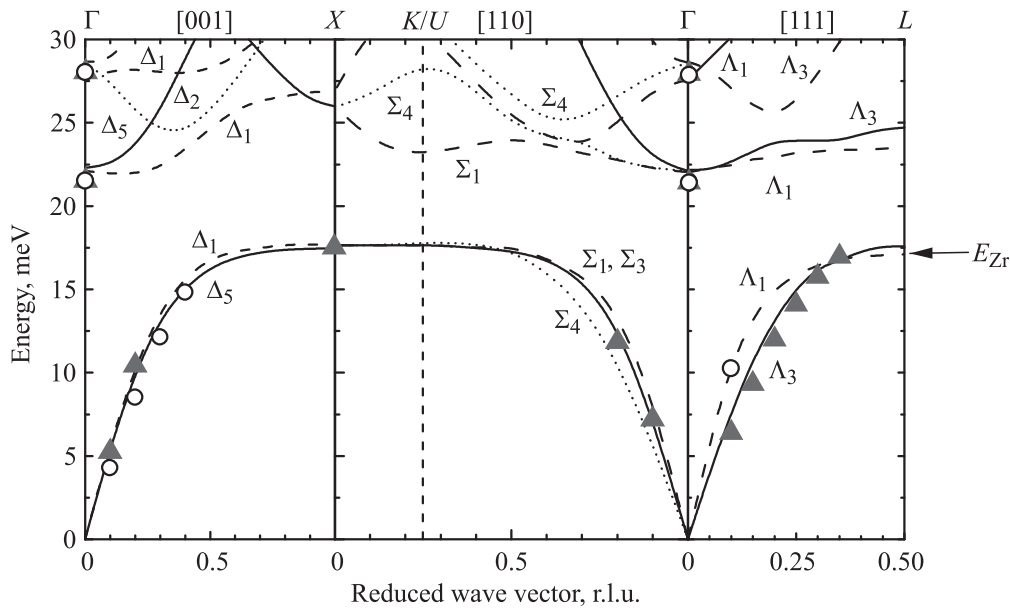


Рис. 3. Кривые дисперсии акустических фононов в ZrB_{12} ($T = 300$ K). Символы — эксперимент, линии — модельный расчет (см. текст). Кружки соответствуют фононным ветвям, измеренным в продольной конфигурации, треугольники — в поперечной. Разный тип линий отвечает различной симметрии фононных ветвей, обозначенной на рисунке символами в соответствии с обозначениями Букера–Смолюховского–Вигнера [13].

ся модели динамики решетки для RB_{12} достаточно полная картина дисперсионных кривых в ZrB_{12} в области низких энергий может быть получена уже при наличии данных о наклоне акустических ветвей вблизи центра зоны Бриллюэна и их энергии вблизи границы зоны.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Изотопный монокристаллический образец $^{11}ZrB_{12}$ (99.5% обогащения) массой ≈ 1.2 g был синтезирован в Институте проблем материаловедения НАН Украины (Киев). Аттестация монокристалла и измерения дисперсионных кривых ($T = 300$ K) были выполнены на трехосном спектрометре АТОС (ИР-8, РИЦ „Курчатовский институт“). Измерения проводились вдоль основных направлений высокой симметрии в плоскости рассеяния $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

Характерные экспериментальные спектры для нескольких значений переданного импульса представлены на рис. 2. Небольшие размеры образца, связанные с трудностями синтеза качественных монокристаллов ZrB_{12} , не позволили детально исследовать область вблизи границы зоны Бриллюэна, в которой акустические фононы имеют слабые структурные факторы (ср. рис. 2, *a-d*).

Были измерены энергии акустических фононов вблизи центра зоны Бриллюэна и на границе зоны вдоль направлений $[001]$ и $[110]$ (X -точка), а также энергии двух низколежащих оптических фононов в центре зоны Бриллюэна. Полученные кривые дисперсии представлены на рис. 3.

Опираясь на модель динамики решетки для $Yb(Lu)B_{12}$ [10] и предполагая, что взаимодействие внутри жесткой борной подрешетки для ZrB_{12} и $Yb(Lu)B_{12}$ мало различается, по экспериментальным данным мы определили константы силового взаимодействия $Zr-Zr$ и $Zr-B$, что позволило рассчитать кривые дисперсии для акустических и низколежащих оптических фононных ветвей уже во всей зоне Бриллюэна (показаны на рис. 3 линиями).

Аналогично тому, что наблюдалось в системах RB_{12} , акустические ветви в ZrB_{12} отделены от оптических небольшой щелью порядка 5 meV и характеризуются наличием довольно больших плоских участков. Их энергия, соответствующая энергии квазилокальных колебаний атомов циркония E_{Zr} , составляет 17.5 meV (что позволяет уточнить сделанные ранее оценки E_{Zr} из измерений термодинамических и транспортных характеристик [6–8]). Следует отметить, что отличие E_{Zr} от аналогичной величины для РЗ-додекаборидов $E_{Yb(Lu)}$ не может быть объяснено только лишь учетом различия масс атомов Zr и РЗ-элементов (расчет по модели [10] с заменой только значения массы Yb на массу Zr дает $E_{Zr} \sim 21$ meV) и обусловлено также изменением констант силового взаимодействия типа $M-M$ и $M-B$.

Константы взаимодействия типа $M-M$ и $M-B$ систем $Yb(Lu)B_{12}$ и ZrB_{12} представлены в таблице. Видно, что в ZrB_{12} по сравнению с RB_{12} сохраняется иерархия силового взаимодействия ($M-M \ll M-B$), однако при этом несколько уменьшается средняя жесткость связи ионов металла с борным каркасом. По-видимому, этот эффект обусловлен изменением экранировки силового взаимодействия.

Параметры силового взаимодействия в системах $Yb(Lu)B_{12}$ и ZrB_{12}

Тип связи	Параметры силового взаимодействия, N/m			
	Первая координационная сфера		Вторая координационная сфера	
	Продольная	Поперечная	Продольная	Поперечная
Yb–Yb	–0.5	–0.5	0	0
Yb–B	2.5	5	4	2
Zr–Zr	0	1	0	0
Zr–B	5.5	0.5	2.3	2

Значительный интерес при моделировании динамики решетки представляет также расчет собственных векторов колебаний. Так, было подтверждено, что плоские участки акустических ветвей действительно отвечают колебательным степеням свободы Zr. При этом не происходит перемешивания циркониевых колебаний с „дыхательными“ и либрационными борными модами, несмотря на то что масса борного кластера B_{12} сравнима по величине с массой Zr.

4. Заключение

В работе представлены результаты первых исследований кривых дисперсий фононов в сверхпроводнике ZrB_{12} при комнатной температуре. Определена характерная энергия квазилокальных колебаний атомов циркония E_{Zr} , составляющая 17.5 meV. Измеренные кривые дисперсии фононов в ZrB_{12} описаны в рамках простой феноменологической модели на основе силового взаимодействия Борна–Кармана, предложенной ранее для систем RB_{12} ($R = Yb, Lu$). Показано, что перенормировка величины энергии квазилокальных колебаний E_{Zr} по сравнению с RB_{12} не может быть объяснена только различием в массе Zr и R3-иона, а обусловлена также уменьшением в ZrB_{12} жесткости связи ионов металла с борным каркасом. По-видимому, этот эффект обусловлен увеличением экранировки межатомного взаимодействия за счет появления дополнительного электрона проводимости.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Тидену и П.П. Паршину за помощь в проведении экспериментов, П.А. Алексееву и Н.Ю. Шицеваловой за плодотворные обсуждения.

Список литературы

- [1] B.T. Matthias, T.H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G.W. Hull, J.P. Maita. *Science* **159**, 530 (1968).
- [2] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [3] Z. Fisk, P.H. Schmidt, L.D. Longiotti. *Mater. Res. Bull.* **11**, 1019 (1976).

- [4] C.W. Chu, H.H. Hill. *Science* **159**, 1227 (1968).
- [5] Z. Fisk, A.C. Lawson, B.T. Matthias, E. Corenzwit. *Phys. Lett.* **37A**, 251 (1971).
- [6] R. Lartz, Y. Wang, S. Abe, C. Maingast, Yu.B. Paderno, V. Filippov, A. Junod. *Phys. Rev. B* **72**, 024 547 (2005).
- [7] J. Teyssier, A.V. Kuzmenko, D.van der Marel, F. Marsiglio, A.B. Liashchenko, V. Filippov, N. Shitsevalova. *Phys. Rev. B* **75**, 134 503 (2007).
- [8] V. Glushkov, V. Ignatov, S. Demishev, V. Filippov, K. Flachbart, T. Ishchenko, A. Kuznetsov, N. Samarin, N. Shitsevalova, N. Sluchanko. *Phys. Status Solidi B* **243**, R 72 (2006).
- [9] H. Werheit, Yu. Paderno, V. Filippov, V. Paderno, A. Pietraszko, M. Armbrüster, U. Schwarz. *J. Solid State Chem.* **179**, 9, 2761 (2006).
- [10] K.S. Nemkovski, P.A. Alekseev, J.-M. Mignot, A.V. Rybina, F. Iga, T. Takabatake, N.Yu. Shitsevalova, Yu.B. Paderno, V.N. Lazukov, E.V. Nefedova, N.N. Tiden, I.P. Sadikov. *J. Solid State Chem.* **179**, 9, 2895 (2006).
- [11] V. Baumer, N. Shitsevalova, Yu. Paderno, O. Shishkin, B. Grinyov, 15th Int. Symp. on boron, borides and related materials. Program and Abstracts. Hamburg (2005). P. 109.
- [12] A.V. Rybina, P.A. Alekseev, J.-M. Mignot, E.V. Nefedova, K.S. Nemkovski, R.I. Bewley, N.Yu. Shitsevalova, Yu.B. Paderno, F. Ega, T. Takabatake. *J. Phys.: Conf. Ser.* **92**, 012 074 (2007).
- [13] L.P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner. *Phys. Rev.* **50**, 58 (1936).