

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Высшие бориды: особенности и детали динамики решётки по данным нейтронной спектроскопии

П.А. Алексеев

Обсуждаются результаты разносторонних исследований атомной динамики и специфических особенностей электрон-фононного взаимодействия в трёхмерных каркасно-кластерных решётках систем $M\text{B}_6$ и $M\text{B}_{12}$ (где $M = \text{La}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Zr}$) методами неупругого рассеяния нейтронов в сочетании с феноменологическими и первопринципными расчётами. Обнаружено существенное сходство атомно-колебательных спектров этих систем, принципиально обусловленное сильной, специфичной для них иерархией межионных взаимодействий, проявляющееся как в подобии дисперсионных кривых для низкоэнергетических фононов, так и в значении энергии для края колебательного спектра. Детально исследованы проявления сильного электрон-фононного взаимодействия в спектре колебаний боридов и проанализирована их связь с характером и особенностями валентно-нестабильного состояния редкоземельных ионов. Особое внимание уделено эффектам резонансной неадиабатичности и магнито-вибрационного взаимодействия в системах со спиновыми и зарядовыми флуктуациями.

Ключевые слова: нейтронная спектроскопия, фононные спектры, электрон-фононное взаимодействие, редкоземельные бориды

PACS numbers: 61.05.F-, 61.66.Dk, 63.20.-e

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201504b.0353

Содержание

1. Введение (353).
2. Особенности экспериментальной методики (355).
3. Общие замечания по структуре фононных спектров (357).
4. Электрон-фононное взаимодействие (360).
 - 4.1. REB_6 .
 - 4.2. REB_{12} .
5. Заключение (368).

Список литературы (369).

1. Введение

Участие элементарного бора в формировании различных соединений сопровождается очевидной тенденцией к образованию двумерных атомных структур либо трёхмерных кластеров, демонстрируя аналогию с углеродом — ближайшим к бору элементом в Периодической таблице. Углерод является объектом интенсивных исследований, поскольку обнаружаются всё новые формы его существования (фуллерены, нанотрубки, графен и их производные). Значительный интерес к боридам также

достаточно очевиден — он обусловлен перспективными (физическими, химическими, механическими) свойствами обширного множества характерных для них каркасно-кластерных и слоистых структур. Приведём в качестве примеров MgB_2 — соединение с достаточно высокими параметрами сверхпроводящего состояния, LaB_6 — электрофизический материал с высокой эмиссионной способностью, YbB_{12} — узкозонный сильнокоррелированный полупроводник [1].

В электронной оболочке бора на один электрон меньше, чем в электронной оболочке углерода, поэтому бор оказывается электронно-дефицитным с точки зрения формирования пространственных структур, аналогичных углеродным, посредством ковалентных связей. Электронный дефицит приводит к формированию "экономичных", с точки зрения ковалентных связей, борных кластерных структур. Благодаря этому обстоятельству борные каркасно-кластерные и слоистые структуры легко связываются с металлическими элементами, особенно с редкоземельными (РЗ) (rare earth — RE) трёхвалентными ионами. Следствием этого является специфичная локализация металлического иона в области "свободного" пространства между борными блоками или кластерами либо внутри них. Валентные электроны металлических атомов стабилизируют вещество и определяют электронные свойства материала. В случае формирования структур на основе f-электронных металлов РЗ-ионы служат источником многообразия физических свойств боридов и, естественно, открывают возможности направленного варьирования этих свойств. Это обусловлено спецификой f-электронной оболочки, которая про-

П.А. Алексеев. Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Российской Федерации; Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское шоссе 31, 115409 Москва, Российской Федерации
E-mail: pavel_alekseev-r@mail.ru

Статья поступила 16 июля 2014 г.,
после доработки 24 сентября 2014 г.

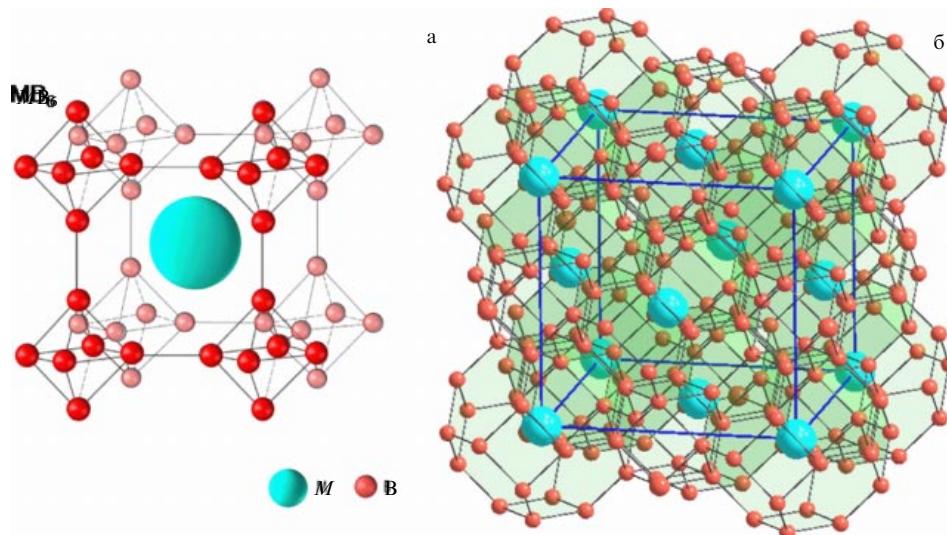


Рис. 1. Кубическая кристаллическая структура соединений MB_6 (а) и MB_{12} (б). Основные параметры структур (тип и параметр решётки, пространственная группа, позиции РЭ-ионов (M) и бора (B)): на рис. а CaB_6 (CsCl), $a = 4,13 \text{ \AA}$, $Pm\text{-}3m$, $M(0, 0, 0)$, $B(1/2, 1/2, x)$, $x = 0,20(1)$; на рис. б UB_{12} (NaCl), $a = 7,47 \text{ \AA}$, $Fm\text{-}3m$, $M(0, 0, 0)$, $B(1/2, x, x)$, $x = 0,17(1)$.

страниценно локализована глубоко в атоме, но имеет достаточно низкую энергию связи.

С точки зрения практических приложений таких систем в качестве функциональных материалов, ковалентно-связанный борный кластерный каркас обеспечивает стабильность и стойкость материала к внешним воздействиям (химическим, температурным, механическим), с другой стороны, свойства металлического атома, встроенного в кластерный каркас, обеспечивают вариабельность электронных, магнитных, термодинамических свойств. Бор легко связывается с РЭ-элементами, формируя множество редкоземельных боридов, которые представляют особый интерес [2]. Следует отметить, что такое необычное явление, как флюктуирующая, или переменная, валентность, впервые было обнаружено именно при исследовании гексаборида самария при непосредственном участии советских физиков [3].

Системы типа REB_6 и REB_{12} , которые являются достаточно широко распространёнными среди каркасно-кластерных систем на основе редкоземельных металлов, интенсивно исследуются. Структуры такого типа наглядно представлены на рис. 1. Борный каркас формируется на основе октаэдров B_6 или додекаэдров B_{12} , образующих пространственную кубическую решётку.

Соединения REB_6 и REB_{12} демонстрируют эффекты сильных электронных корреляций, магнитные фазовые переходы с формированием различных магнитоупорядоченных структур, переход в сверхпроводящее состояние. Ввиду особенностей структуры, значительной разницы атомных масс бора и f-элементов (или d-элементов), а также существования основного состояния различных типов, следует ожидать наличия характерных особенностей в спектрах элементарных (квазичастичных) возбуждений таких систем, прежде всего в спектрах колебательной плотности состояний, и в дисперсии фононов.

Динамика кристаллической решётки обычно сильно зависит от деталей формирования силового межатомного взаимодействия и взаимодействия между структурными элементами, которые могут образовывать собственные подрешётки в структуре конкретного соедине-

ния [4]. Соответственно, особенности динамики решётки отражают не только факторы, непосредственно определяющие условия формирования кристаллической структуры, но и все проявления электрон-фононного, магнито-вибрационного взаимодействий, обусловленные конкретными физическими свойствами рассматриваемых соединений.

Первые публикации и обзоры, посвящённые получению металлических боридов и их основным свойствам, появились в 1960-х годах (некоторые из них приведены в [5]), и с тех пор вопрос о характере связей в этих системах вызывал неослабевающий интерес. Обнаружение позднее узкой щели в спектре электронных состояний на энергии Ферми в SmB_6 [6], а затем и в YbB_{12} [7], интерпретированное как проявление перехода металл–изолят, обусловленного f-электронной нестабильностью, привело к существенному росту интереса к физическим свойствам этих систем, в частности к эффектам электрон-фононного взаимодействия.

Исследования атомной динамики были начаты в 1970-е годы, некоторое количество рамановских мод было обнаружено в области спектра от 150 до 1400 cm^{-1} (что соответствует примерно области энергий 20–180 мэВ) [8, 9]. Систематический анализ данных спектроскопии комбинационного рассеяния света показал [10], что лишь одна оптическая мода (T_{1u}) с минимальной фононной энергией в спектре имеет зависимость частоты от межатомного расстояния в серии редкоземельных гексаборидов, противоположную наблюдаемой для всех остальных мод (T_{2g} , E_g , A_{1g}), лежащих в области энергий $650–1300 \text{ cm}^{-1}$. Эти колебательные моды вполне ожидаемо демонстрируют возрастание частот по мере уменьшения межатомного расстояния. Для T_{1u} -моды (частота которой примерно вдвое больше частоты акустического фонона, определённой в нейтронном эксперименте [11]) уменьшение энергии по мере объёмного сжатия может быть признаком наличия дополнительного вклада в параметр Грюнайзена со стороны f-электронной подсистемы. Кроме того, дополнительное смягчение моды T_{1u} в SmB_6 , по отношению к интерпо-

лированной по соседним боридам REB_6 величине, было интерпретировано как первое указание на взаимосвязь фононов с "валентными флуктуациями" в этой системе.

Первое измерение плотности колебательных состояний для высших боридов было выполнено на поликристаллическом образце La^{11}B_6 [12], и экспериментальные данные были сопоставлены с результатами модельных расчётов [12, 13]. Оказалось, что экспериментальное значение и оба набора модельных частот довольно сильно расходятся друг с другом. В связи с этим возникла необходимость глубже разобраться в вопросах о природе базовых свойств боридов, определяющих не только их специфическую структуру, но и другие особенности, в том числе характерные для сильнокоррелированных систем на основе редкоземельных боридов. Эти вопросы могут быть сформулированы следующим образом.

— Какова общая энергетическая структура плотности фононных состояний для гекса- и додекаборидов, а также каково энергетическое распределение парциальных вкладов, обусловленных входящими в состав этих соединений элементами, в спектр атомных колебаний?

— Каким образом в фононном спектре проявляется взаимовлияние фононной и электронной подсистем?

Не последний по интересу и важности вопрос: каковы специфические черты электрон-фононного ($e\text{-ph}$) взаимодействия для валентно-неустойчивых и/или так называемых кондо-полупроводников, представляемых SmB_6 и YbB_{12} ? В частности, насколько полную информацию можно получить о "загадочном" (в начале 1980-х годов) основном состоянии систем с валентными флуктуациями на основе некоторых f-элементов, учитывая возможную связь этого состояния с фононной подсистемой через зарядовые флуктуации (а через спиновые флуктуации — со спектром магнитных возбуждений)?

Эти вопросы могут быть проанализированы и прояснены с помощью методов неупругого рассеяния нейтронов благодаря специальным особенностям тепловых нейтронов при их использовании в качестве инструмента исследования микродинамики.

Обсуждение результатов оригинальных и последующих детальных исследований динамики кристаллической решётки, спектров фононной плотности состояний (ФПС) проведено в серии работ, где изучался ряд соединений типа $M\text{B}_6$ и $M\text{B}_{12}$ (где M — металл) с использованием как экспериментальных методов, прежде всего нейтронной спектроскопии, так и модельных расчётов. Изученные системы в основном относились к классу сильнокоррелированных систем, таких как SmB_6 [14–16], YbB_{12} [17–20], PrB_6 [21] и их структурных аналогов LaB_6 и LuB_{12} , включая сверхпроводник ZrB_{12} (температура сверхпроводящего перехода $T_c = 6 \text{ K}$) [22, 23].

Более насыщенные бориды, такие как $M\text{B}_{50}$, $M\text{B}_{66}$, или многокомпонентные борные системы и т.п. не являются предметом настоящего обзора. Обсуждение их транспортных, термодинамических и структурных свойств можно найти в литературе (см., например, [1]).

2. Особенности экспериментальной методики

В настоящее время неупругое рассеяние тепловых нейтронов (область энергий 10^{-1} – 10^{-3} эВ) служит основным универсальным методом исследования атомной динамики кристаллических материалов. Метод, который был предложен около 60 лет назад, до сих пор продол-

жает совершенствоваться. Его конкурентоспособность основывается на совокупности присущих тепловым нейtronам особенностей, важных с точки зрения приложения к задачам физики конденсированного состояния. Наиболее существенные из этих особенностей состоят в следующем.

Зарядовая нейтральность обеспечивает нейtronам высокую проникающую способность по сравнению с таковой рентгеновского (и любого другого электромагнитного) излучения и заряженных частиц.

Энергия и длина волн тепловых нейтронов соизмеримы соответственно с энергией возбуждений и межатомными расстояниями в конденсированных средах.

Соизмеримость амплитуд ядерного и магнитного (обусловленного присущим нейtronу спиновым магнитным моментом) рассеяния позволяет использовать одну и ту же экспериментальную технику для изучения как решёточных, так и магнитных возбуждений. При этом ядерные амплитуды не имеют систематической зависимости от заряда ядра. Детальное рассмотрение свойств и особенностей взаимодействия тепловых нейтронов с веществом проведено в монографиях [24, 25], здесь следует лишь отметить, что вышеупомянутые особенности гарантируют востребованность метода рассеяния нейтронов ещё на длительный период времени в будущем.

Существует два основных класса нейтронных спектрометров: так называемые трёхосные спектрометры (Three-Axis Spectrometer — TAS) и времязпрёлётные спектрометры (Time-Of-Flight Spectrometer — TOFS). Приборы этих двух классов позволяют получать информацию о деталях дисперсии фононных мод и обобщён-

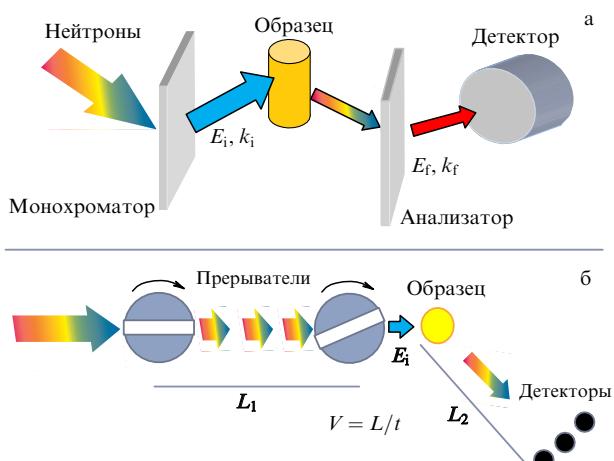


Рис. 2. (а) Принципиальная схема TAS. Поляхроматический нейтронный пучок после брэгговского рассеяния на монохроматоре становится монохроматическим с энергией E_i (волновой вектор k_i) и затем поступает на исследуемый объект, где нейтроны в результате взаимодействия с материалом изменяют свои энергию и импульс (последний связан также с углом рассеяния). Величины конечных энергии E_f и волнового вектора k_f определяются рассеянием на кристалле-анализаторе. Далее эти отобранные анализатором нейтроны регистрируются детектором. (б) Принципиальная схема TOFS. Поляхроматический непрерывный поток нейтронов, попадая на совокупность двух синхронно врачающихся прерывателей, превращается в последовательность коротких импульсов с энергией E_i , которая определяется фазовым сдвигом между прерывателями, соотнесённым с пролётным расстоянием L_1 . Энергия E_f рассеянных образцом нейтронов определяется по времени пролёта ими расстояния L_2 от образца до регистрирующего их детектора.



Рис. 3. Трёхосный спектрометр IN20 в Институте Лаэ–Ланжевена (Institut Laue–Langevin — ILL) (Гренобль) [26]: 1 — массивная защита монохроматора, 2 — стол образца (с гониометром и образцом в криостате), 3 — анализатор, 4 — детектор (каждый в своей защите).

ных спектральных характеристиках функции плотности состояний $g(\omega)$ соответственно (рис. 2).

Принципиально два этих направления в приборном парке возникли в связи с квантово-механическим дуализмом нейтрона: наличием у него свойств волн и частицы. Энергия нейтрона может быть определена благодаря дифракции на кристалле в соответствии с законом Брэгга, как в первом случае, или по времени пролёта от источника до детектора, как во втором. Примеры практической реализации идей трёхосного спектрометра и времязадержательного спектрометра показаны на рис. 3 и 4 соответственно.

Теперь рассмотрим, как физические параметры фононов, обусловленных коллективными колебаниями атомов в кристалле, могут быть соотнесены с результатами измерений на нейтронных приборах.



Рис. 4. Времяпролётный спектрометр MARI (Multi Angle Rotor Instrument) на импульсном источнике нейтронов ISIS (Лаборатория Резерфорда – Эплтона, Дидкот) [27]: 1 — прерыватель для уменьшения фона, 2 — ферми-прерыватель для монохроматизации, 3 — образец в криостате, 4 и 5 — многодетекторные системы, обеспечивающие регистрацию нейтронов под углами рассеяния от 3° до 134° в вертикальной плоскости. Прерывистая временная структура нейтронного пучка (роль первого прерывателя на рис. 2б) обеспечивается собственным источником нейтронов.

Уравнение, описывающее взаимосвязь между дисперсией фононов $\omega(q)$ и плотностью состояний $g(\omega)$, имеет вид

$$g(\omega) d\omega = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{s=1}^{3r} \int dC(\omega) |\text{grad}_q \omega_s(q)|^{-1}. \quad (1)$$

Здесь $dC(\omega)$ — элемент поверхности постоянной энергии¹ в промежутке частот $d\omega$. Дисперсионное соотношение $\omega_s(q)$ представляет конкретный фонон ветви s из всего множества $3r$ дисперсионных кривых (r — полное число атомов в примитивной кристаллической ячейке), Ω — телесный угол.

Обычно результаты измерений на нейтронном спектрометре представляют в виде так называемого дважды дифференциального сечения рассеяния $d^2\sigma/(d\Omega d\epsilon)$, которое соответствует относительному числу нейтронов, рассеянных в элемент телесного угла $d\Omega$ и интервале переданной энергии $d\epsilon$. Величина $d^2\sigma/(d\Omega d\epsilon)$ определяется законом рассеяния $S(Q, E)$, задаваемым спектральными характеристиками изучаемого вещества при передаче энергии $E = \hbar\omega$ и момента \mathbf{Q} :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} = \frac{k}{k_0} S(\mathbf{Q}, \omega),$$

где k и k_0 — конечный и исходный волновые векторы нейтронов в рассматриваемом процессе рассеяния.

Детали соответствующего формализма подробно изложены в специальной литературе [24, 28, 29]. В настоящем обзоре мы остановимся лишь на некоторых особенностях техники нейтронного рассеяния, важных для понимания сущности представленных далее результатов.

Первая группа замечаний связана с особенностями приборов — нейтронных спектрометров. TAS первоначально рассматривался как инструмент для детального исследования дисперсионных кривых фононов (а также магнонов) в монокристаллических образцах, состоящих из атомов с доминирующей когерентной составляющей амплитуды рассеяния нейтронов. Эта миссия реализуется приборами типа TAS благодаря их способности обеспечивать определение компонент вектора переданного импульса \mathbf{Q} и величины передачи энергии E в достаточно большой области пространства переданного импульса и переданной энергии $(\mathbf{Q} - \mathbf{E})$ с необходимой точностью.

Времяпролётные спектрометры (TOFS) исходно были ориентированы на изучение спектров ФПС, и в качестве адекватных объектов исследования обычно рассматривались материалы, обеспечивающие в основном некогерентное рассеяние нейтронов (см. ниже формулу (2)). Позднее было показано, что, используя многодетекторный вариант прибора, обеспечивающий большую апертуру по углу рассеяния, включая достаточно большие углы, удаётся достичь условий "некогерентного приближения", даже для веществ с преимущественно когерентным каналом взаимодействия, при условии использования поликристаллических (порошковых) образ-

¹ Энергия определяется как $E = \hbar\omega$, где ω — частота фонона или возбуждения. Далее E и ω будут использоваться для обозначения обмена энергией между нейтроном и возбуждением (квазичастичным) в веществе. Примерные соотношения единиц измерения энергии, используемых в спектроскопии: 1 мэВ = 0,242 ТГц = 8 см⁻¹.

цов. Фактически современные TOFS (см. рис. 4) позволяют получать спектр ФПС для любого порошкового материала, при этом обеспечивая также получение некоторой информации о дисперсии возбуждений для когерентно рассеивающих материалов, но, конечно, в виде монокристаллов:

$$\frac{d^2\sigma^\pm}{d\Omega d\omega_{inc}} = \frac{k}{k_0} S(Q, \omega) = \frac{k}{k_0} b_{inc}^2 \exp(-2W) \frac{Q^2}{6mN} \times \\ \times g(\omega) \frac{1}{\omega \exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1} \left\{ \begin{array}{l} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \\ 1 \end{array} \right\}. \quad (2)$$

Здесь индекс плюс у σ соответствует процессам рассеяния с потерей энергии нейтроном, индекс минус — процессам с приобретением им энергии, m — атомная масса рассеивателя, N — число частиц, T — температура образца, b_{inc} — амплитуда некогерентного рассеяния, W — фактор Дебая — Уоллера, k_B — постоянная Больцмана.

Вторая группа замечаний касается соотношения между параметрами, описывающими динамику кристаллической решётки, и конкретными спектрами, получаемыми на нейтронных спектрометрах. Основанием для рассмотрения этого вопроса является наличие "посредника" между нейтроном и колеблющимися атомами. Таким посредником служит амплитуда рассеяния, которая качественно и количественно определяет взаимодействие между нейтроном и атомным ядром. В общем случае амплитуда рассеяния имеет две компоненты: когерентную b_c и некогерентную b_{inc} , соотношение между которыми определяется свойствами ядер для конкретных элементов на уровне их изотопов. Амплитуда рассеяния не имеет простой систематической связи с атомным номером элементов таблицы Менделеева и может значительно различаться для изотопов одного элемента. Вследствие этого измеренный TOF-спектрометром закон рассеяния $S(Q, E)$ пропорционален ФПС, т.е. $g(E)$, только в случае одноэлементного материала, как приведено в формуле (2). Функция $g(E)$ представляет собой как раз ту функцию, которая используется в расчётах таких физических свойств, как теплоёмкость или средняя энергия колебаний и т.п. Для случая многоэлементного материала связь между $g(E)$ и $S(Q, E)$ не столь непосредственна.

Для сложных материалов, состоящих из более чем одного элемента, измеряемый закон рассеяния $S(Q, E)$ определяется так называемой *нейтронно-взвешенной обобщённой плотностью фононных состояний* $G(E)$:

$$\frac{d^2\sigma^\pm}{d\Omega d\omega_{inc}} = \frac{k}{k_0} S(Q, \omega) = \frac{k}{k_0} b_{inc}^2 Q^2 G(\omega) \times \\ \times \frac{1}{\omega \exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1} \left\{ \begin{array}{l} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \\ 1 \end{array} \right\}, \quad (3)$$

где

$$G(\omega) = \sum_{v=1}^P c_v \frac{b_{inc,v}^2}{m_v} g_v(\omega), \quad (4)$$

P — число атомов разного сорта с амплитудой рассеяния каждого b_v , концентрацией c_v и массой m_v , функция $g_v(\omega)$ — парциальная ФПС,

$$g_v(\omega) = g(\omega) \exp(-2W_v) |\mathbf{e}_v(\omega)|^2. \quad (5)$$

Соотношения (3) и (4) актуальны для большинства современных исследований материалов с многокомпонентной структурой. Функция $G(E)$ содержит наиболее общую информацию о структуре и других параметрах спектра колебаний решётки. Эта функция определяется парциальными (связанными только с одним сортом v атомов в соединении) плотностями фононных состояний $g_v(E)$ (см. уравнение (4)), каждая из которых определяет вклад в $g(E)$, обусловленный атомами сорта v (см. уравнение (5)). При этом вклад от $g_v(E)$ в закон рассеяния $S(Q, E)$ масштабируется отношением нейтронной амплитуды рассеяния к массе m_v для атомов каждого сорта.

Соотношение между парциальной $g_v(E)$ и полной $g(E)$ определяется квадратом модуля вектора поляризации $|\mathbf{e}_v(\omega)|^2 \sim \sum_s |\mathbf{e}_{v,s}(\omega)|^2$ (см. формулу (5)) для атомов сорта v и конкретной энергии $E = \hbar\omega$, получаемого суммированием векторов поляризации по всем фоновым ветвям (индекс ветви — s), дающим вклад в физическую плотность состояний $g(E)$.

Очевидно, что в случае $v > 1$ эксперимент не позволяет непосредственно определить $g(E)$, которая только и имеет физический смысл с точки зрения термодинамики. Для того чтобы получить эту функцию из экспериментальных данных, необходимо либо исходя из модельных соображений найти энергетическую зависимость векторов поляризации, либо провести дополнительные измерения с изоструктурными образцами, различающимися амплитудами рассеяния нейтронов b_v . Соответствующий экспериментальный подход, получивший название "метод изотопического контраста", был развит в работах [30, 31]. Этот подход позволяет получать из эксперимента парциальные плотности состояний $g_v(E)$ в результате анализа P измеренных спектров, различающихся составом по амплитудам b_v . Данный подход был успешно использован, в частности, в исследованиях высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [32, 33] и квазикристаллов [34, 35].

Сделаем последнее замечание, связанное с проблемой поглощения нейтронов. Дело в том, что для некоторых систем, содержащих природные элементы, такие как самарий, европий, гадолиний, бор и др., вследствие очень большого поглощения тепловых нейтронов ядрами этих элементов проведение экспериментов по неупругому рассеянию крайне затруднительно. В этом случае практическая единственная возможность измерить спектры неупругого рассеяния с приемлемой статистической точностью, определяемой количеством образца в нейтронном пучке, заключается в использовании материалов на основе непоглощающих нейтроны изотопов (таких, как ^{154}Sm или ^{11}B) с достаточно высокой степенью обогащения, обычно не ниже 99 %.

3. Общие замечания по структуре фононных спектров

Из измерений спектров $S(Q, E)$ для гекса- и додекаборидов времязпрёлётным методом [36, 37] прежде всего следует (рис. 5 и 6 для SmB_6 и YbB_{12} соответственно), что граничная энергия спектра является достаточно высокой (130–160 мэВ) (для гексаборида энергия выше, чем для додекаборида) — по этому параметру высшие бориды превосходят большинство "традиционных" неорганических (интерметаллических) соединений. Про-

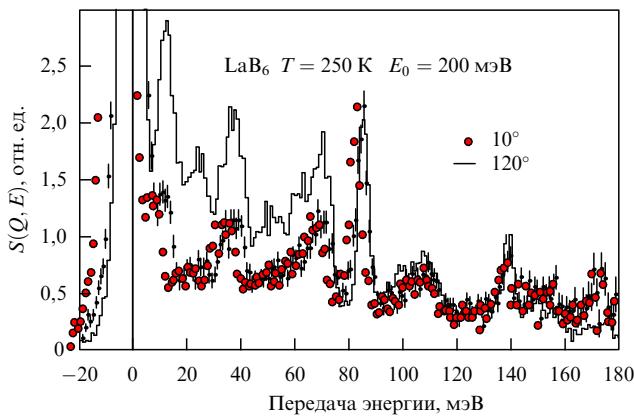


Рис. 5. Спектр $S(Q, E)$ для LaB_6 , измеренный при температуре 250 K и начальной энергии нейтронов $E_0 = 200 \text{ мэВ}$ на TOF-спектрометре HET (High Energy Transfer spectrometer) (ISIS) под малым (10°) и большим (120°) углами рассеяния с разрешением по начальной энергии (полная ширина на уровне половинной амплитуды — FWHM (Full Wigh at Half Maximum)) 4 и 6 мэВ соответственно [36].

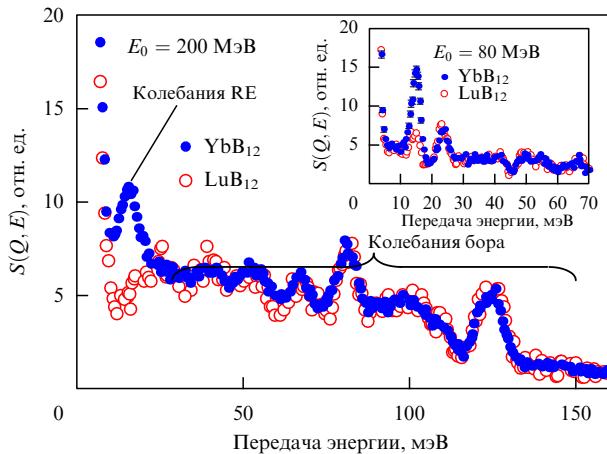


Рис. 6. Спектры $S(Q, E)$ для LuB_{12} (светлые кружки) и YbB_{12} (тёмные кружки), измеренные при начальной энергии нейтронов $E_0 = 200 \text{ мэВ}$ и температуре $T = 15 \text{ K}$ на TOF-спектрометре HET под большим (133°) углом рассеяния, соответствующим условиям наблюдения только фононного вклада в спектральную функцию. На вставке — те же спектры, измеренные при $E_0 = 80 \text{ мэВ}$ (разрешение лучше, чем с $E_0 = 200 \text{ мэВ}$) при $T = 160 \text{ K}$.

ведение измерений спектров с различными РЭ-элементами в качестве M для MB_n позволяет практически реализовать метод "изотопического контраста", поскольку различие в сечениях рассеяния нейтронов для соседних элементов может быть велико (например, для Yb и Lu — в три раза), а разница их масс при этом оказывается пренебрежимо малой (как у изотопов одного и того же элемента), в частности для Yb и Lu порядка 1 %. Такие эксперименты позволяют получить [19] парциальные функции $g_M(\omega)$ и $g_B(\omega)$. Оказывается, что тепловые колебания тяжёлых M -атомов преимущественно занимают энергетический диапазон ниже 20 мэВ, определяя фактически положение и интенсивность нижнего по энергии пика в ФПС. Колебания при более высоких энергиях главным образом обусловлены различными видами смещений бора, включая борные кластеры как структурные единицы и их деформации ("дыхательные", "торсионные" и др.) различных типов симметрии.

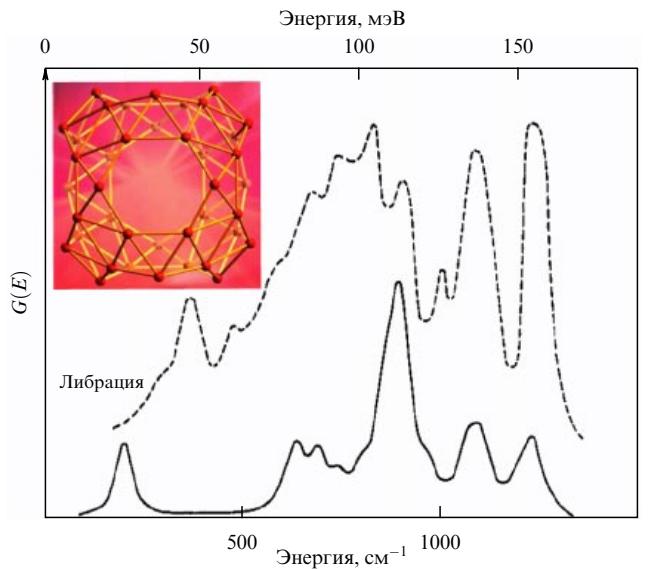


Рис. 7. Сопоставление спектров для расчёточной [39] (сплошная кривая) и экспериментальной [38] (штриховая кривая) ФПС элементарного бора. Экспериментальные результаты получены методом спектроскопии комбинационного рассеяния (т.е. нет данных по акустической моде). На вставке изображена структура "молекулы" B_{40} , недавно обнаруженной в работе [41].

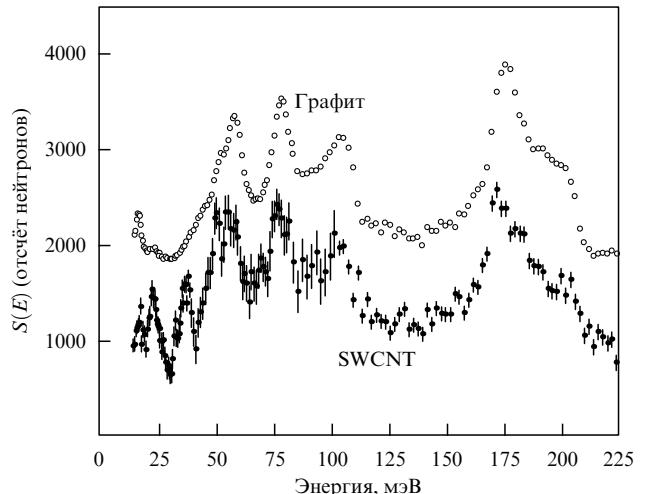


Рис. 8. Сопоставление измеренных ФПС для графита (светлые кружки) и одностенной углеродной нанотрубки SWCNT (тёмные кружки) [40]. Существенная разница наблюдается лишь при энергиях ниже 50 мэВ.

С точки зрения анализа и обобщения представленных результатов интересно сопоставить их с ФПС для элементарного бора и его аналога — графита. На рисунке 7 приведены результаты измерений спектров комбинационного рассеяния для элементарного бора [38]. Видно, что наибольшие расхождения между экспериментальными данными и результатами простых модельных расчётов [39] возникают в области малых энергий колебаний. Для графита и графитовой одностенной нанотрубки (Single-Wall Carbon NanoTube — SWCNT) результаты нейтронной спектроскопии фононного спектра приведены в работе [40] (рис. 8).

Необходимо отметить, что ФПС для графита, графитовых нанотрубок или кластерных трёхмерных систем на основе C_{60} (относительно систем последнего типа см.

работу [42]) имеют граничную энергию порядка 200 мэВ, а существенные различия между ними проявляются исключительно в области энергий менее 50 мэВ [40, 43] (см. рис. 8). В частности, либрационная мода фуллеренового кристалла была обнаружена при энергии всего несколько мэВ [43].

Из сравнения спектров, приведённых на рис. 7, с данными, представленными на рис. 5 и 6, видно, что граничные энергии элементарного бора, REB_6 и REB_{12} лежат в одной области значений. Заметные различия в фононных спектрах проявляются в области низких энергий, что обусловлено вкладом РЗ-иона в ФПС (прямым и косвенным). Эта количественная разница на фоне качественного подобия между спектрами ФПС элементарного бора и соединений MB_6 и MB_{12} позволяет предположить, что между материалами двух типов (на основе бора и на основе углерода) существует принципиальное сходство в типе связи и характере межатомного взаимодействия. Разница между ними основывается на отмеченном во введении различии в числе эффективных ковалентных связей, в результате чего возникают как топологическая обособленность, так и относительное ужесточение углерод-углеродных связей, проявляющееся в более высокой (на несколько десятков мэВ) граничной энергии спектра ФПС. Возможно, что наблюдаемое различие фононных спектров бора и углерода, обусловленное характером межатомных связей, оказывается важным и для обеспечения условий формирования углеродом двух- и трёхмерных кластерных структур — бор легко формирует аналогичные структуры лишь при соединении с металлами. Недавно появилась работа, представляющая первые экспериментальные указания на возможность формирования бором структуры типа "бакиболл" (см. вставку на рис. 7) — чисто борного фуллереноподобного структурного элемента с формулой B_{40} и очень низкой энергией связи.

В первых же нейтронных экспериментах, выполненных на монокристаллах MB_6 (LaB_6 [44], SmB_6 [14–16]), была получена достаточно необычная картина фононной дисперсии в области сравнительно низких энергий (менее 15 мэВ). Оказалось, что для всех трёх направлений высокой симметрии на дисперсионных кривых наблюдаются обширные практически плоские участки, начинающиеся примерно от $q/q_{\max} \sim 0,25$ и простирающиеся до границы зоны Бриллюэна (рис. 9). Зона оптических фононов отделена от акустических ветвей энергетической щелью величиной порядка 5 мэВ. Наличие плоских участков на дисперсионных ветвях может быть качественно объяснено сильной иерархией межионных взаимодействий и, прежде всего, весьма слабой связью как между РЗ-ионами, так и между РЗ-ионами и борными кластерами. Следует отметить, что в ряде случаев для боридов можно наблюдать перекрытие области акустических фононов, особенно плоских участков с областью энергии возбуждений f-электронного спектра.

Аналогичная картина низкоэнергетической части фононного спектра позднее была установлена в исследованиях LuB_{12} , YbB_{12} [17–19, 45] и других MB_{12} -монокристаллов. В связи с этим можно отметить, что оценки позволяют соотнести объём "поры" — свободного пространства в додекаэдре B_{24} (для системы MB_{12}) — с объёмом локализованного в этом пространстве редкоземельного иона. Отношение оказывается порядка 2/1, что обеспечивает достаточно большую степень свободы

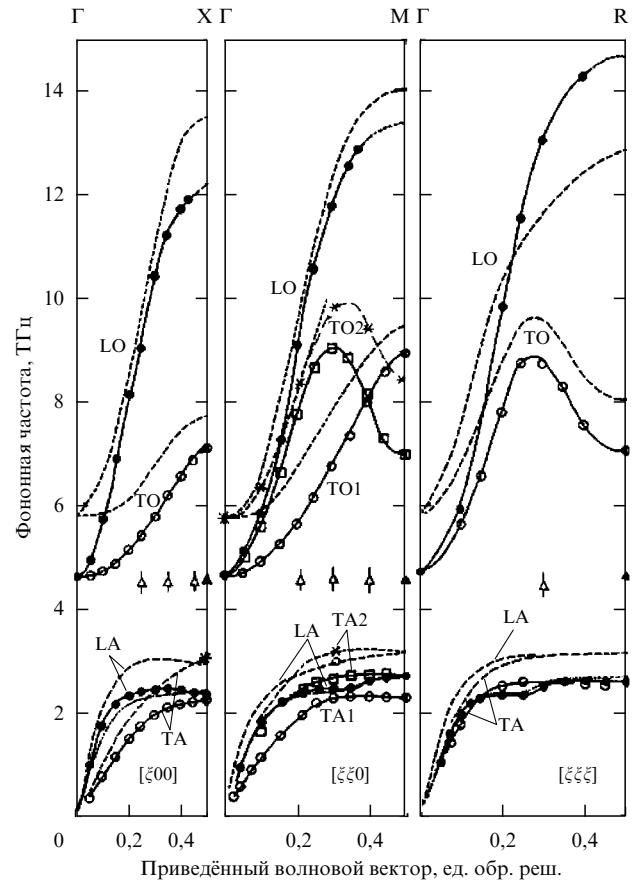


Рис. 9. Дисперсионные кривые фононов при комнатной температуре, измеренные на дважды изотопном монокристалле SmB_6 с использованием трёхосных нейтронных спектрометров (ATOC Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" и IN8 Института Лауэ–Ланжевена) [14]. Светлые кружки и квадраты обозначают поперечные акустические (TA1, TA2) и оптические (TO1, TO2) моды с поляризацией в плоскости (100)–(011) и перпендикулярной ей плоскости соответственно. Тёмные кружки соответствуют продольным акустическим (LA) и оптическим (LO) модам. Треугольники обозначают бездисперсионную неполяризованный моду в области между акустическими и оптическими частотами (см. раздел 4). Штриховыми кривыми и звёздочками показаны обобщённые данные измерений дисперсионных кривых для различных монокристаллов La^{11}B_6 (первые данные из [11, 14] и других последующих экспериментов). Величина приведённого волнового вектора дана в единицах обратной решётки.

движения РЗ-иону. Феноменологические расчёты по модели силовых констант (пакет программ Unisoft [46]) позволяют получить достаточно хорошее описание (рис. 10) всей доступной информации по дисперсии при энергиях до величины² порядка 50 мэВ [17, 18, 44], используя девять координационных сфер. Из модельных расчётов следует сильная иерархия взаимодействий: $\text{RE}-\text{RE} \ll \text{RE}-\text{B} \ll \text{B}-\text{B}$ — с разницей на каждой "ступени" до порядка величины. На основе этой модели и соответствующих феноменологических параметров может быть рассчитана обобщённая плотность состояний, которую можно сравнить с результатами, полученными из измерений на порошковых образцах. Оказалось, что феноменологическая модель позволяет

² Величина этой энергии ограничена типичной областью работы TAS на реакторе с тепловыми нейтронами.

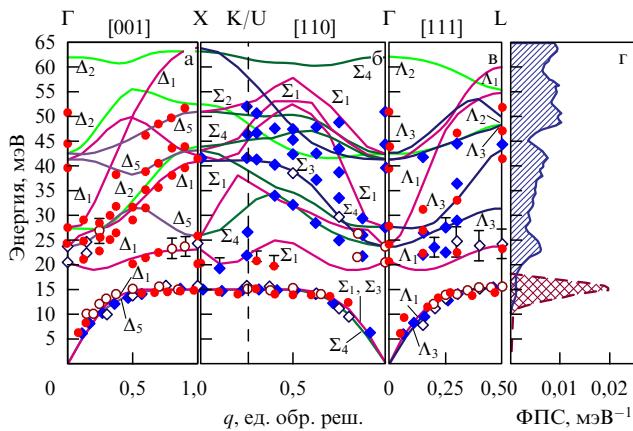


Рис. 10. (а–в) Фононные дисперсионные кривые для YbB₁₂ (светлые символы) и LuB₁₂ (тёмные символы) [45]. Кружки — продольные ветви, ромбы — поперечные. Результаты модельных расчётов по Unisoft (см. текст) представлены сплошными кривыми [18]. Симметрия фононных мод помечена индексами по системе, предложенной Буккаэртом–Смолуховским–Вигнером; q — приведённый волновой вектор. (г) Расчёчная ФПС для YbB₁₂. Область с косой штриховкой соответствует борной парциальной ФПС, штриховкой в клетку показана парциальная ФПС для иттербия.

достичь достаточно хорошего согласия с результатами эксперимента для области энергий менее 40 мэВ (акустика и нижняя оптика). Однако для расчёта колебаний с большими энергиями (преимущественно это борные моды) не наблюдается даже качественного согласия, и успешным результатом для расчётов в области высоких энергий следует признать лишь согласие расчётного и экспериментального значений граничной энергии спектра (рис. 11).

Фононные спектры MB₁₂ ($M = \text{Lu, Yb}$ и Zr) [23] были использованы для анализа результатов расчётов на основе первопринципного (*ab initio*) подхода, в соответствии с теорией функционала плотности (Density Functional Theory) и приближением локальной плотности (Local Density Approximation) — DFT–LDA. Оказалось, что в области борных частот (см. рис. 11) такой расчёт даёт реальное количественное согласие с экспериментом, в отличие от феноменологической модели [22,

45]. Однако при энергиях ниже 30 мэВ возникают проблемы. В частности, расчёт разумно воспроизводит первый пик в плотности состояний, но не даёт положения второго по энергии пика, в области энергии 25 мэВ. Эта область энергий в расчётах анализируется более детально при рассмотрении монокристаллических данных на уровне фононных дисперсионных кривых (см. раздел 4). Здесь лишь отметим, что для описания фононной дисперсии, по крайней мере в области низких частот, можно подобрать достаточно адекватную модель на основе феноменологического подхода в рамках приближения Борна–Кармана для модели силовых констант, реализованного, в частности, в коде Unisoft. С другой стороны, в подходе *ab initio* DFT–LDA на основе псевдопотенциального приближения описание роли f- или d-электронов недостаточно корректно.

4. Электрон-фононное взаимодействие

Для насыщенных боридов на основе RE-ионов, представляющих собой трёхмерную решётку из борных кластеров с инкорпорированными в неё положительно заряженными металлическими ионами, интересно рассмотреть следующие аспекты электрон-фононного взаимодействия:

- 1) вклад f-электронов в формирование связей в системе на основе нанокластеров;
- 2) эффекты сильных электронных корреляций в контексте f–c-гибридизации:
 - а) эффекты в динамике решётки, обусловленные зарядовыми флуктуациями, связанными с явлением однородной смешанной валентности (промежуточной валентности) для РЗ-ионов;
 - б) возможные проявления взаимодействия между f-электронными возбуждениями (определяющими спектр магнитных возбуждений и, соответственно, динамическую магнитную восприимчивость) и колебаниями решётки, которые могут, в частности, влиять на формирование основного состояния исследуемых систем.

Как показывают результаты систематических исследований фононных дисперсионных кривых, наличие f-электронов на внутренней оболочке редкоземельного иона, очевидно, оказывает существенное влияние на

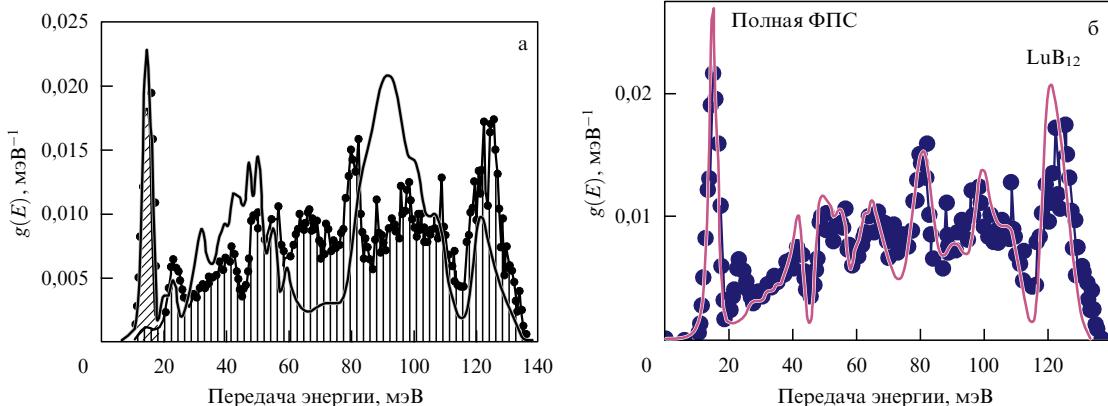


Рис. 11. Экспериментально определённая ФПС для REB₁₂ (кружки). (а) Борная парциальная ФПС (заштрихованная плоскость); косой штриховкой показана иттербьевая парциальная ФПС, сплошные кривые соответствуют расчёту по Unisoft (см. текст) для ФПС, свёрнутой с функцией разрешения времязадержки спектрометра. (б) Те же экспериментальные результаты для LuB₁₂ в сопоставлении с первопринципными DFT–LDA-расчётами [23] (сплошная кривая).

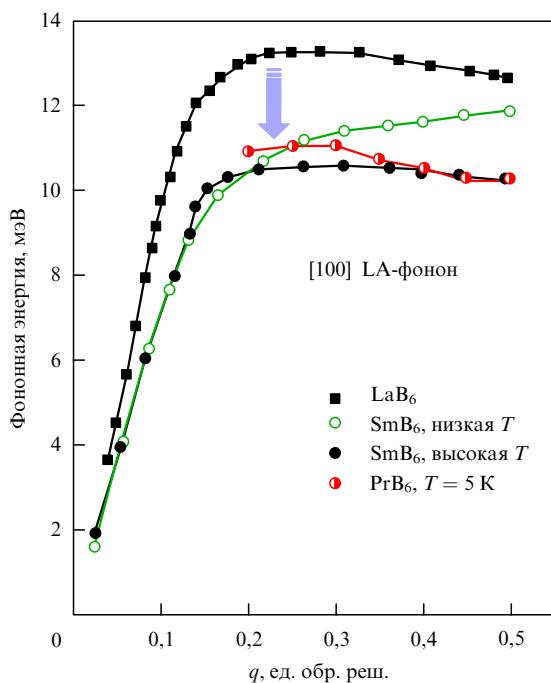


Рис. 12. Кривые дисперсии продольных акустических фононов по результатам исследований соединений REB_6 . Никаких значимых температурных эффектов не было обнаружено ни для LaB_6 (температура от 2 до 300 К), ни для PrB_6 (температура от 2 до 50 К) в пределах экспериментальной погрешности (соответствующей размеру символов на рисунке) определения энергии. (Данные для SmB_6 взяты из [14–16].)

энергию плоского участка акустической фононной ветви в боридах. Из экспериментальных данных, полученных в ходе измерений монокристаллических образцов гексаборидов — LaB_6 , PrB_6 и SmB_6 (рис. 12) на TAS, следует, что наблюдается совпадение энергий плоских участков для PrB_6 и SmB_6 на уровне примерно 10,5 мэВ в пределах экспериментальной точности³ (лучшей чем 0,1 мэВ). При этом для LaB_6 такая же дисперсионная кривая имеет соответствующую энергию около 13 мэВ.

Обнаруженная перенормировка фононной частоты (показана стрелкой на рис. 12) не может быть результатом различия атомных масс РЗ-ионов, так как этот фактор в несколько раз больше у пары La-Sm , чем у пары La-Pr , у которой он остаётся на уровне 1 %, т.е. в пределах погрешности. Этот эффект также не может быть просто результатом изменения числа f-электронов на атомной оболочке или изменения параметров кристаллической решётки. Дело в том, что существенное различие между лантановым соединением и двумя другими состоит в характере зоны проводимости: для LaB_6 имеется вклад только от 5d-электронов, в то время как для Pr- и Sm-систем появляется существенная примесь f-электронов.

Вполне возможно, что непосредственной причиной наблюданного эффекта служит гибридизация при-

рода формирования этого большого плоского участка на дисперсионной кривой, когда размер щели между модами одного симметрийного типа (одна — акустическая, а другая — из ряда низколежащих оптических) определяется масштабом межионных взаимодействий между подрешётками RE- и B-ионов, существенно зависящих от энергетической структуры и характера электронных зон. В этой ситуации атомные массы являются не только не единственным, но и не основным фактором, определяющим энергию колебаний соответствующей моды, несмотря на внешнее сходство этой моды с бездисперсионным осциллятором типа эйнштейновского. В связи с этим также следует отметить, что для группы REB_{12} пара $\text{LuB}_{12}-\text{YbB}_{12}$ не демонстрирует никаких указаний на подобные эффекты в акустических модах, несмотря на их качественно сходную структуру (ср. с результатами, представленными на рис. 10).

В разделах 4.1, 4.2 рассмотрим более детально проявления электрон-фононного взаимодействия в системах REB_6 и MB_{12} , обусловленные эффектами сильных электронных корреляций. Иными словами, рассмотрим, как взаимодействие между локализованными и зонными электронами, в частности валентная (или f-электронная) нестабильность, и формирование состояния типа кондоизолятора проявляются в динамике решётки.

4.1. REB_6

Система SmB_6 — фактически первое соединение с аномалиями решёточных и электронных свойств, которые были отнесены на счёт f-электронной нестабильности [3], — стала началом формирования целого класса редкоземельных систем, получивших название валентно-нестабильных или промежуточно-валентных (ПВ) (Intermediate Valence — IV) [47]. Яркими представителями этого класса систем являются металлический церий ($\alpha-\gamma$ -переход) и соединение SmS (фазовый переход между "золотой" и "чёрной" фазами). Для этих систем давление в пределах до 1 ГПа приводит к переходу первого рода в состояние с промежуточной валентностью, сопровождающемуся "решёточным коллапсом", который проявляется в уменьшении объёма элементарной кристаллической ячейки более чем на 10 %. Решёточный коллапс связывается с изменением заселённости f-оболочки. Недавно подобный фазовый переход был обнаружен на фазовой диаграмме 5f-электронного материала: рекордно высокая величина коллапса — 25 % — была зафиксирована для металлического плутония (переход $\delta-\alpha$ Ru) под воздействием внешнего давления величиной всего лишь 0,2 ГПа [48].

Существенной особенностью ПВ-систем является наличие межконфигурационных или зарядовых флуктуаций с характерными временами $10^{-12} - 10^{-14}$ с, которые по порядку величины соответствуют характерным частотам фононов в твёрдом теле. Ясно, что этот "резонанс" создаёт условия, позволяющие ожидать аномалий в динамике решётки вследствие электрон-фононного взаимодействия. Такие колебания могут появиться прежде всего в продольных фононных модах, так как продольные колебания наиболее чувствительны к модуляции межатомных расстояний или кулоновского потенциала. В 1980-е–1990-е годы для поиска и изучения этих эффектов было реализовано несколько экспериментов, в частности по исследованию динамики решётки монокристаллов классических ПВ-систем Sm(Y)S , SmS [49, 50] и

³ Дисперсионные кривые продольных акустических фононов для PrB_6 подобны измеренным в SmB_6 для всех направлений высокой симметрии, за одним важным исключением (подробно обсуждается ниже): отсутствие в PrB_6 "провалов" на дисперсионных кривых в области $q/q_{\max} \sim 0,3$, характерных для SmB_6 вдоль направлений [110] и [111] (см. рис. 9).

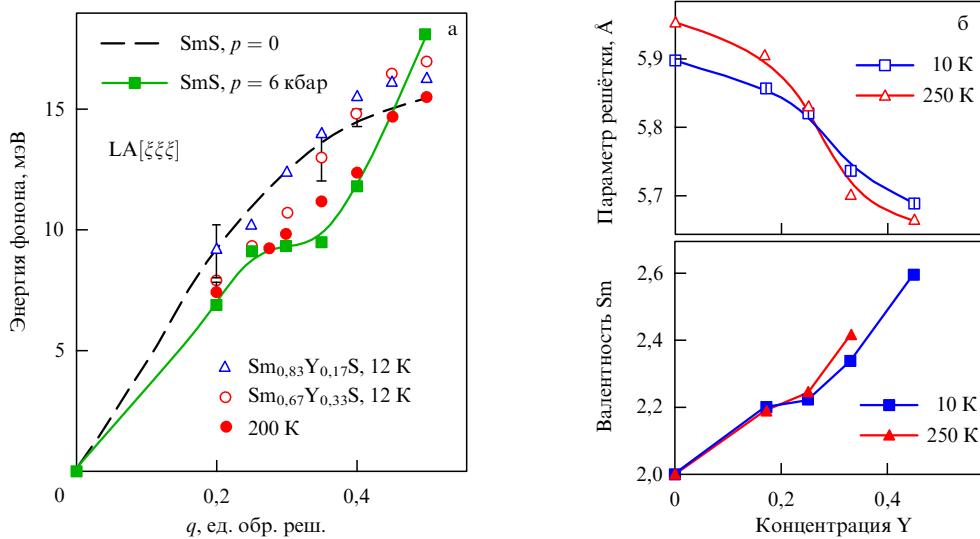


Рис. 13. (а) Дисперсионные кривые для продольного акустического фонона в направлении [111], измеренные в SmS при давлении $p = 0$ и $p = 0,6 \text{ ГПа}$ [50], а также в $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ [51] при $p = 0$. (б) Зависимости валентности Sm, определённой по L3-краю рентгеновского поглощения, и параметра кристаллической решётки, определённого рентгенодифракционным методом, от концентрации x иттрия при температурах 10 и 250 К.

SmB_6 [14, 15] на трёхосных спектрометрах. Существенным фактором успешного проведения этих экспериментов было использование изотопно-обогащённых материалов (^{154}Sm , ^{11}B).

Измерения системы SmS были выполнены в Брукхейвенской национальной лаборатории на реакторе HFIR (High Flux Isotope Reactor) [50] в начале 1980-х годов. Эксперименты на TAS выполнялись с монокристаллом, в котором атомы Sm были частично замещены атомами Y, что обеспечило эффект "химического давления" (за счёт различия атомных радиусов Sm и Y) для перевода SmS в ПВ-состояние посредством охлаждения без приложения внешнего давления (для чистого SmS требуется давление порядка 0,6 ГПа), т.е. возможность работы с достаточно большим образцом.

Позднее один из успешных экспериментов был про- ведён в условиях соответствующего внешнего давления (при комнатной температуре) с монокристаллом SmS, в котором удалось наблюдать дисперсию акустической продольной моды вдоль направления [111] в ПВ-состоянии. Аналогичный эффект наблюдался в "химически сжатом" $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ [49, 51], находящемся в ПВ-состоянии (рис. 13), которое было зафиксировано по данным рентгеновской спектроскопии L3-края поглощения и независимо по значениям параметра кристаллической решётки как функция концентрации x . На рисунке чётко прослеживается изменение валентного состояния под влиянием давления или температуры при заданной концентрации x , при этом появляется "провал" на дисперсионной фононной кривой.

Необходимо отметить, что для промежуточно-валентного Sm(Y)S в щели между областями оптики и акустики была экспериментально зафиксирована дополнительная (по отношению к "нормальным" фононам, ожидаемым в рамках структуры сульфида типа NaCl) бездисперсионная колебательная мода [49], аналогичная обнаруженной для SmB_6 в экспериментах [14] (см. рис. 9). Однако по результатам исследования чистого SmS под высоким давлением [50] не было получено указаний на наличие этой моды, что, скорее всего, обусловлено более

тяжёлыми экспериментальными условиями этой работы. Бездисперсионная мода в Sm(Y)S первоначально [49] связывалась с так называемыми локальными колебаниями лёгкой примеси, причиной которых предполагалось замещение части атомов Sm атомами Y (атомная масса Y примерно вдвое меньше, чем у Sm). Однако позднее данное предположение вступило в противоречие с результатами как исследований температурного поведения этой моды, так и изучения спектров колебаний в системах типа Sm(M)S с различными ионами замещения в подрешётке Sm в рамках ПВ-состояния. В итоге дополнительная "щелевая" мода была идентифицирована [52, 53] как специфическое проявление (см. ниже) ПВ-состояния Sm в указанных системах.

Нейтронные исследования монокристалла SmB_6 были выполнены в конце 1980-х – начале 1990-х годов на трёхосных спектрометрах на реакторе ИР-8 в Национальном исследовательском центре (НИЦ) "Курчатовский институт", а затем более детально в ILL [14, 15, 53]. Соединение SmB_6 , в отличие от SmS и чистого Ce, существует в ПВ-состоянии (валентность $\approx 2,55$) при нормальных условиях, причём практически отсутствует температурная зависимость валентности. В первых же экспериментах с монокристаллом SmB_6 при комнатной температуре был обнаружен ряд аномалий в "обычных" фононных ветвях (см. рис. 9): общее смягчение акустических и нижней оптической фононных ветвей возбуждений, а также провалы на продольных акустических ветвях вдоль направлений [110] и [111], наблюдаемые при промежуточных значениях волнового вектора (примерно при $q/q_{\max} = 0,3$). Подобных аномалий не наблюдалось в структурном аналоге LaB_6 .

Детальный микроскопический анализ природы и свойств особенностей динамики решётки SmB_6 был предложен К.А. Кикоиным и А.С. Мищенко [54] как развитие их предшествующего теоретического исследования динамики решётки SmS [55, 56], основанного на экситонном представлении для промежуточно-валентного состояния иона Sm, предложенным ранее Стивенсом (Stevens) [57]. Исходная идея модели состоит в

представлении о формировании квантово-механически смешанной волновой функции для состояния \tilde{f}_m на каждом ионе самария с f-электронной нестабильностью:

$$\tilde{f}_m = \{f_{J=5/2}^5 f_{J=-5/2}^*\}_m = f_m^6 + f_m^5 B_m^{(f)}. \quad (6)$$

Таким образом, для каждого иона Sm \tilde{f}_m представляет собой суперпозицию двух состояний, f^6 и $f^5 B^{(f)}$, как показано в уравнении (6), где эти состояния соответствуют двум возможностям для локализации слабосвязанного шестого f*-электрона (рис. 14). Этот электрон может либо находиться на f-оболочке (что соответствует просто конфигурации f^6 для Sm^{2+} и может быть представлено как локализация шестого электрона в первой из двух потенциальных ям электронного потенциала U_f на рис. 14), либо с некоторой вероятностью "переместиться" на орбиталь вблизи ближайших соседей, удерживаясь на этом расстоянии благодаря кулоновскому притяжению к оставшейся на f-оболочке дырке. Другими словами, в этом случае слабосвязанный электрон образует обозначаемое как $f^5 B^{(f)}$ экситоноподобное состояние с промежуточным радиусом, соответствующее второй яме.

Симметрия новой комбинированной волновой функции, описывающей промежуточно-валентное состояние, соответствует симметрии f^6 -мультиплета благодаря комбинации квантовых чисел двух взаимодействующих состояний в фигурных скобках уравнения (6). Эта особенность лежит в основе базовых свойств спектра возбуждений из этого нового основного состояния f-оболочки, сформировавшегося как синглет 1F_0 .

Достаточно очевидно, что спектр волновой функции, представленной (6), может содержать два различных набора возбужденных состояний [58], как схематически показано на рис. 14. Первый набор (спин-реориентационного типа) соответствует различным взаимным ориентациям спинового и орбитального моментов, образующих полный момент $J = L + S$ комбинированной волновой функции. При этом сохраняется неизменным распределение зарядовой плотности, т.е. соответствующие переходы не связаны с изменением вероятности найти шестой f-электрон в том или ином состоянии правой части урав-

нения (6), ассоциированном с ямами потенциала иона Sm. Это и есть так называемые магнитные возбуждения, появляющиеся в виде магнитодипольных ($\Delta J = \pm 1$) переходов, подобных межмультиплетным (спин-орбитальным) возбуждениям, наблюдавшимся в неупругом магнитном рассеянии нейтронов. Эти возбуждения наблюдались в SmB_6 [57, 59], так же как и в $\text{Sm}(\text{Y})\text{S}$ [51, 60, 61], в экспериментах на TAS и TOFS. Детальное обсуждение этих результатов, которое выходит за рамки настоящего обзора, тесно связано с представлениями о "резонансной моде" и особенностях её формирования в промежуточно-валентных полупроводниках [62].

Другой вид возбуждений (с переносом заряда), представленный на рис. 14, связан с состояниями, отличающимися от основного состояния вероятностью найти f*-электрон в одном из двух частичных состояний уравнения (6), иными словами, второй тип возбуждений связывает состояния с различным характером распределения электронной плотности. Именно этот тип возбуждений и может быть соотнесён с "валентными" ("зарядовыми") флюктуациями, однако в данном случае прямое взаимодействие с нейтроном исключено из-за его электронейтральности. Тем не менее именно этот тип возбуждений может повлиять на динамику кристаллической решётки, особенно в случае, когда характерные частоты совпадают.

Опираясь на количественный анализ [54] экситоноподобной модели ПВ-состояния, можно установить, что наличие достаточно "мягких" возбуждений в электронной системе, сопровождающихся перераспределением электронной плотности, должно влиять на динамику кристаллической решётки по двум разным каналам.

Во-первых, это перенормировка частот "нормальных" фононов (т.е. фононов, типичных для конкретной структуры и состава системы). Фактически, принимая во внимание "дыхательную" или "полносимметричную" моды искажения зарядовой плотности для экситона с конечным радиусом, сформированного слабосвязанным f-электроном, можно воспроизвести провалы или изгибы на дисперсионных кривых продольных (LA) фононов для обоих направлений, [110] и [111] (см. рис. 9, 15). Возбуждения с искажением электронной плотности дипольного

Однородное основное ПВ-состояние в "экситонной" модели

Слабосвязанный электрон

$$\text{Sm: } |f^6, {}^7F_0\rangle \xrightarrow{\text{Переход в ПВ-состояние}} |f_{J=0}^6\rangle + |f_{J=5/2}^5 f_{J=-5/2}^*\rangle = |\tilde{f}^6, {}^1F_0\rangle$$

$$U_f \uparrow \alpha |f^6\rangle_{J=0} + (1-\alpha)|f^5 B^{(f)}\rangle_{J=0} = \Psi_{J'=0}^g$$

с двумя типами возбуждений из синглетного основного состояния:

с переносом заряда

Фононные аномалии:
резонансное
электрон-фононное
взаимодействие

с переориентацией спина

"резонансная" магнитная
мода

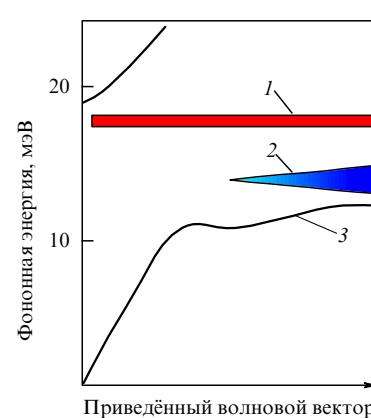


Рис. 15. Схематическое представление "дополнительных" фононных мод (см. текст), наблюдавшихся в монокристалле SmB_6 методом неупругого рассеяния нейтронов: 1 — неадиабатическая "локальная" мода ($\omega_e < \omega_{ph}$), 2 — неадиабатическая "когерентная" ($\omega_e > \omega_{ph}$) мода, 3 — деформация акустической продольной моды, обусловленная флюктуациями заряда.

Рис. 14. Представление комбинированной волновой функции Sm в промежуточно-валентном состоянии в соответствии с моделью экситона с промежуточным радиусом, развитой в [54].

типа также играют некоторую роль в перенормировке фононного спектра, прежде всего, по-видимому, приводя к общему смягчению частот фононов.

Во-вторых, это рождение дополнительных вибронных ("экстравибронных") состояний, не предусмотренных симметрийной номенклатурой решёточных мод. Этот эффект является прямым следствием так называемого *резонансного нарушения адиабатического приближения*. Обычно при анализе динамики кристаллической решётки адиабатическое приближение считается справедливым и применимым по умолчанию. Но в случае Sm-систем с присущим им состоянием промежуточной валентности адиабатическое приближение нарушается из-за наличия в электронном спектре низкочастотных мод ($E_{\text{ex}} \approx 10-20$ мэВ) из номенклатуры возбуждений волновой функции (6), обусловленных возбуждениями с переносом заряда. Это соответствует случаю $\hbar\omega_{\text{max}} \geq E_{\text{ex}}$, где ω_{max} — граничная частота спектра фононов. Для таких электронных мод кристаллическая решётка более не представляет собой стационарную систему, следствием чего является формирование смешанных вибронных состояний, обусловленных динамическим эффектом Яна–Теллера, т.е. трансформацией колебательного потенциала из-за наличия гибридизованных электронных состояний. В результате появляются "дополнительные" моды (см. рис. 15), свойства которых определяются характером распределения электронного заряда для этого возбуждения в спектре новой волновой функции (6) и особенностями межионного взаимодействия. Детали анализа конкретных случаев для SmS и SmB₆ приведены в оригинальной работе [54].

Локальные валентные флуктуации формально могут быть представлены в виде некоторого дефекта силовых констант в подсистеме атомных колебаний. Если различие между распределениями электронной плотности для основного и возбуждённого состояний виброна, обусловленного смешиванием электронных и колебательных степеней свободы, велико, то дефект оказывается локализованным. Такая локализация "дефекта" силовых констант в свою очередь приводит к формированию бездисперсионной и неполяризованной моды локального или квазилокального типа. В противном случае, т.е. когда указанное различие мало, степень локализации "дефекта" низка и формируется когерентное возбуждение, способное распространяться в кристалле, почти как "обычный" фонон.

Вышеприведённое рассмотрение находится в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, представленными на рис. 15. Колебания этих двух типов, появившиеся в результате взаимодействия мягкой деформационной моды и низкочастотных колебаний решётки⁴, мы как раз и наблюдаем, согласно [54], в SmB₆ в виде бездисперсионной моды и сателлита для одного из акустических фононов. Сателлитная мода существует лишь при достаточно низких температурах — по-видимому, возрастание температуры изменяет параметры электронного экранирования взаимодей-

ствия и уменьшает различие между энергиями двух слабодеформированных состояний.

Физически аналогичная картина имеет место и для SmS. В этом случае бездисперсионная мода также экспериментально наблюдалась [49], однако не было обнаружено указаний на существование когерентного виброна, что, возможно, явилось следствием сильного демпфирования и, соответственно, заметного уширения продольных фононов.

Вышеприведённую ситуацию можно описать и на несколько ином языке.

Основной особенностью ПВ-состояния является наличие очень мягкого полно-симметричного (Γ_1) электронного возбуждения. Вследствие этого свойства электронной подсистемы имеет место нарушение (резонансное) адиабатического приближения (т.е. ситуации, когда $\omega_{\text{el}} \gg \omega_{\text{ph}}$), традиционно справедливого при рассмотрении динамики кристаллической решётки. Это нарушение приводит, прежде всего, к появлению дополнительных колебательных мод из-за увеличения "эффективной" размерности степеней свободы системы. Конкретные характеристики дополнительных мод определяются соотношением между ω_{el} и ω_{ph} для конкретных фононных мод с энергиями, близкими к ω_{el} (рис. 15).

В случае $\omega_{\text{el}} < \omega_{\text{ph}}$ (что может быть случаем оптического фона) формируется некоторый статический дефект силовых констант (частота фонана выше частоты электронного возбуждения и всё (поляризация и анизотропия) усредняется). Следовательно, для соответствующей дополнительной вибронной моды нет ни дисперсии, ни поляризации. Электронное возбуждение при ω_{el} — это возбуждение с переносом заряда, но без изменения симметрии, в нашем случае экситона с промежуточным радиусом в SmB₆. В условиях сильной иерархии взаимодействий, специфичной для SmB₆, энергетическое положение дополнительной локальной моды, соответствующей этому дефекту, привязано к энергии оптического фона (при $q \approx 0$), ближайшего по энергии к ω_{el} (т.е. к энергии нижнего оптического фона). Эта локальная мода (см. рис. 9), естественно, не имеет поляризации и исчезает с понижением температуры, когда заселённость возбуждённого экситонного состояния существенно уменьшается.

Другая форма проявления неадиабатичности связана со случаем $\omega_{\text{el}} \geq \omega_{\text{ph}}$, что соответствует взаимодействию с акустическим фононом. Важно, что при таком соотношении частот электронное возбуждение и фонон могут быть сфазированы (формируется смешанное, аналогичное возникающему при динамическом эффекте Яна–Теллера, состояние, обусловленное наличием полносимметричной моды электронного возбуждения). Можно представить, что новый фонон возникает как результат перехода между двумя электронными состояниями, т.е. как некий динамический "когерентный дефект". С повышением температуры потенциалы этих состояний симметризуются и энергия соответствующего фонана стремится к нулю. Интенсивность такого возбуждения максимальна при таком волновом векторе, для которого частоты ω_{el} и ω_{ph} наиболее близки между собой, т.е. вблизи границы зоны Бриллюэна (отметим также, что в Γ -точке, например, степень неадиабатичности ($\omega_{\text{ph}}/\omega_{\text{el}}$) близка к нулю).

Подводя итог обсуждения специфических проявлений электрон-фононного взаимодействия в промежуточно-

⁴ В работе [54] показано, что применительно к иерархии силовых констант, специфичной для SmB₆, введение полносимметричного искажения зарядовой плотности приводит к решёточному силовому дефекту дипольной симметрии, который взаимодействует с акустическими и оптическими фононными модами в области определённых значений приведённых волновых векторов q в зоне Бриллюэна.

валентных системах на основе Sm, можно сформулировать следующие общие соображения.

Оба вышерассмотренных случая ($\omega_{\text{el}} < \omega_{\text{ph}}$, $\omega_{\text{el}} > \omega_{\text{ph}}$) могут быть представлены как предельные, с точки зрения существования экситон-полярона (поляризации, наведённой экситоном вблизи места его локализации в кристалле), которое выражается в деформации потенциального рельефа атомных колебаний "кластера", образованного атомами, локализованными в кристаллической решётке вблизи экситона. Формирование дополнительных вибрационных мод ("локальной" и "когерентной") происходит вследствие взаимодействия электронного возбуждения этого экситонного состояния (сопровождающегося деформацией электронной плотности) с оптической и акустической (продольными) фононными модами.

Сам по себе экситон с конечным радиусом приводит к перенормировке "нормальных" адиабатических фононов в спектре [14, 54–57]. Конечный размер экситона определяет его формфактор в импульсном пространстве. Формфактор оказывает влияние на степень перенормировки фононов. Максимум формфактора экситона соответствует некому промежуточному значению приведённого волнового вектора, что и определяет область наиболее сильного эффекта перенормировки приблизительно на половине расстояния от центра до границы зоны Бриллюэна. Это оказывается именно той областью, в которой экспериментально наблюдались провалы на продольных акустических (LA) фононных дисперсионных кривых.

Для полноты картины необходимо обсудить также обнаруженные в SmB₆ температурные эффекты, которые являются достаточно сильными (до 15 % по энергии вблизи границы зоны) для направлений [100] и [111] (см. рис. 12, а также рис. 1 в [16]) и практически полностью отсутствуют в LaB₆ и PrB₆.

Одной из возможных причин проявления достаточно сильных температурных эффектов именно в SmB₆ может служить сильная перенормировка q -зависимости (включая специфическую анизотропию между направлениями [100] и [111]) и энергетической структуры f-электронного спектра, которая имеет место вблизи границы первой зоны Бриллюэна в этих направлениях в области температур 50–100 К по результатам исследования магнитного неупругого рассеяния нейтронов [59]. Сильное влияние электронной подсистемы на акустические фононы с волновыми векторами в области второй половины зоны непосредственно подтверждается и недавними исследованиями вклада РЗ-ионов в акустическую колебательную моду, выполненными на DyB₆ [63] и GdB₆ [64] методом неупругого рассеяния рентгеновских лучей. Экспериментально зафиксированы сильная перенормировка, обусловленная замещением одного РЗ-иона другим, превышающая более чем в четыре раза относительную разницу масс Gd и Dy, и температурная перенормировка в области температур магнитного фазового перехода. Фактически энергия области плоского участка дисперсионной кривой при комнатной температуре для DyB₆ составляет 7 мэВ, тогда как для GdB₆ — 8 мэВ, для SmB₆ и PrB₆ — 11 мэВ (см. рис. 9 и 12), а для LaB₆ — 13 мэВ.

Очевидно, что столь сильные эффекты нуждаются в теоретическом анализе, однако хорошо известный подход к описанию перенормировки энергии фононов вблизи температуры фазового перехода [65], по-видимому, не может быть непосредственно применён в данном случае.

Тем не менее развитая в данном подходе техника может послужить одним из возможных инструментов анализа.

В заключение отметим, что электрон-фононное взаимодействие в рассматриваемом классе систем, безусловно, весьма сильно в области энергий акустических фононов.

4.2. REB₁₂

В целом динамика решётки систем REB₁₂ весьма сходна с динамикой решётки систем REB₆. При этом, конечно, существуют различия в числе фононных мод, значениях граничной энергии фононного спектра, энергии плоского участка акустических ветвей, определяющей положение первого пика в ФПС (она примерно в 1,5 раза выше в REB₁₂ (ср. рис. 5 и 6)). Системы типа REB₁₂ существуют в стабильной форме лишь для ограниченного числа тяжёлых редкоземельных ионов, при этом отсутствуют признаки существенной f-электронной нестабильности. Тем не менее соединения типа MB₁₂ существуют в случае, когда M — переходный элемент (d-элемент), в частности Zr или Y. Поэтому имеется возможность изучать влияние на низкоэнергетическую часть спектра колебаний, обусловленное замещением M d-элементом.

Нами были исследованы некоторые фононные моды для монокристалла ZrB₁₂ [22, 23]. Это вещество, в частности, интересно тем, что оно имеет наибольшую по величине (после MgB₂) температуру сверхпроводящего перехода ($T_c \approx 6$ К) среди насыщенных боридов.

Ранее предполагалось [66], что сверхпроводимость в YB₆ и ZrB₁₂ непосредственно обусловлена колебаниями борных комплексов. С другой стороны, весьма незначительный изотоп-эффект в T_c , производимый замещением в борной подрешётке, по сравнению с изотоп-эффектом по Zr в ZrB₁₂, позволяет предположить, что колебательные моды, связанные с движениями Zr, играют ключевую роль в электрон-фононном взаимодействии, ответственном за сверхпроводимость [67, 68] этой системы.

Были выполнены расчёты *ab initio* и экспериментальные исследования динамики решётки на монокристалле ZrB₁₂. На основе экспериментальных данных также были проведены расчёты в рамках феноменологической модели силовых констант (код Unisoft [46]).

Расчёты *ab initio* показали, что, так же как и в редкоземельных додекаборидах, фононный спектр ZrB₁₂ главным образом определяется колебаниями борной подрешётки и его граница доходит до энергии порядка 140 мэВ (рис. 16). Хотя расчёты *ab initio* и не продемонстрировали количественного согласия с дисперсией акустических фононов, они позволили получить важную информацию о динамике решётки в MB₁₂ в целом. Феноменологическая модель в свою очередь позволила получить гораздо более адекватное описание акустических мод (ср. рис. 17 (расчёты *ab initio*) и рис. 18 (феноменология)).

Низкоэнергетическая область имеет характерную структуру спектра с протяжённой областью слабодисперсионных акустических мод и щелью между акустической и оптической областями. Как отмечалось, такая форма спектра отражает наличие сильной иерархии силовых межатомных взаимодействий. Так же как и ионы RE в REB₆ и REB₁₂, ионы Zr, являясь слабо связанными с жёсткой кластерной решёткой боров, участвуют главным образом в колебаниях типа квазилокальной моды. Энергия этой моды колебаний Zr оказалась равной

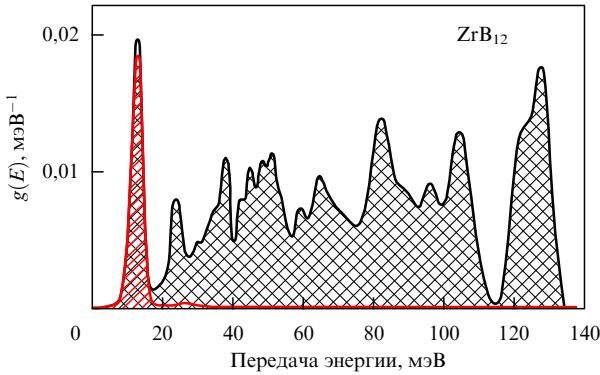


Рис. 16. (В цвете онлайн.) Рассчитанный в [23] спектр ФПС для ZrB_{12} после учёта модельной функции разрешения спектрометра, такой же, как и на рис. 11. Приведена полная плотность состояний, штриховкой красного цвета показана парциальная ФПС для циркония.

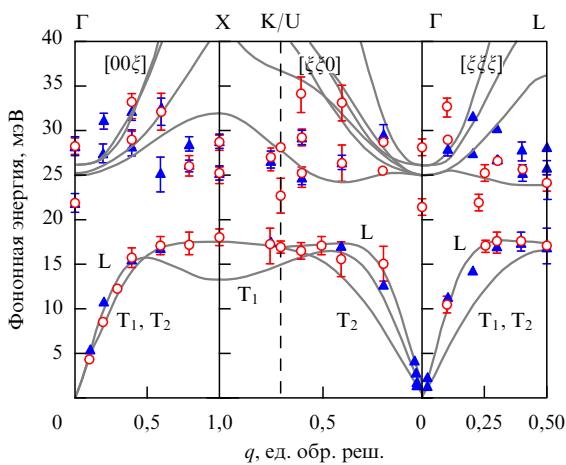


Рис. 17. Дисперсионные кривые фононных мод в ZrB_{12} , измеренные вдоль основных направлений симметрии ZrB_{12} . Кривыми показаны результаты расчётов *ab initio*, L, T_1 , T_2 — продольная и две поперечные акустические моды, T_1 отвечает моде с поляризацией в экспериментальной плоскости рассеяния нейтронов, а T_2 — моде с перпендикулярной поляризацией. Кружки соответствуют продольной (L) конфигурации измерений, а треугольники — поперечной (T_1).

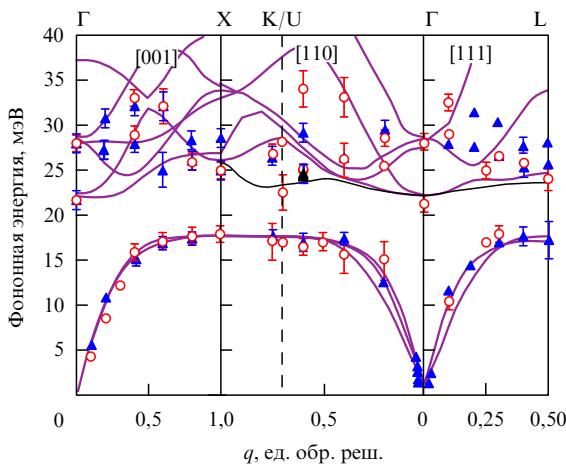


Рис. 18. Дисперсия низкоэнергетических фононных мод в ZrB_{12} . Обозначения для экспериментальных данных те же, что и на рис. 17. Кривые — результаты расчёта по методу силовых констант, аналогичного проведённому в работе [18] для LuB_{12} , но с учётом различия атомных масс и переподгонки силовых констант для взаимодействий $Zr-Zr$ и $Zr-B$.

примерно 17,5 мэВ ($q = q_{\max}$), что является относительно малой величиной по сравнению с результатом простого масштабирования соответствующей величины из данных для REB_{12} по модели Эйнштейна (~ 21 мэВ). Это подтверждает важность учёта роли электронной подсистемы в формировании силового потенциала для атомных колебаний, вытекающую из экспериментальных нейтронных исследований.

Результаты как расчётов *ab initio*, так и нейтронных измерений однозначно указывают на существенный вклад колебаний, связанных с атомами Zr , в электрон-фононное взаимодействие, что позволяет предполагать их участие в формировании сверхпроводящего состояния с довольно высокой температурой перехода, $T_c = 6$ К.

Теперь вернёмся к сильнокоррелированным системам и рассмотрим соединение YbB_{12} — одно из наиболее известных представителей семейства так называемых кондо-изоляторов [69] — системы, которые демонстрируют связанный переход между кондо-металлом при относительно высоких температурах и низкотемпературным немагнитным состоянием с узкой щелью в спектре электронной плотности состояний на энергии Ферми [70–72]. Этот переход сопровождается весьма драматичным изменением спектра магнитных возбуждений — в частности, в достаточно узком диапазоне температур около 50 К в спектре формируется спиновая щель величиной порядка 200 К [37, 73, 74]. С другой стороны, экспериментально не было обнаружено практически никакого различия между фононными спектрами YbB_{12} и его ближайшего структурного аналога без магнитного момента — LuB_{12} — в широком диапазоне температур.

С точки зрения исследования специфических особенностей проявления электрон-фононного взаимодействия в сильнокоррелированных системах было бы крайне интересным проанализировать возможную связь между скоррелированными переходами магнетик–немагнетик и металл–изолятор и особенностями динамики решётки в YbB_{12} . Тем более что в этой системе, как отмечалось в [73, 75], имеется энергетическое перекрытие магнитных и некоторых фононных мод в области энергий 15–20 мэВ (см. ФПС на рис. 10) вблизи края щели спектра магнитных возбуждений. Это факт позволил выдвинуть предположение о возможности взаимодействия между магнитными и фононными модами и даже о возможной роли динамики решётки в формировании условий для резкого изменения спектра магнитных возбуждений — перехода от спин-флуктуационного спектра к щелевому, что выглядит похожим на фазовый переход под воздействием "скрытого параметра".

Первые указания на наличие связи между фононами и перестройкой магнитного спектра были получены при анализе зависимости параметров первого пика в спектре ФПС (примерно при энергии 15 мэВ) для YbB_{12} от температуры [45], приведённой на рис. 19. Эксперименты проводились с помощью времязадержки метода при начальной энергии нейтронов 80 мэВ. Заметное возрастание ($\approx 25\%$) интенсивности фононного пика (рис. 19б) было отмечено [45] в области температур формирования щели в спектре магнитных возбуждений и электронном спектре вблизи энергии Ферми. Это возрастание наблюдалось в таких условиях эксперимента, в которых достаточно большая передача импульса нейтрона (около $Q \geq 10 \text{ \AA}^{-1} = 100 \text{ nm}^{-1}$) обеспечивала пре-небрежимо малый прямой вклад от магнитного рассея-

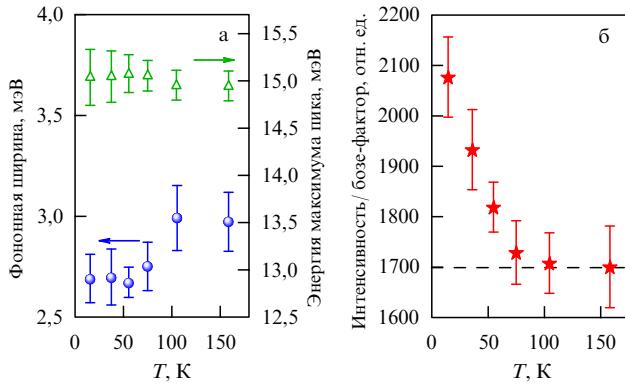


Рис. 19. Зависимость параметров низкоэнергетического пика в спектре ФПС для YbB_{12} от температуры. (а) Ширина фононного пика (кружки) и его энергия (треугольники). (б) Фононная интенсивность после поправки на температурный бозе-фактор; звёздами показаны результаты эксперимента, штриховая прямая — фононная интенсивность, полученная исходя из фононной интенсивности при температуре 150 К, для обычного бозе-фактора и стандартного фактора Дебая — Уоллера (определенного по ФПС). (Из работы [45].)

ния ("резонансная мода" в магнитном спектре), менее нескольких процентов от интенсивности фононного вклада. Следует отметить, что в том же диапазоне температур, соответствующем формированию щели, наблюдалось изменение ширины фононного пика в ФПС (рис. 19а), что также свидетельствует о наличии электрон-фононного взаимодействия.

Дальнейшие исследования, направленные на прояснение этих необычных эффектов, были выполнены на монокристалле YbB_{12} [20] с использованием техники TAS и симметрийного анализа, представленного в [45]. Измерения параметров фононов выполнялись при двух температурах, 80 и 10 К, которые соответственно выше и ниже температуры перехода из "высокотемпературного" спин-флуктуационного состояния в "низкотемпературное" щелевое для спектра магнитных возбуждений электронной подсистемы. Были проанализированы энергия и интенсивность нескольких фононных мод в области энергий от 0 до 30 мэВ. Значимых изменений энергии не было обнаружено, зато поведение интенсивностей некоторых продольных и поперечных фононов значительно отклонялось от "нормального", т.е. обусловленного бозе-фактором, температурного поведения. Так, было отмечено увеличение интенсивности некоторых акустических фононных ветвей с волновыми векторами вблизи границы зоны Бриллюэна на 15–30 % [20], т.е. с фононными энергиями около 15 мэВ, что согласуется с данными поликристаллических измерений на времязадержкой технике [45]. Эффект увеличения интенсивности (рис. 20) наблюдался для фононных ветвей с такой симметрией, которая допускала взаимодействие с магнитодипольными возбуждениями электронной подсистемы, и в той области волновых векторов, где низкоэнергетические дисперсионные магнитные моды, обозначенные как M2 (20 мэВ) и M1 (15 мэВ) в [75], присутствовали в магнитном низкотемпературном спектре.

Представленные особенности наглядно демонстрируют некоторые проявления магнито-вибрационного взаимодействия. Достаточно необычным представляется наличие сильной перенормировки интенсивности, а не фононных энергий. Микроскопические причины такого

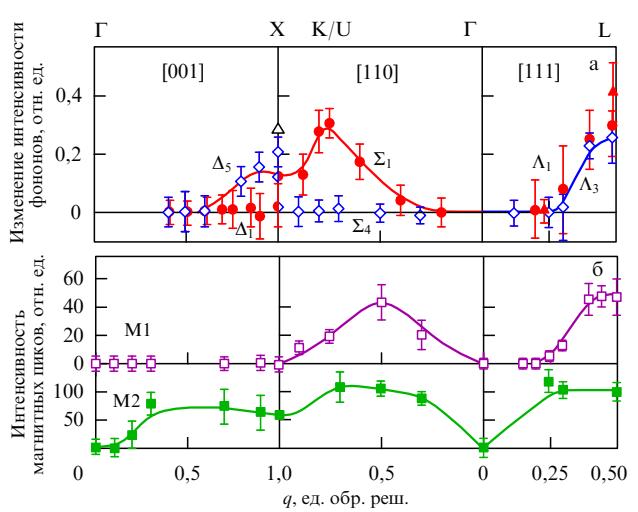


Рис. 20. (а) Относительное изменение интегральных интенсивностей акустических фононов при изменении температуры от 10 К до 80 К ($\text{Int}_{10} - \text{Int}_{80}) / \text{Int}_{80}$), измеренное вдоль основных направлений симметрии в монокристалле YbB_{12} : Δ_1 (LA) и Δ_5 (TA) вдоль [001], Σ_1 (LA) и Σ_4 (TA) вдоль [110], Λ_1 (LA) и Λ_3 (TA) вдоль [111]. Светлые символы обозначают продольные (LA) моды, а тёмные — поперечные (TA). (б) Дисперсия интегральных интенсивностей низкоэнергетических магнитных возбуждений M1 (светлые квадраты) и M2 (тёмные квадраты) в режиме кондо-изолятора при $T = 5$ К для приведённых волновых векторов q вдоль главных направлений симметрии. (Из работы [20].)

явления могут быть связаны с сильной иерархией межионных сил, установленной при анализе дисперсии фононов. В этом случае формирование акустических фононов обусловлено наличием слабосвязанных и локализованных внутри 24-атомного борного кластера тяжёлых ионов, а остальные 36 оптических мод обусловлены жёстким трёхмерным борным каркасом с присущими ему взаимодействиями RE–B и B–B. В условиях высокой кристаллической симметрии и большого числа атомов в примитивной ячейке достаточно большое число колебательных мод оказывается симметрийно-связанными между собой — именно этот сценарий, очевидно, реализуется в YbB_{12} . Возможно, взаимодействие этих мод друг с другом приводит к специальному проявлению межподсистемного (в данном случае магнито-вибрационного) взаимодействия. А именно вместо перенормировки энергий фононов наблюдается перенормировка векторов поляризации⁵. Следует отметить, что эффекты такого рода наблюдались ранее в экспериментальных исследованиях фононов в ВТСП-системах [77, 78] как раз в области температур, соответствующих сверхпроводящему переходу с формированием щели в электронном спектре. При обсуждении в литературе эти эффекты связывались с особенностями электрон-фононного взаимодействия в специфических условиях, вполне применимых и к YbB_{12} (высокая симметрия в сочетании с большим числом атомов).

Можно предположить, что наблюдаемое взаимодействие служит указанием на некоторую роль решёточной

⁵ Как известно, модули векторов поляризации как раз и определяют амплитуду атомных смещений в данной моде, т.е. интенсивность (см. выражения (3)–(5)) сигнала при данной энергии в спектре рассеяния нейтронов.

подсистемы в реализации резкой смены режимов в магнитной подсистеме (от спиновых флуктуаций к спиновой щели) в узком диапазоне температур вблизи 50 К. Указания на такой сценарий преобразования содержатся и в результатах недавнего исследования спектра возбуждений $\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_{12}$ [79, 80] с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Было установлено, что сильное демпфирование резкой перестройки в магнитном спектре и подавление аномальной температурной зависимости 15-мэВ-ного пика в фононном спектре наблюдаются одновременно в результате замещения небольшой части атомов Yb атомами Zr . Отличие Zr от Yb состоит не только в атомной массе, но и в числе валентных электронов и типе d-зоны (4d вместо 5d) вблизи уровня Ферми. Эти факторы оказывают существенное влияние прежде всего на атомную динамику, и, следовательно, можно предполагать, что атомная динамика играет важную роль в формировании основного состояния системы YbB_{12} .

5. Заключение

Обширное экспериментальное исследование фононных спектров MB_6 и MB_{12} позволило получить количественные характеристики фононных спектров, детали их энергетической структуры и дисперсионных соотношений. Первая группа параметров предоставила возможность провести сопоставление различных борных материалов и продемонстрировать близость и подобие соединений борного и графитового семейств. Сопоставление энергетических и дисперсионных характеристик, полученных из эксперимента, с соответствующими результатами различных модельных расчётов обеспечило прогресс в определении ограничений различных модельных подходов к динамике и в объяснении природы термодинамических особенностей, обусловленных динамикой решётки.

Так, например, ясно видимая немонотонность температурной зависимости удельной теплоёмкости в области низких температур (между 15 и 30 К), отмечаемая в додекаборидах [81] и отсутствующая в гексаборидах, является очевидным следствием резкого увеличения энергии плоского участка дисперсионной кривой для акустической фононной моды в первых системах по отношению к соответствующей энергии в последних из упомянутых систем. Важность учёта особенностей низкочастотной динамики решётки для объяснения температурного поведения теплового расширения в сильно-коррелированных полупроводниках SmB_6 и YbB_{12} ясно продемонстрирована в работе [82].

Перейдём к обобщению выводов, вытекающих из результатов, приведённых в настоящем обзоре.

Динамика кристаллической решётки систем MB_6 и MB_{12} имеет достаточно много общего. Физически этот факт обусловлен, скорее всего, сходством иерархий межатомных взаимодействий в системах этих классов, характеризующихся наличием жёсткого трёхмерного борно-кластерного каркаса с пустотами, в которых размещаются металлические ионы. Интересной особенностью является зонно-щелевая структура фононного спектра. Системы, демонстрирующие наличие энергетических щелей в структуре фононного спектра, недавно обсуждались с точки зрения возможности осуществлять контроль не только над звуковыми, но и тепловыми потоками

(в случае терагерцевого масштаба энергии фононов, как раз реализуемого в боридах) [83].

Для корректного описания низкоэнергетической динамики решётки необходимо учитывать в рамках полной динамической силовой матрицы вклад от электронных корреляций, наряду с непосредственным вкладом от d- или f-электронов, входящих в состав ионов M .

Электрон-фононное взаимодействие в существенной степени определяется спецификой незаполненных электронных оболочек (сильные электронные корреляции, спиновые флуктуации, промежуточная валентность). Важным фактором в связи с этим оказывается резонансный характер взаимодействия между электронной, решёточной и магнитной подсистемами, что, в частности, приводит к *резонансному нарушению адабатического приближения* в промежуточно-валентных системах. Экспериментальное наблюдение этих эффектов представляется значимым результатом.

Заключительное замечание касается отмеченного в разделах 1 и 3 фундаментального сходства борных и углеродных материалов. Приведённые в обзоре результаты по динамике решётки демонстрируют общность структуры спектра атомных колебаний для материалов обоих типов, причём специфика этих спектров в целом сохраняется и для бинарных соединений (на основе бора), и для различных структурных модификаций (на основе углерода). Недавние теоретические и экспериментальные исследования продемонстрировали интересные возможности получения новых борных материалов посредством создания квазидвумерных (2D) форм [84, 85] типа графена, трёхмерных (3D) форм типа углеродного бакиболла [41] и нанотрубок из борнитрида (Boron Nitride Nanotubes — BNNT), рассматриваемых как материалы с многообещающими электронными (2D) либо механическими и тепловыми, а также химическими (BNNT) свойствами.

В заключение необходимо отметить, что исследование фононов позволяет обнаружить весьма важное для физики сильнокоррелированных систем взаимовлияние возбуждений в кристаллической решётке и электронной подсистеме. Нейтронные методы предоставляют уникальную возможность для одновременного изучения обеих подсистем, как было продемонстрировано в настоящем обзоре на примере SmB_6 и YbB_{12} . Возрастающий интерес к так называемым топологическим изоляторам, прежде всего к SmB_6 , как к наиболее известному представителю этого класса сильнокоррелированных систем, может дать новый толчок к проведению более детального и целенаправленного анализа полученных ранее и новых экспериментальных данных по взаимовлиянию магнитной и фононной подсистем. К настоящему времени уже накоплен значительный объём информации в этой смежной области применения нейтронной спектроскопии, ориентированной на магнитные возбуждения в сильно-коррелированных системах. Это вполне могло бы послужить темой самостоятельного обзора.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность коллегам, без участия и поддержки которых данная работа была бы невозможна: Н.Ю. Шицеваловой, В.Б. Филиппову, И.П. Садикову, В.Н. Лазукову, Ж.-М. Миньо, А.С. Иванову, П.П. Паршину, Р.И. Бюли, К.С. Немковскому. Плодотворные обсуждения с Ю.М. Каганом, К.А. Кикоиным, А.С. Мищенко и

В.Г. Орловым имели большое значение для развития наших исследований. Незабываемые ключевые встречи и обсуждения с Ю.Б. Падерно послужили источником идей для целого ряда представленных в обзоре работ. Невозможно переоценить поддержку и гостеприимство со стороны Института Лауэ – Ланжевена (Гренобль), Лаборатории им. Леона Бриллюэна (Научный центр Саклэ Комиссариата по атомной энергии Франции) и Лаборатории Резерфорда – Эплтона (Дидкот). Особой благодарности заслуживают поддержка и интерес со стороны Н.В. Знаменского и А.П. Менущенкова. Работа частично (разделы 1, 2, 4) поддержана Российским научным фондом (проект 14-22-00098).

Список литературы

1. Mori T, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 38 (Eds K A Gschneidner (Jr.), J-C Bunzli, V Pecharsky) (Amsterdam: North-Holland, 2008) p. 105
2. Mori T *Boron Rich Solids: Sensors, Ultra High Temperature Ceramics, Thermoelectrics, Armor* (NATO Science for Peace and Security Series, Ser. B, Eds N Orlovskaya, M Lugovy) (Dordrecht: Springer, 2011)
3. Вайнштейн Э Е, Блохин С М, Падерно Ю Б *ФТТ* **6** 2909 (1964); Vainshtein É E, Blokhin S M, Paderno Yu B *Sov. Phys. Solid State* **6** 2318 (1965)
4. Werheit H et al. *J. Phys. Condens. Matter* **23** 065403 (2011)
5. Greenwood N N, Parish R V, Thornton P Q. *Rev. Chem. Soc.* **20** 441 (1966); Hoard J L, Hughes R E "Elementary boron and compounds of high boron content: structure, properties, and polymorphism", in *The Chemistry of Boron and Its Compounds* (Comp. É L Muetterties) (New York: Wiley, 1967) Ch. 2, pp. 25–154
6. Batlogg B, Schmidt P H, Rowell J M, in *Valence Fluctuations in Solids* (Eds L M Falicov, W Hanke, M B Maple) (Amsterdam: North-Holland, 1981) p. 267
7. Kasaya M et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **47–48** 429 (1985)
8. Ishii M et al. *Solid State Commun.* **20** 437 (1976)
9. Mörke I, Dvorák V, Wachter P *Solid State Commun.* **40** 331 (1981)
10. Zirngiebl E et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **54–57** 359 (1986)
11. Smith H G et al. *Solid State Commun.* **53** 15 (1985)
12. Schell G et al. *Phys. Rev. B* **25** 1589 (1982)
13. Compf F, Progress Report Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik 1.6.1977–31.5.1978. KfK 2670 (Ed. K Käfer) (Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1978) p. 17; <http://bibliothek.fzk.de/zb/kfk-berichte/KFK2670.pdf>
14. Alekseev P A et al. *Europhys. Lett.* **10** 457 (1989)
15. Alekseev P A et al. *Physica B* **180–181** 281 (1992)
16. Mignot J-M, Alekseev P A *Physica B* **215** 99 (1995)
17. Nemkovski K S, Alekseev P A, Mignot J-M, Tiden N N *Phys. Status Solidi C* **1** 3093 (2004)
18. Nemkovski K S et al. *J. Solid State Chem.* **179** 2895 (2006)
19. Рыбина А В и др. *Кристаллография* **52** 800 (2007); Rybina A V et al. *Crystallogr. Rep.* **52** 770 (2007)
20. Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 205601 (2012)
21. Алексеев П А и др. *ФТТ* **52** 858 (2010); Alekseev P A et al. *Phys. Solid State* **52** 914 (2010)
22. Рыбина А В и др. *ФТТ* **52** 842 (2010); Rybina A V et al. *Phys. Solid State* **52** 894 (2010)
23. Rybina A V et al. *Phys. Rev. B* **82** 024302 (2010)
24. Гуревич И И, Тарасов Л В *Физика нейтронов низких энергий* (М.: Наука, 1965); Gurevich I I, Tarasov L T *Low-Energy Neutron Physics* (Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1968)
25. Sköld K, Price D L (Eds) *Neutron Scattering* (Methods in Experimental Physics, Vol. 23, Pt. C, Eds-in-Chief R Celotta, J Levine) (Amsterdam: Elsevier, 1987)
26. *The ILL Yellow Book*, ILL (Grenoble: Institut Laue-Langevin, 2008); <https://www.ill.eu/fr/instruments-support/instruments-groups/yellowbook/>
27. MARI spectrometer, <http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/mari>
28. Dorner B *Coherent Inelastic Neutron Scattering in Lattice Dynamics* (Berlin: Springer-Verlag, 1982)
29. Shirane G, Shapiro S M, Tranquada J M *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometers: Basic Techniques* (New York: Cambridge Univ. Press, 2004)
30. Каган Ю М *ЖЭТФ* **42** 1375 (1962); Kagan Yu *Sov. Phys. JETP* **15** 954 (1962)
31. Паршин П П, Землянов М Г, Солдатов П И *ЖЭТФ* **101** 750 (1992); Parshin P P, Zemlyanov M G, Soldatov P I *JETP* **74** 400 (1992)
32. Паршин П П и др. *Письма в ЖЭТФ* **51** 380 (1990); Parshin P P et al. *JETP Lett.* **51** 434 (1990)
33. Землянов М Г и др. *ЖЭТФ* **104** 2538 (1993); Zemlyanov M G et al. *JETP* **77** 148 (1993)
34. Parshin P P et al. *Appl. Phys. A* **74** 1657 (2002)
35. Паршин П П, Землянов М Г, Бранд Р А *Кристаллография* **52** 1057 (2007); Parshin P P, Zemlyanov M G, Brand R A *Crystallogr. Rep.* **52** 1020 (2007)
36. Алексеев П А и др. *ЖЭТФ* **108** 1064 (1995); Alekseev P A et al. *JETP* **81** 586 (1995)
37. Nefedova E V et al. *Phys. Rev. B* **60** 13507 (1999)
38. Weber W, Thorpe M F J. *Phys. Chem. Solids* **36** 967 (1975)
39. Richter W, Hausen A, Binnenbrück H *Phys. Status Solidi B* **51** 115 (1972)
40. Rols S et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 5222 (2000)
41. Zhai H-J et al. *Nature Chem.* **6** 727 (2014)
42. Cappelletti R L et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 3261 (1991)
43. Pintschovius L et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 2662 (1992)
44. Smith H G et al. *Solid State Commun.* **53** 15 (1985)
45. Rybina A V et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **92** 012074 (2007)
46. Elter P, Eckold G *Physica B* **276–278** 268 (2000)
47. Loewenhaupt M, Fischer K H, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 16 (Eds K A Gschneidner (Jr.), L Eyring) (Amsterdam: North-Holland, 1993) p. 1
48. "Challenges in Plutonium Science" *Los Alamos Science* (26) (2000)
49. Mook H A et al. *Phys. Rev. B* **18** 2925 (1978)
50. Mook H A, McWhan D B, Holtzberg F *Phys. Rev. B* **25** 4321(R) (1982)
51. Alekseev P A et al. *Phys. Rev. B* **74** 035114 (2006)
52. Stusser N et al., in *Valence Instabilities: Proc. of the Intern. Conf. Zürich, Switzerland, April 13–16, 1982* (Eds P Wachter, H Boppert) (Amsterdam: North-Holland, 1982) p. 69
53. Alekseev P A *Physica B* **186–188** 365 (1993)
54. Кикоин К А, Мищенко А С *ЖЭТФ* **104** 3810 (1993); Kikoin K A, Mishchenko A S *JETP* **77** 828 (1993)
55. Mishchenko A S, Kikoin K A *J. Phys. Condens. Matter* **3** 5937 (1991)
56. Кикоин К А *ЖЭТФ* **85** 1000 (1983); Kikoin K A *JETP* **58** 582 (1983)
57. Stevens K W H J. *Phys. C Solid State Phys.* **9** 1417 (1976)
58. Kikoin K A, Mishchenko A S *J. Phys. Condens. Matter* **7** 307 (1995)
59. Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **7** 289 (1995)
60. Holland-Moritz E, Zirngiebl E, Blumenröder S Z. *Phys. B* **70** 395 (1988)
61. Alekseev P A et al. *Phys. Rev. B* **65** 153201 (2002)
62. Алексеев П А *ЖЭТФ* **138** 321 (2010); Alekseev P A et al. *JETP* **111** 285 (2010)
63. Iwasa K et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 113601 (2012)
64. Iwasa K et al. *Phys. Rev. B* **84** 214308 (2011)
65. Аксенов В Л, Плакида Н М, Стаменкович С *Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками* (Под ред. Н М Плакиды) (М.: Энергоатомиздат, 1984); Aksenov V L, Plakida N M, Stamenković S *Neutron Scattering by Ferroelectrics* (Singapore: World Scientific, 1990)
66. Fisk Z *AIP Conf. Proc.* **231** 155 (1991)
67. Chu C W, Hill H H *Science* **159** 1227 (1968)
68. Fisk Z et al. *Phys. Lett. A* **37** 251 (1971)
69. Riseborough P S *Adv. Phys.* **49** 257 (2000)
70. Iga F, Kasaya M, Kasuya T *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77** 156 (1988)
71. Takabatake T et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181** 277 (1998)
72. Okamura H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1954 (2005)
73. Bouvet A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **10** 5667 (1998)
74. Alekseev P A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **16** 2631 (2004)
75. Nemkovski K S et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 137204 (2007)

76. Служанко Н Е и др. *ЖЭТФ* **140** 536 (2011); Sluchanko N E et al. *JETP* **113** 468 (2011)
77. Reznik D et al. *Phys. Rev. B* **78** 094507 (2008)
78. De Filippis G et al. *Europhys. Lett.* **91** 47007 (2010)
79. Alekseev P A et al. *Solid State Sci.* **14** 1584 (2012)
80. Nemkovski K S et al. *Phys. Rev. B* **81** 125108 (2010)
81. Takegahara K, Kasuya T *Solid State Commun.* **53** 21 (1985)
82. Недедова Е В, Алексеев П А, Лазуков В Н, Садиков И П *ЖЭТФ* **123** 1266 (2003); Nefedova E V, Alekseev P A, Lazukov V N, Sadikov I P *JETP* **96** 1113 (2003)
83. Maldovan M *Nature* **503** 209 (2013)
84. Penev E S et al. *Nano Lett.* **12** 2441 (2012)
85. Zhou X-F et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 085502 (2014)
86. Sakhavand N, Shahsavar R *J. Phys. Chem. C* **118** 22730 (2014)
87. Dzero M et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 106408 (2010)
88. Legner M, Rüegg A, Sigrist M *Phys. Rev. B* **89** 085110 (2014)

High borides: determining the features and details of lattice dynamics from neutron spectroscopy

P.A. Alekseev

National Research Centre "Kurchatov Institute",
pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation;
National Research Nuclear University "MEPhI",
Kashirskoe shosse 31, 115409 Moscow, Russian Federation
E-mail: pavel_alekseev-r@mail.ru

This paper reviews wide-ranging research that combined inelastic neutron scattering spectroscopy with phenomenological and *ab initio* calculations to study the lattice dynamics and specifics of the electron–phonon interaction in three-dimensional boron cluster-network systems MB_6 and MB_{12} ($M = La, Sm, Yb, Lu, Zr$). Close similarity is found between the atomic vibration spectra of these systems, which is fundamentally due to these systems' strong hierarchy of interatomic interaction and which manifests itself both in the shape of the low-energy phonon dispersion and in the position of the high-energy edge of the spectrum. Manifestations of the strong electron–phonon interactions in the lattice vibration spectra of the borides are studied in detail and their relation to the nature and features of the valence-unstable state of rare-earth ions is examined. Resonance nonadiabaticity and magnetovibration interaction effects in spin- and valence-fluctuating systems are given special attention.

Keywords: neutron spectroscopy, phonon spectra, electron–phonon interaction, rare earth borides

PACS numbers: 61.05.F-, 61.66.Dk, **63.20.-e**

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201504b.0353

Bibliography — 88 references

Received 16 July 2014, revised 24 September 2014

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **185** (4) 353–370 (2015)

Physics – Uspekhi **58** (4) (2015)