

Эффект де Гааза–ван Альфена в диборидах ScB_2 , ZrB_2 и HfB_2

В.Б. Плужников

*Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур
ул. Гайовицка, 95, г. Вроцлав, 53-421, Польша*

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: pluzhnikov@ilt.kharkov.ua*

И.В. Свечкарев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

А.В. Духненко, А.В. Левченко, В.Б. Филиппов

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина*

А. Чопник

*Институт низких температур и структурных исследований им. В. Чебятковского ПАН
п/я 1410, Вроцлав, 50–950, Польша*

Статья поступила в редакцию 20 июля 2006 г.

Выращены монокристаллы гексагональной структуры ScB_2 , ZrB_2 и HfB_2 и исследованы свойства поверхностей Ферми этих соединений с помощью эффекта де Гааза–ван Альфена (дГВА). Измерены угловые зависимости частот дГВА осцилляций в плоскостях $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, (0001) и значения их эффективных циклотронных масс. Частоты обнаруженных осцилляций находятся в интервале $(0,96–28,8) \cdot 10^2$ Тл, а измеренные циклотронные массы – в диапазоне $(0,09–0,87) m_0$. Для соединения ZrB_2 экспериментально получены значения константы электрон-фононного взаимодействия λ на различных сечениях его поверхности Ферми. Величина константы λ меняется от 0,05 до 0,16.

Вирощено монокристали гексагональної структури ScB_2 , ZrB_2 і HfB_2 та досліджено властивості поверхонь Фермі цих сполук за допомогою ефекту де Гааза–ван Альфена (дГВА). Обмірювано кутові залежності частот дГВА осциляцій у площинах $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, (0001) і значення їх ефективних циклотронних мас. Частоти виявлених осциляцій знаходяться в інтервалі $(0,96–28,8) \cdot 10^2$ Тл, а обмірювані циклотронні маси – у діапазоні $(0,09–0,87) m_0$. Для сполуки ZrB_2 експериментально отримано значення константи електрон-фононної взаємодії λ на різних перетинах його поверхні Фермі. Величина константи λ змінюється від 0,05 до 0,16.

PACS: 81.05.Je Керамики и огнеупоры (включая бориды, карбиды, гидриды, нитриды, окислы и силициды);
71.18.+у Поверхности Ферми, расчеты и измерения, эффективные массы, g -фактор;
71.38.–k Поляроны и электрон-фононное взаимодействие.

Ключевые слова: эффект де Гааза–ван Альфена, дибориды, поверхность Ферми.

1. Введение

Дибориды переходных металлов вызывают интерес как в прикладном, так и в научном отношении вследствие своих технических характеристик – вы-

сокой температуры плавления (~ 3000 К), твердости, теплопроводности, химической стабильности, которые значительно превосходят свойства исходных элементов. Были выполнены многочисленные экспериментальные исследования их физических свойств на

поликристаллических образцах, но только достижения в технологии выращивания монокристаллов и дальнейшее развитие методов расчета электронных спектров позволили перейти к более фундаментальному уровню исследований природы этих соединений.

Кристаллическая структура диборидов переходных металлов относится к AlB_2 типу, гексагональная пространственная группа $P6/mmm$. Прimitивная ячейка содержит молекулу MeB_2 , где Me — переходный металл в позиции $(0,0,0)$ и два атома B в позициях $\pm(1/3, 2/3, 1/2)$, как показано на рис. 1. Каждый тип атомов формирует гексагональную сеть в плоскостях, перпендикулярных оси c , сложенных поочередно. Однако эти дибориды не могут считаться строго слоистыми соединениями, поскольку существует еще достаточно сильное взаимодействие между слоями B через металлические слои. Оно влияет на анизотропию физических свойств этих соединений и вносит дополнительные неопределенности в используемые методы расчета [1].

Недавно опубликованы превосходные работы по расчету электронной структуры и фундаментальных свойств диборидов переходных металлов [1,2], которые инициировали проведение данных исследований. Нами выбраны соединения представителей $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -переходных металлов с бором — ScB_2 , ZrB_2 и HfB_2 соответственно и измерены с помощью эффекта де Гааза-ван Альфена (дГВА) угловые зависимости сечений поверхности Ферми (ПФ) в плоскостях $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, (0001) и величины циклотронных масс для направлений магнитного поля вдоль $[10\bar{1}0]$, $[11\bar{2}0]$, $[0001]$. В работах [3,4] на соединениях ZrB_2 и HfB_2 измерен эффект дГВА с целью установления общего вида их ПФ. Однако до настоящего времени не измерены их эффективные циклотронные массы. Для соединения ScB_2 обнаружение и изучение эффекта дГВА, проведенное в настоящей работе, является первым исследованием свойств его ПФ.

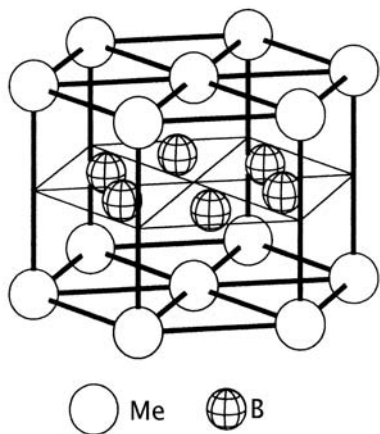


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений MeB_2 (Me —Sc, Zr, Hf).

2. Эксперимент

Монокристаллы диборидов получены методом высокочастотной бестигельной зонной плавки в промышленной установке «Кристалл-111».

Исходные порошки диборидов получали восстановлением оксидов соответствующих металлов (чистотой 99,95 мас.%) аморфным бором (чистотой 99,9 мас.%). Монокристаллы диборидов циркония и гафния выращены с использованием спеченной порошковой затравки, а диборид скандия — с использованием плавленной затравки. Детальная информация о технологии получения и проверки качества монокристаллов приведена в работе [5].

Исходные монокристаллические слитки представляли собой стержни с переменным сечением по длине, которые обрабатывали алмазным диском для удаления «шкурки» — поверхностного напряженного слоя толщиной около 0,3 мм, а затем ориентировали рентгеновским методом в заданной плоскости и отрезали электроэрозионным способом. Образцы для измерений эффекта в конечном виде имели форму прямоугольных параллелепипедов размерами $1,5 \times 1,5 \times 4$ мм и были ориентированы своими гранями перпендикулярно высокосимметричным кристаллографическим направлениям.

Измерения эффекта дГВА проводили по стандартной модуляционной методике при температурах от 1,5 К и в магнитных полях до 9 Тл. Детектирование сигнала проводилось на второй гармонике при основной частоте модуляции магнитного поля 233 Гц. Детектируемый сигнал V_{osc} для магнитного поля H можно представить как

$$V_{osc} \approx A_p \sin\left(\frac{2\pi F}{H} + \varphi\right), \quad (1)$$

где F — частота эффекта дГВА, пропорциональная экстремальной (максимальной или минимальной) площади поперечного сечения ПФ S_F ,

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} S_F, \quad (2)$$

и амплитуда осцилляций дГВА

$$A_p \approx J_2(x) \frac{\sqrt{H}}{p^{3/2}} \frac{\alpha p m_c^* T / H}{\text{sh}(\alpha p m_c^* T / H)}, \quad (3)$$

где $J_2(x)$ — функция Бесселя с аргументом $x = 2\pi p F \hbar / H^2$, p — индекс гармоники осцилляций, \hbar — модулирующее поле, $\alpha = 2\pi^2 k_B c / e \hbar$, m_c^* — эффективная циклотронная масса, выраженная в единицах массы свободного электрона m_0 .

На рис. 2 показаны типичные осцилляции дГВА и соответствующие им фрагменты спектра быстрого преобразования Фурье (БПФ) для соединения ZrB₂ при температуре 1,5 К, H || [0001], в интервале магнитных полей 2–4 Тл (рис. 2,а) и 6–8 Тл (рис. 2,б).

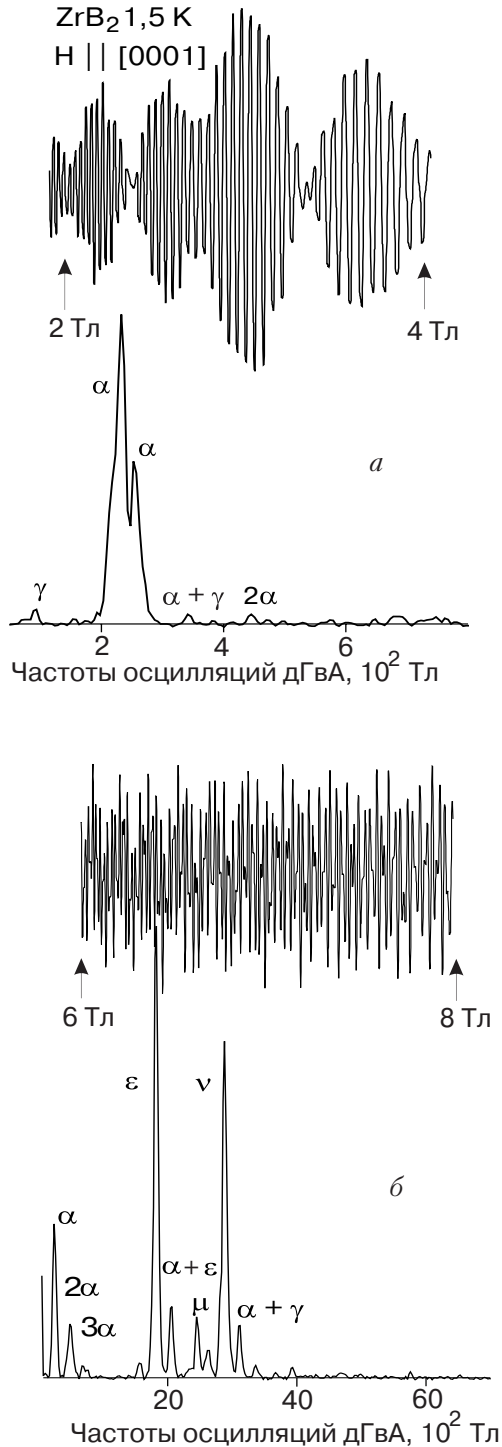


Рис. 2. Типичные осцилляции дГВА и их спектр быстрого преобразования Фурье для H || [0001] в ZrB₂ при температуре 1,5 К в диапазоне магнитных полей 2–4 Тл (а) и 6–8 Тл (б).

3. Результаты и обсуждение

ScB₂

Результаты измерений угловых зависимостей частот осцилляций дГВА для высокосимметричных плоскостей приведены на рис. 3. Наблюдались сечения ПФ с частотами в диапазоне $(2,09-23,6) \cdot 10^2$ Тл. Вид зависимостей ψ , τ и ϕ свидетельствует о сильно анизотропной форме этих фрагментов ПФ, а зависимости σ и π близки к эллипсоидальной форме. Значения циклотронных эффективных масс определяли из температурных зависимостей амплитуд осцилляций дГВА, используя соотношения (3), а именно, из наклона графиков $\ln \{A [1 - \exp(-2\alpha m_c^* T/H)]/T\}$ от T , аппроксимированных прямой по методу наименьших квадратов, при постоянном поле H , как показано на рис. 4 и приведено в табл. 1. Надо отметить, что наблюдаемые осцилляции дГВА ψ , τ , σ , π в плоскостях $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$, в диапазоне углов до 60° от [0001] приблизительно сохраняют свои амплитуды, а следовательно, и легкие $m_c^* \approx 0,3m_0$. Это качественно согласуется с измерениями электронной теплоемкости $C_p = \gamma T$ [6], где $\gamma = 2,2$ мДж·моль⁻¹·К⁻². Но вблизи H || [10 $\bar{1}$ 0] наблюдаются осцилляции дГВА ρ , σ , ϕ с $m_c^* \approx 0,5m_0 - 0,9m_0$. Такой рост циклотронной массы может быть обусловлен увеличением зонной массы вследствие проявления в этой части спектра d -электронов скандия, но не усилением электрон-фононного взаимодействия, принимая во внимание, что усредненная по спектру константа электрон-фононного взаимодействия $\lambda = 0,058$ [2].

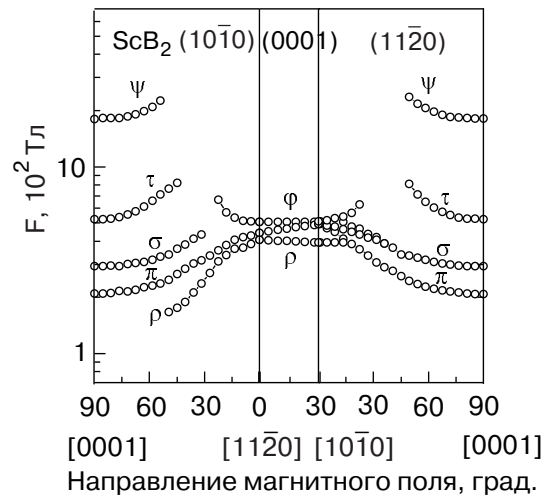


Рис. 3. Угловые зависимости частот осцилляций дГВА в соединении ScB₂.

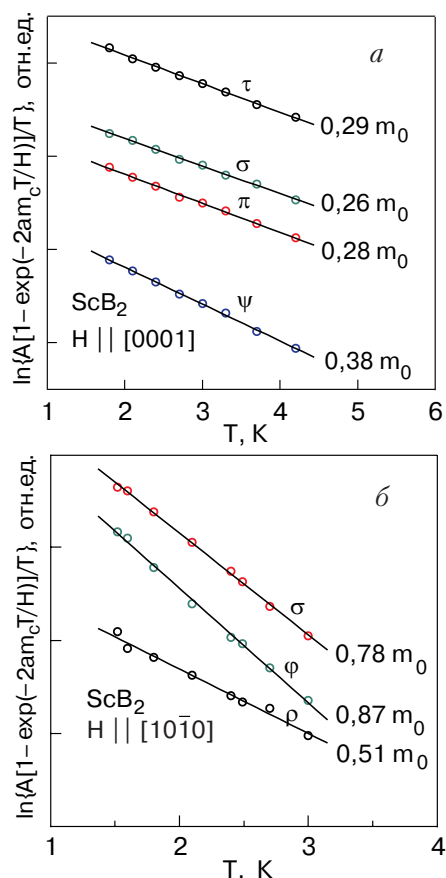


Рис. 4. Зависимости амплитуд осцилляций дГВА от температуры и полученные циклотронные массы в соединении ScB₂: при H || [0001] для осцилляций типа π, σ, τ, ψ (а); при H || [10 $\bar{1}$ 0] для осцилляций типа φ, ρ, σ (б).

Таблица 1. Частоты осцилляций дГВА, их символы (греч. буквы) и соответствующие циклотронные массы в соединении ScB₂

$F, 10^2 \text{ Тл}$		$m_c^* m_0$
H [0001]		
ψ	18,03	0,38
τ	5,25	0,29
σ	2,94	0,26
π	2,09	0,28
H [11 $\bar{2}$ 0]		
φ	5,07	
π	4,44	
ρ	4,06	
H [10 $\bar{1}$ 0]		
φ	5,1	0,87
π	4,95	0,78
ρ	3,93	0,51

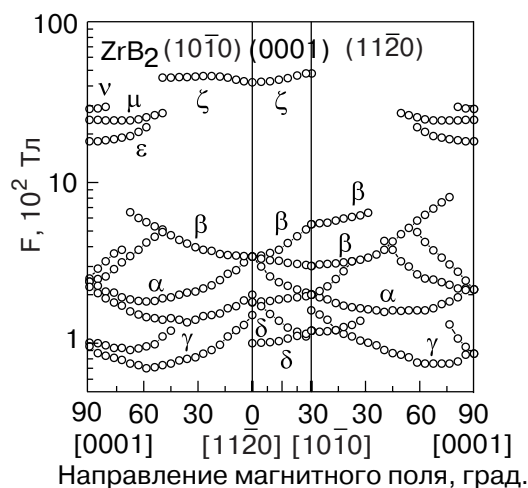


Рис. 5. Угловые зависимости частот осцилляций дГВА в соединении ZrB₂.

ZrB₂

При первом исследовании ПФ ZrB₂ в 1966 году [7] измеряли магнитосопротивление и эффект Холла, которые показали, что это компенсированный полуметалл с эффективной концентрацией 0,04 электрона на ячейку, не имеющий открытых траекторий. В 1978 году [3] был обнаружен и исследован эффект дГВА и сделана попытка интерпретировать осцилляции дГВА на основе расчетов зонной структуры ScB₂ [8], используя приближение «жесткой зоны». Полученная тогда модель ПФ ZrB₂ нашла свое подтверждение в современных расчетах, выполненных методом FLAPW (full potential linearized augmented plane wave) [1].

Измеренные в данной работе угловые зависимости частот осцилляций дГВА показаны на рис. 5. (Здесь

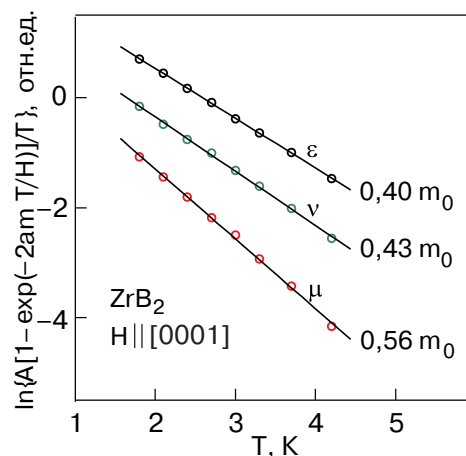


Рис. 6. Температурные зависимости амплитуд осцилляций дГВА и полученные циклотронные массы в соединении ZrB₂ при H || [0001] для осцилляций типа ε, ν, μ.

сохранены обозначения ветвей спектра осцилляций, предложенные в [3].) Как видно из табл. 2, наблюдается хорошее согласие с [3] по всем ветвям спектра, за исключением ζ-ветви в плоскости (11 $\bar{2}$ 0), где нами осцилляции не наблюдались, возможно, по причине малой амплитуды. Впервые определены величины эффективных циклотронных масс. Их значения приведены в табл. 2 и на рис. 6. Для низкочастотных осцилляций α, β, δ и γ массы имеют величину менее 0,2m₀, а высокочастотные осцилляции ν, μ, ε имеют большие массы. В третьей колонке табл. 2 показаны значения зонных масс m_b, взятых из [1], а в четвертой колонке λ, вычисленные из соотношения m_c^{*} = m_b(1 + λ).

Таблица 2. Частоты осцилляций дГВА, их символы (греч. буквы) и соответствующие циклотронные массы в соединении ZrB₂. В третьей колонке — их зонные массы, взятые из [1], в четвертой колонке — константа электрон-фононного взаимодействия, в пятой колонке — частоты осцилляций дГВА, приведенные в [3].

F, 10 ² Тл		m _c [*] , m ₀	m _b , m ₀	λ	F, 10 ² Тл
H [0001]					
ν	28,8	0,43	- 0,41	0,05	28,4
μ	24,5	0,56	-0,6		24,6
ε	18,1	0,4	-0,38	0,05	18,1
α	2,53	0,13			
α	2,42	0,14			2,38
α	2,25	0,14			
γ	1,01	0,16			0,99
γ	0,96	0,15			
H [11 $\bar{2}$ 0]					
ζ	42,07				42,3
β	3,47	0,13			3,43
α	1,8	0,11			1,92
δ	1,0	0,14			0,94
H [10 $\bar{1}$ 0]					
ζ	47,8				48,6
β	5,51	0,19			5,42
β	3,03	0,12	0,103	0,16	3,0
α	2,01	0,13			2,2
γ	1,6	0,14			1,79
δ	1,2	0,17			1,02

HfB₂

Соединение HfB₂ является изоструктурным и изовалентным к ZrB₂ с низкой концентрацией носителей (0,04 электрона на ячейку) и небольшим значением γ = 1,0 мДж·моль⁻¹·К⁻² [9]. Нами измерены угловые зависимости частот осцилляций дГВА и определены значения их эффективных циклотронных масс, которые приведены на рис. 7 и в табл. 3. Поскольку ПФ обоих соединений подобны между собою, обозначение ветвей спектра осцилляций дГВА оставлены прежними.

Таблица 3. Частоты осцилляций дГВА, их символы (греч. буквы) и соответствующие циклотронные массы в соединении HfB₂. В третьей колонке — частоты осцилляций дГВА, приведенные в [4].

F, 10 ² Тл		m _c [*] , m ₀	F, 10 ² Тл
H [0001]			
ε	18,1	0,4	-----
α	2,53	0,13	2,50
α	2,42	0,14	2,38
γ	1,01	0,16	1,25
H [11 $\bar{2}$ 0]			
β	3,49	0,13	3,55
α	1,98	0,12	2,0
δ	1,11	0,14	1,15
H [10 $\bar{1}$ 0]			
β	5,75	---	5,75
β	3,11	0,13	3,05
α	2,28	0,17	2,30
δ	1,26	0,18	1,30

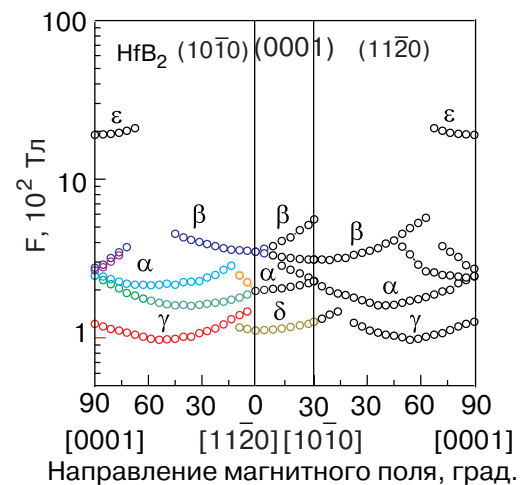


Рис. 7. Угловые зависимости частот осцилляций дГВА в соединении HfB₂.

Наблюдается хорошее согласие с результатами, полученными в [4] в области низкочастотных осцилляций α , β , δ , γ с $F = (1,0-5,75) \cdot 10^2$ Тл, происходящих от малых фрагментов ПФ, но нам удалось детектировать новую высокочастотную ветвь осцилляции ϵ с $F = 18,1 \cdot 10^2$ Тл, характерную для основной части ПФ [3]. Как видно из таб. 3, все осцилляции имеют небольшие эффективные массы в согласии с небольшим значением γ и малой плотностью состояний на уровне Ферми, равной 3,69 [состояний Ридб. $^{-1}$ ячейка $^{-1}$] [2].

4. Заключение

Впервые проведено изучение эффекта дГВА в соединении ScB₂ и измерены циклотронные массы в соединениях ZrB₂ и HfB₂. С использованием полученных из расчета [1] значений зонных масс m_b для ZrB₂ впервые экспериментально определены величины константы λ для различных сечений его ПФ. Полученные в настоящей работе результаты могут быть использованы для выяснения специфики электрон-фононного взаимодействия в квазислоистых соединениях MeB₂, обладающих замечательными физико-химическими свойствами.

Авторы благодарят Ю.Б. Падерно за активную поддержку этих исследований, проф. Я. Кламут и В. Нижанковского за полезные замечания, высказанные при обсуждении результатов данной работы, и Н.Ю. Шицевалову за помощь в изготовлении монокристалла ScB₂.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС, проект 03-51-3036.

1. H. Rosner, J.M. An, W.E. Pickett, and S.-L. Drechsler, *cond-mat/0203030* (2002).
2. P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, and R. Asokamani, *Phys. Rev.* **B63**, 045115 (2001).
3. T. Tanaka, Y. Ishizawa, E. Bannai, and S. Kawai, *Solid State Commun.* **26**, 879 (1978).
4. T. Tanaka and Y. Ishizawa, *AIP Conf. Proc.* **231**, 46 (1991).
5. G. Levchenko, A. Liashchenko, A. Evdokimova, V. Baumer, V. Filippov, Yu. Paderno, and N. Shitseva-

lova, *J. Solid State Chem.* **179**, 2949 (2006); R. Singh, M. Trenary, and Yu. Paderno, *Surf. Sci. Spectra* **7**, 310 (2000).

6. J. Castaing, R. Caudron, G. Toupance, and P. Costa, *Solid State Commun.* **7**, 1453 (1969).
7. J. Piper, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1907 (1966).
8. S.H. Liu, L. Kopp, W.B. England, and H.W. Myron, *Phys. Rev.* **B11**, 3463 (1975).
9. Y.S. Tyan, L.E. Toth, and Y.A. Chang, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 785 (1969).

The de Haas–van Alphen effect in diborides ScB₂, ZrB₂, and HfB₂

V.B. Pluzhnikov, I.V. Svechkarev, A.V. Dukhnenko, A.V. Levchenko, V.B. Filippov, and A. Czopnik

The hexagonal single crystals of ScB₂, ZrB₂ and HfB₂ are grown and the Fermi surface properties of these compounds are studied by using of the de Haas–van Alphen effect (dHvA) technique. The angular dependences of dHvA-oscillation frequencies in planes (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), (0001) and the effective cyclotron masses are measured. The observed dHvA frequencies range within (0.96–28.8) $\cdot 10^2$ T and the cyclotron masses range from 0.09 m_0 to 0.87 m_0 . For ZrB₂ the experimental values of electron–phonon interaction constant λ for the different sections of its Fermi surface are obtained. The λ value varies from 0.05 up to 0.16.

PACS: 81.05.Je Ceramics and refractories (including borides, carbides, hydrides, nitrides, oxides, and silicides;

71.18.+y Fermi surface: calculations and measurements; effective mass, g -factor;

71.38.–k Polarons and electron-phonon interactions.

Keywords: de Haas-van Alphen effect, diborides, Fermi surface.