

ОСОБЕННОСТИ ФОНОННОГО СПЕКТРА FeSi ПРИ ИЗМЕНЕНИИ АТОМНОГО ОБЪЕМА

П. П. Паршин^{a*}, А. И. Чумаков^{b,a}, П. А. Алексеев^{a,c}, К. С. Немковский^d,
Л. С. Дубровинский^e, А. П. Кантор^{b,e}, Й. Перссон^{f**}, Р. Рюффер^{b***}

^a Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^b European Synchrotron Radiation Facility, BP220, 38043 Grenoble, France

^c Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия

^d Jülich Centre for Neutron Science (JCNS) at Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ),
Forschungszentrum Jülich GmbH, 85747, Garching, Germany

^e Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth
D-95440, Bayreuth, Germany

^f Jülich Centre for Neutron Science JCNS and Peter Grünberg Institut PGI,
JARA-FIT Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425, Jülich, Germany

Поступила в редакцию 24 мая 2016 г.

Детально проанализированы результаты экспериментального исследования эволюции спектра тепловых колебаний атомов железа в моносилциде FeSi в зависимости от двух внешних параметров — температуры (диапазон $T = 46\text{--}297$ К, при $P = 0.1$ МПа) и давления ($P = 0.1$ МПа–43 ГПа, при $T = 297$ К), полученные методом ядерного неупругого рассеяния синхротронного излучения. Уменьшение атомного объема сопровождается перестройкой фононного спектра, которая проявляется, в частности, в расщеплении низкоэнергетического пика в спектре и в увеличении энергий всех фононов. Проведен анализ изменения средней энергии спектра колебаний атомов железа и энергии Дебая при уменьшении атомного объема. Рассмотрены варианты изменения электронного спектра FeSi, которые позволяют объяснить обнаруженные фононные аномалии.

DOI: 10.7868/S004445101612018X

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения, относящиеся к классу так называемых сильнокоррелированных электронных систем (СКЭС), известны уникальными, а порой аномальными, температурными зависимостями своих свойств [1]. Основной особенностью этих соединений, не позволяющей описать их свойства в рамках модели ферми-жидкости, является наличие существенного взаимодействия между электронами проводимости и электронами, локализованными на час-

тично заполненных оболочках. Соединения этого класса обязательно содержат в своем составе, по крайней мере, один химический элемент с незаполненной d - (или f -) оболочкой. Тонкие нюансы взаимодействия электронов, локализованных на d - и f -уровнях, с электронами проводимости и с фононами как раз и обеспечивают возникновение всей гаммы необычных свойств СКЭС.

Ярким представителем СКЭС с d -электронами является моносилцид железа (FeSi), который привлекает неослабевающее внимание исследователей аномальными температурными зависимостями своих магнитных, транспортных, оптических и упругих свойств [2–7]. Моносилцид железа имеет весьма необычную кристаллическую структуру $B20$ [8] с нецентросимметричной пространственной группой

* E-mail: Parshin_PP@nrcki.ru, neupar45@yandex.ru

** J. Persson

*** R. Rüffer

$P2_13$. В кубической ячейке FeSi атомы железа и кремния занимают позиции $4a (x, x, x)$, причем позиционный параметр для железа $x_{\text{Fe}} = 0.137$, а для кремния $x_{\text{Si}} = 0.842$. Окружение атомов как железа, так и кремния состоит из семи (не из шести, восьми или двенадцати, как это обычно бывает в кубических кристаллах) атомов другого элемента; одного на расстоянии $R_1 = 2.29 \text{ \AA}$, трех на расстоянии $R_2 = 2.34 \text{ \AA}$ и еще трех на $R_3 = 2.52 \text{ \AA}$ и шести атомов того же элемента в качестве следующих соседей ($R_4 = 2.75 \text{ \AA}$). По-видимому, столь необычное строение и связанные с ним особенности межатомного взаимодействия и электронного спектра в совокупности с наличием в FeSi локализованных d -электронов железа оказывают определяющее влияние на формирование свойств соединения. При нормальных условиях FeSi — металл. С понижением температуры при $T \sim 150 \text{ K}$ в электронном спектре вблизи уровня Ферми открывается щель и соединение переходит в полупроводниковую фазу [6, 7].

Описанию свойств FeSi в рамках различных модельных представлений посвящено значительное количество теоретических и расчетных работ (см., например, [9, 10] и ссылки к ним). Следует отметить, что в большей части этих исследований взаимодействие электронной и фононной подсистем в явном виде не рассматривается. Развита в работе [11] модель, основанная на представлении о том, что тепловые колебания атомов (тепловой беспорядок) являются движущей силой изменения электронного спектра FeSi, не подтверждается экспериментальными данными, полученными в работе [12]. В работе [13] для интерпретации данных спектроскопии оптических фононов было использовано представление об электрон-фононном взаимодействии в условиях изменяющегося электронного спектра. Согласно модели, предложенной авторами работы [13], при нормальных условиях уровень Ферми находится чуть ниже потолка почти заполненной электроны зоны. С уменьшением температуры энергия Ферми возрастает и уровень выходит в узкую запрещенную зону, что соответствует открытию щели в плотности состояний электронов, ширина которой около 30 мэВ. Модель дает самосогласованную интерпретацию как ширины щели, так и значения температуры перехода в металлическое состояние. Следовательно, можно рассчитывать, что при таком сценарии правильно схватываются основные черты электрон-фононного взаимодействия в FeSi. В дальнейшем именно эта модель будет использована при обсуждении полученных экспериментальных результатов.

Из исследований динамики кристаллической решетки металлов и сплавов [14, 15] известно, что фононный спектр металлов весьма чувствителен к вариации числа свободных электронов: энергия фононов уменьшается с возрастанием и увеличивается с понижением концентрации свободных носителей заряда. Этот эффект хорошо известен [16, 17] и объясняется модификацией фононных частот за счет эффекта экранировки межионного взаимодействия свободными носителями заряда. Величина изменения частот фононов выражается через диэлектрическую проницаемость электронного газа, которая в свою очередь, зависит от плотности состояний на уровне Ферми [18]. Неудивительно поэтому, что перестройка электронного спектра FeSi при понижении температуры и, в частности, уменьшение числа свободных электронов при переходе соединения в полупроводниковую фазу сказываются на силовом межатомном взаимодействии и, следовательно, проявляются в спектре решеточных возбуждений. Действительно, полученные в работах [19–21] результаты свидетельствуют о сильном ужесточении фононного спектра при понижении температуры, существенно большем, чем можно ожидать только за счет усиления межатомного взаимодействия при сжатии решетки. Обнаруженный эффект связывается с открытием щели в электронном спектре, что приводит к существенному уменьшению числа свободных электронов в зоне проводимости. Экранирующее действие электронов убывает, что и проявляется в аномально сильном увеличении энергии фононов при понижении температуры. В работе [21] обсуждается также возможная связь спиновых и решеточных степеней свободы, а перенормировка отдельных фононных мод рассматривается как следствие прямого спин-фононного взаимодействия.

Как было экспериментально установлено в работе [12], основной причиной перестройки электронного спектра FeSi при понижении температуры является уменьшение объема элементарной ячейки (увеличение атомной плотности). Именно уменьшение объема элементарной ячейки приводит к возрастанию энергии Ферми и перестройке электронного спектра соединения, сопровождающейся открытием щели в плотности электронных состояний. Таким образом, атомный объем можно рассматривать как универсальный параметр, управляющий изменением свойств соединения. Изменяя давление, приложенное к образцу, можно получить существенно более сильное изменение атомного объема, чем это имеет место при понижении температуры и, следовательно, достигнуть более существенной модифи-

кации электронных свойств соединения. В свою очередь, изменение электронных свойств найдет свое отражение в вариации фононного спектра. Цель данного исследования заключается в получении информации о связи фононной и электронной подсистем в FeSi при изменении внешних параметров, таких как давление и температура.

Поскольку спектр электронов вблизи уровня Ферми формируется в основном d -состояниями железа [22], можно ожидать, что перестройка электронного спектра скажется, прежде всего, на силовых связях атомов железа. В этом случае парциальный спектр тепловых колебаний атомов железа в наибольшей степени отражает особенности электрон-фононного взаимодействия. В данной работе детально проанализированы результаты экспериментального исследования эволюции спектра тепловых колебаний атомов железа в моносилциде FeSi в зависимости от двух внешних параметров — температуры (диапазон $T = 46$ – 297 К, при $P = 0.1$ МПа) и давления ($P = 0.1$ МПа– 43 ГПа, при $T = 297$ К), полученные нами и частично опубликованные в работах [12, 20].

Динамика атомов железа в FeSi исследована методом ядерного резонансного неупругого рассеяния синхротронного излучения (СИ) [23–26] с разрешением по энергии 0.53 мэВ. В экспериментах использовался образец FeSi, обогащенный до 94.5 % по изотопу ^{57}Fe , структура которого соответствует кубической фазе $B20$, а значение параметра решетки $a = 4.486(1)$ Å хорошо согласуется с литературными данными [8, 27].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты [12, 20] по неупругому ядерному рассеянию были выполнены на экспериментальной линии ядерного резонансного рассеяния ID18 [28] Европейского Центра Синхротронного Излучения (ESRF).

Типичные зависимости вероятности ядерного резонансного неупругого рассеяния от энергии падающего излучения $W(E)$ (в дальнейшем для краткости называемые спектрами ЯРНР), измеренные при давлениях 0.1 МПа и 43 ГПа, представлены на рис. 1. Положение нуля шкалы переданной энергии на рис. 1 соответствует точной энергии ядерного перехода. Узкий пик при $E = 0$ отвечает упругому рассеянию резонансных фотонов. Остальной спектр ЯРНР отражает энергетическое распределение фононов в образце. Правая часть спектра ($E > 0$) соот-

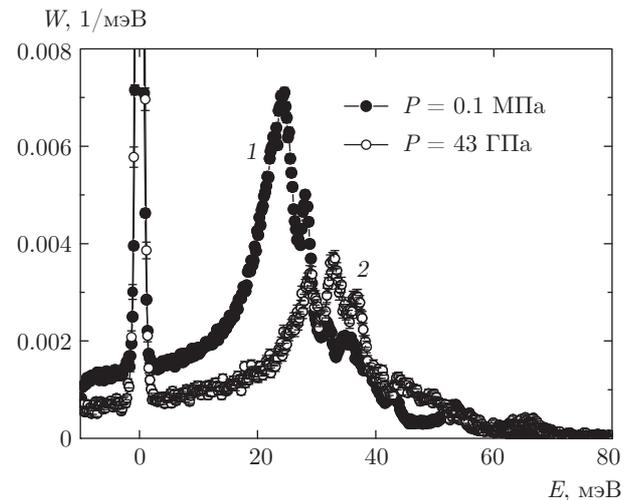


Рис. 1. Экспериментально измеренные спектры ЯРНР синхротронного излучения на образце FeSi при температуре 297 К и следующих давлениях: 1 — 0.1 МПа и 2 — 43 ГПа

ветствует событиям с рождением фононов, а левая часть ($E < 0$) — событиям с поглощением фононов.

Центральный пик, связанный с упругим рассеянием СИ, был вычтен с использованием инструментальной функции спектрометра, которая измерялась дополнительным детектором, регистрирующим рассеяние вперед. Необходимо отметить, что при конечной статистической точности данных, процедура вычитания сильного центрального пика (рис. 1) не дает возможности точного восстановления спектра при малых энергиях, близких по величине к ширине этого пика. В результате спектры колебаний атомов железа были достоверно получены при энергиях $E > 1.5$ мэВ. Дополнительную информацию об экспериментальной установке, методике измерений и особенностях обработки результатов можно найти в работах [12, 20, 28, 29].

На рис. 2 и 3 представлены соответственно парциальные плотности фононных состояний для атомов железа (ППФС) $g_{\text{Fe}}(E)$ в FeSi, полученные при температурах 46 К и 297 К и атмосферном давлении, а также при давлениях 0.1 МПа и 43 ГПа и комнатной температуре. Площади под спектрами равны единице.

По ППФС, полученным при каждом значении температуры и давления, рассчитаны термодинамические параметры для атомов железа в FeSi: средний квадрат тепловых смещений, средняя по спектру энергия E_{SP} (первый момент спектра) и средняя константа силовой связи $B = M\langle E^2 \rangle / \hbar^2$ (табл. 1, 2).

Таблица 1. Средние термодинамические параметры для атомов железа в FeSi в зависимости от температуры

T , К	$\langle u^2 \rangle$, 10^{-3} \AA^2	E_{SP} , мэВ	B , Н/м	E_D , мэВ	c_D , км/с
297	3.67 ± 0.12	29.6 ± 0.2	215.3 ± 1.8	50.8 ± 0.2	4.44 ± 0.03
251	3.13 ± 0.09	29.8 ± 0.2	217.9 ± 1.5	51.3 ± 0.3	4.48 ± 0.03
205	2.59 ± 0.08	30.2 ± 0.2	222.8 ± 1.5	51.9 ± 0.3	4.53 ± 0.03
180	2.31 ± 0.07	30.3 ± 0.2	224.0 ± 1.5	52.4 ± 0.4	4.57 ± 0.03
153	2.07 ± 0.07	30.4 ± 0.2	225.4 ± 1.7	53.0 ± 0.3	4.62 ± 0.03
103	1.66 ± 0.07	30.7 ± 0.3	229.5 ± 1.8	54.2 ± 0.4	4.73 ± 0.04
46	1.39 ± 0.07	30.9 ± 0.3	231.8 ± 1.8	54.4 ± 0.6	4.74 ± 0.05

Таблица 2. Средние термодинамические параметры для атомов железа в FeSi в зависимости от давления

P , ГПа	$\langle u^2 \rangle$, 10^{-3} \AA^2	E_{SP} , мэВ	B , Н/м	E_D , мэВ	c_D , км/с
0.0001	3.65 ± 0.12	29.5 ± 0.2	213.2 ± 2.8	51.0 ± 0.3	4.46 ± 0.03
0.49(6)	3.65 ± 0.17	29.7 ± 0.2	216.5 ± 2.8	51.5 ± 0.4	4.49 ± 0.03
0.96(8)	3.60 ± 0.17	29.9 ± 0.3	219.4 ± 2.8	52.5 ± 0.4	4.58 ± 0.03
2.0(1)	3.46 ± 0.15	30.6 ± 0.3	228.0 ± 2.9	54.9 ± 0.5	4.78 ± 0.04
11.9(5)	3.03 ± 0.15	32.8 ± 0.4	263.8 ± 3.5	57.3 ± 0.5	4.92 ± 0.04
21.0(9)	2.76 ± 0.16	34.7 ± 0.4	294.9 ± 4.5	59.2 ± 0.6	5.04 ± 0.05
43(2)	2.31 ± 0.17	38.2 ± 0.5	355.3 ± 5.8	64.0 ± 0.7	5.34 ± 0.05

Максимальная плотность колебаний атомов железа при нормальных условиях приходится на энергию 24.5 мэВ, а максимальная энергия колебаний 57 мэВ (рис. 2, 3). Эти наблюдения хорошо согласуются с результатами расчетов *ab initio* динамики кристаллической решетки изоструктурного соединения MnSi, в котором масса атомов Mn близка к массе атомов Fe [30].

Спектры имеют довольно сложную структуру, состоящую из нескольких пиков, каждый из которых связан с некоторой совокупностью близких по энергии фононных ветвей спектра колебаний. В случае кристалла с восемью атомами в примитивной ячейке всего имеется 24 фононные ветви (3 акустических и 21 оптическая). Благодаря высокому энергетическому разрешению использованного в эксперименте спектрометра удалось обнаружить тонкую структуру спектра, ранее не наблюдававшуюся. Широкий максимум на энергии 27 мэВ, полученный в нейтронном эксперименте при $T = 10$ К [19], на са-

мом деле состоит из трех пиков (рис. 2). Сходная картина расщепления первого максимума фононного спектра наблюдается и при повышении давления (рис. 3). В то же время, в спектрах $g_{Fe}(E)$, полученных также методом ЯРНР, но с худшим (2.2 мэВ) разрешением по энергии [31], такого расщепления не видно.

Для количественной оценки эволюции различных частей $g_{Fe}(E)$ каждый из спектров, измеренных при различных температурах и давлениях, в диапазоне энергий $E > 22$ мэВ аппроксимировался набором из восьми лоренцианов (по числу реально наблюдаемых пиков). Подгонка проводилась методом наименьших квадратов, при этом для каждого лоренциана варьировались три параметра: положение, ширина на половине высоты и амплитуда. Для каждого из этих параметров вычислялась погрешность его определения, которая в существенной степени зависит от статистической точности измеренных спектров. Результаты подгонки для спектров, изме-

Таблица 3. Положения максимумов в парциальном спектре тепловых колебаний атомов железа в моносилициде FeSi в зависимости от давления на образце

P , ГПа	0.0001	0.49(6)	0.96(8)	2.0(1)	11.9(5)	21.0(9)	43(2)
E_1 , мэВ	21.76 ± 0.14	21.89 ± 0.14	22.15 ± 0.13	22.43 ± 0.13	24.77 ± 0.13	25.74 ± 0.14	28.40 ± 0.16
E_2 , мэВ	24.60 ± 0.15	24.81 ± 0.14	25.13 ± 0.15	25.47 ± 0.15	27.93 ± 0.13	29.57 ± 0.13	33.07 ± 0.16
E_3 , мэВ	28.31 ± 0.13	28.52 ± 0.12	28.71 ± 0.14	29.20 ± 0.13	31.47 ± 0.15	33.23 ± 0.15	36.85 ± 0.15
E_4 , мэВ	31.81 ± 0.11	32.10 ± 0.16	32.40 ± 0.13	32.78 ± 0.15	35.02 ± 0.16	37.05 ± 0.16	40.64 ± 0.17
E_5 , мэВ	35.42 ± 0.16	35.91 ± 0.17	36.30 ± 0.17	36.90 ± 0.18	38.85 ± 0.18	40.74 ± 0.17	44.70 ± 0.19
E_6 , мэВ	39.13 ± 0.17	39.44 ± 0.16	39.92 ± 0.17	40.72 ± 0.18	43.22 ± 0.19	45.32 ± 0.19	50.07 ± 0.19
E_7 , мэВ	43.12 ± 0.10	43.32 ± 0.11	43.73 ± 0.15	44.73 ± 0.14	47.42 ± 0.14	50.10 ± 0.16	55.65 ± 0.16
E_8 , мэВ	53.08 ± 0.10	53.25 ± 0.10	53.56 ± 0.15	54.43 ± 0.14	57.52 ± 0.13	59.98 ± 0.14	65.23 ± 0.16

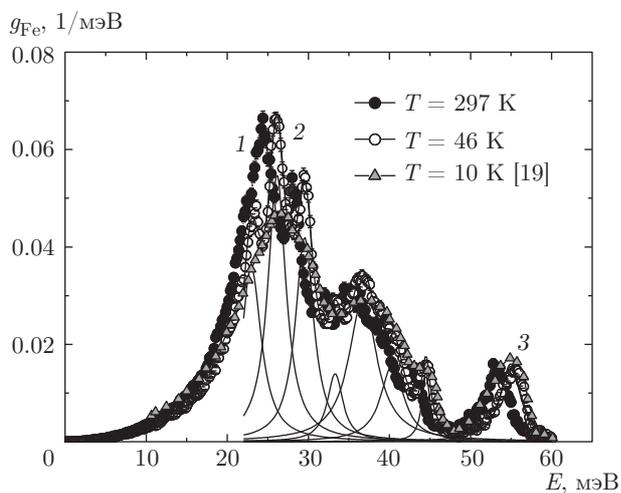


Рис. 2. Парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в моносилициде FeSi при нормальном давлении и следующих температурах: 1 — 297 К, 2 — 46 К, 3 — нейтронвзвешенный спектр колебаний FeSi при $T = 10$ К, взятый из работы [19]. Для спектра, измеренного при 46 К, сплошной линией показаны результат подгонки восемью лоренцианами и набор этих лоренцианов (сплошные тонкие линии)

ренных при $T = 46$ К и при $P = 43$ ГПа, представлены сплошными линиями соответственно на рис. 2 и 3. Данные о положении особенностей спектра при различных давлениях приведены в табл. 3, аналогичные данные, полученные при изменении температуры, приведены в табл. 2 работы [20]. Видно, что энергетические положения всех пиков при понижении температуры и повышении давления смещаются в сторону больших энергий. Это наблюдение согла-

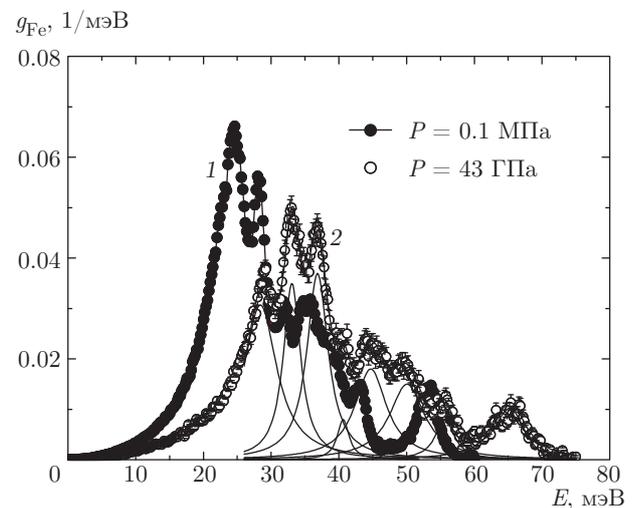


Рис. 3. Парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в моносилициде FeSi при комнатной температуре и следующих давлениях: 1 — 0.1 МПа, 2 — 43 ГПа. Для спектра, измеренного при 43 ГПа, сплошной линией показаны результаты подгонки восемью лоренцианами и набор этих лоренцианов (сплошные тонкие линии)

суется с данными, полученными в работах [19,31], но лучшее разрешение по энергии, достигнутое в данном исследовании, позволяет увидеть не наблюдавшийся ранее эффект.

Для его наблюдения удобно изменить шкалу энергий измеренных спектров так, чтобы по возможности устранить уже известный эффект ужесточения спектров с понижением температуры или с повышением давления. Поскольку при из-

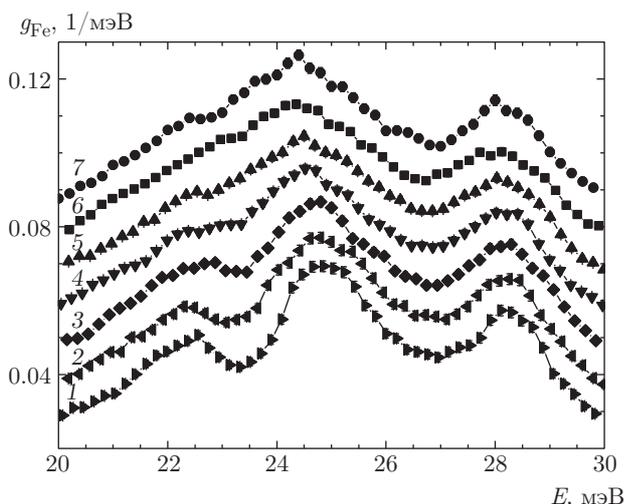


Рис. 4. Парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в FeSi, полученные при разных температурах: 1 — 46 К, 2 — 103 К, 3 — 153 К, 4 — 180 К, 5 — 205 К, 6 — 251 К, 7 — 297 К. Для каждого из спектров шкала энергии построена так, чтобы положение третьего пика оставалось неизменным с температурой. Для удобства восприятия все спектры, начиная со второго, сдвинуты вверх по отношению к предыдущему на 0.01 мэВ^{-1}

менении температуры и давления третий пик не расщепляется, а только изменяется его энергетическое положение, новую шкалу энергий можно привязать к энергии этого пика так, чтобы его энергетическое положение E_3 не изменялось при вариации температуры или давления. Пересчет шкалы энергий осуществлялся по соотношению $E^{new}(P, T) = E^{old}(P, T)E_3^{old}(AMB)/E_3^{old}(P, T)$, где $E^{new}(P, T)$ — новая шкала энергий для спектра, измеренного при давлении P и температуре T ; $E^{old}(P, T)$ — шкала энергий для этого спектра, полученная непосредственно в эксперименте; $E_3^{old}(AMB)$ — энергетическое положение третьего пика при нормальных условиях в старой шкале, а $E_3^{old}(P, T)$ — положение третьего пика при давлении P и температуре T , здесь аббревиатура AMB обозначает нормальные условия ($P = 0.1 \text{ МПа}$, $T = 297 \text{ К}$). Таким образом учитывалась линейная составляющая изменения энергий пиков при изменении объема. Для удобства сравнения полученные спектры были перенормированы так, чтобы площади под ними снова были равны единице (рис. 4, 5).

Из сравнения рис. 4 и 5 видно, что в целом изменения спектров при вариации температуры и давления очень похожи. Такое сходство наводит на мысль о том, что все изменения фононного спектра неза-

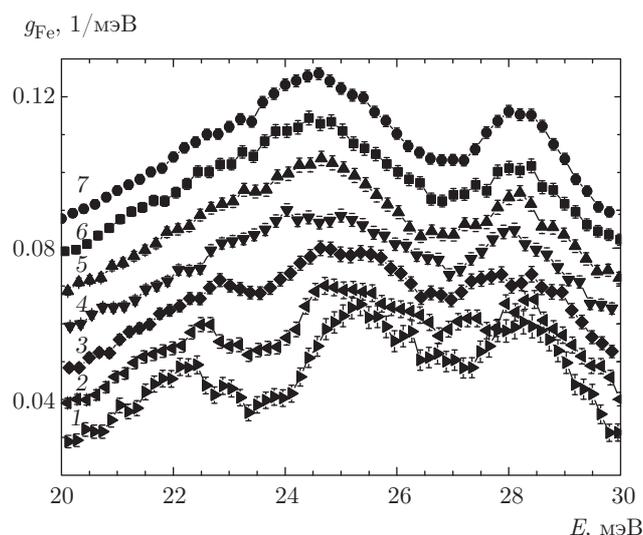


Рис. 5. Парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в FeSi, полученные при разных давлениях: 1 — 43 ГПа, 2 — 21 ГПа, 3 — 11.9 ГПа, 4 — 2 ГПа, 5 — 0.96 ГПа, 6 — 0.49 ГПа, 7 — 0.1 МПа. Для каждого из спектров шкала энергии построена так, чтобы положение третьего пика оставалось неизменным с давлением. Для удобства восприятия все спектры, начиная со второго, сдвинуты вверх по отношению к предыдущему на 0.01 мэВ^{-1}

висимо от того, вызваны они понижением температуры или повышением давления, обусловлены одной и той же физической причиной. Кроме того, в этих спектрах с понижением температуры (рис. 4) и при повышении давления (рис. 5) первых два пика разрешаются все лучше и лучше (провал между ними увеличивается). Объяснить это можно двумя факторами: во-первых, происходит увеличение расстояния между пиками [12], а кроме того, при уменьшении температуры наблюдается уменьшение ширины первого и второго пиков [20]. Важно отметить, что эффект в обоих случаях имеет место при уменьшении объема элементарной ячейки FeSi. Все указанные наблюдения подтверждают сделанный в работе [12] вывод о том, что атомный объем является главным фактором, определяющим структуру электронного спектра соединения и, как следствие, особенности атомной динамики FeSi.

Таким образом, можно констатировать, что изменение фононного спектра FeSi при понижении температуры или при увеличении давления не ограничивается только увеличением частот фононов, как это считалось ранее. Экспериментально установлено, что при уменьшении атомного объема происходит заметная перестройка фононного спектра, наиболее наглядно проявляющаяся в расщеплении первого максимума.

Согласно расчетам динамики кристаллической решетки для моносилицидов группы железа [19, 30], пики в парциальном спектре колебаний атомов железа, обнаруженные при нормальных условиях в диапазоне энергий $22 \text{ мэВ} < E < 27 \text{ мэВ}$, можно отождествить с вкладом в фононный спектр акустических колебаний с волновым вектором вблизи границы зоны Бриллюэна и низколежащих малодисперсионных оптических мод. Обнаруженный эффект расщепления первого пика в спектре тепловых колебаний обусловлен изменением дисперсии некоторых из этих ветвей. Отсюда следует, что имеет место изменение силового межатомного взаимодействия, коррелирующее с перестройкой электронного спектра FeSi при понижении температуры или с повышением давления, т.е. при уменьшении атомного объема. Поскольку расщепленный первый пик определяет максимум парциального спектра тепловых колебаний атомов железа $g_{\text{Fe}}(E)$, можно считать, что, как и предполагалось при постановке задачи, силовые связи атомов железа наиболее чувствительны к изменениям электронного спектра.

В качестве величины, количественно отражающей изменения низкоэнергетической части фононного спектра FeSi ($E < 20 \text{ мэВ}$), где нет явно выраженных пиков, можно использовать энергию обрезания E_D модельного дебаевского спектра $g_D(E)$,

$$g_D(E) = \begin{cases} \frac{3}{E_D^3} E^2, & E \leq E_D \\ 0, & E > E_D \end{cases}; \quad (1)$$

$$\int_0^{E_D} g_D(E) dE = 1,$$

который наиболее адекватно описывает реальный фононный спектр $g(E)$ в области малых энергий. Согласно работам [32, 33], соотношение (2) дает величину энергии обрезания именно такого дебаевского спектра:

$$E_D = \left(\frac{1}{3} \lim_{E \rightarrow 0} \frac{g(E)}{E^2} \right)^{-1/3}. \quad (2)$$

Значение определенной таким образом энергии Дебая E_D можно получить из экспериментальных данных по измерению низкотемпературной теплоемкости [34, 35] или скорости звука [36, 37]. Величину E_D можно получить также из анализа экспериментальных данных по неупругому рассеянию синхротронного излучения или нейтронов [38]. Согласно работе [39], все эти эксперименты дают одну и ту же

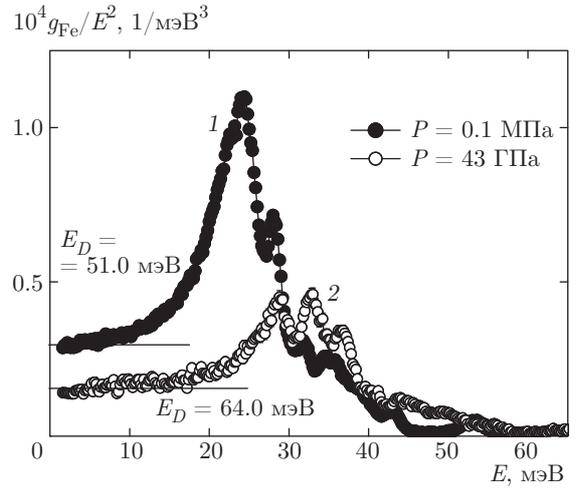


Рис. 6. Приведенные парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в FeSi, полученные при разных давлениях: 1 — 0.1 МПа, 2 — 43 ГПа

физическую величину — энергию Дебая в длинноволновом пределе, — а следовательно, следует ожидать совпадения соответствующих значений E_D .

Для получения E_D экспериментальные данные удобно представить в виде приведенной плотности колебательных состояний атомов железа: $g_{\text{Fe}}(E)/E^2$ (рис. 6). В случае дебаевского спектра, когда $g(E) \propto E^2$ (см. (1)), точки на этой зависимости «ложились» бы на прямую линию, параллельную оси энергий. Если спектр тепловых колебаний нормирован на единицу, то ордината этой прямой $g(E)/E^2 = A_D$ связана с энергией Дебая простым соотношением:

$$E_D = \sqrt[3]{3/A_D}. \quad (3)$$

Известно, что модель Дебая описывает колебания однородного упругого континуума, поэтому в спектрах реальных кристаллов дебаевское поведение наблюдается только для длинноволновых акустических колебаний при самых низких энергиях. В этом случае справедливо соотношение

$$\lim_{E \rightarrow 0} (g_{\text{Fe}}(E)/E^2) = A_D^{\text{Fe}}. \quad (4)$$

Как было показано в работе [40], при исследовании методом ЯРНР атомной динамики многоатомного соединения, в состав которого входит химический элемент с мессбауэровским резонансным изотопом, например, FeSi, соотношение (3) трансформируется в

$$E_D = \sqrt[3]{3M_{\text{Fe}}/\langle M \rangle A_D^{\text{Fe}}}, \quad (5)$$

где E_D — дебаевская энергия соединения, рассчитанная на средний атом, M_{Fe} и $\langle M \rangle$ — соответственно атомная масса резонансного изотопа и средняя атомная масса соединения, а параметр A_D^{Fe} входит в соотношение (4) и его величина может быть получена из экспериментальных данных. В случае исследованного нами образца моносилцида FeSi, с учетом его изотопного состава, $M_{res} = 57$, а $\langle M \rangle = 42.511$ ат. ед. массы.

Значения энергии Дебая E_D для моносилцида FeSi, приходящейся на средний атом, при различных температурах и давлениях, рассчитанные в соответствии с уравнением (5) по методике, описанной в работе [20], представлены в табл. 1, 2. Полученные значения E_D согласуются с величиной $E_D = 54.4$ мэВ, рассчитанной по ультразвуковым данным [36] при $T = 4.8$ К, и с величиной $E_D = 51.3$ мэВ, полученной по результатам измерения низкотемпературной теплоемкости [35], но заметно превышают величину $E_D = 31.8$ мэВ, представленную авторами [34].

Средняя скорость звука c_D , которая в приближении изотропной среды определяется как

$$\frac{1}{c_D^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right),$$

где c_L и c_T — соответственно продольная и поперечная скорости звука, вычислялась по известному соотношению:

$$c_D = \frac{E_D}{\hbar} \sqrt[3]{\frac{V_{at}}{6\pi^2}}. \quad (6)$$

Здесь V_{at} — объем, приходящийся на один атом (атомный объем), величина которого $V_{at} = V/8$, а V — объем кубической элементарной ячейки. Значения c_D при различных температурах и давлениях, приведенные в табл. 1, 2, хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по данным ультразвуковых исследований: $c_D = 4.8$ км/с при $T = 4.8$ К [36] и $c_D = 4.8$ км/с при $P = 2$ ГПа [37], но заметно меньше величин, представленных в работе [31], согласно которой, например, при нормальных условиях $c_D = 5.654(26)$ км/с.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания термодинамических свойств реальных кристаллов при изменении атомного объема за счет температуры или давления обычно используется квазигармоническое приближение. В рамках этого приближения предполагается, что при изменении атомного объема межатомные потенциалы оста-

ются гармоническими (параболические потенциальные ямы с несильно изменяющейся крутизной). В частности, при повышении температуры происходят расширение кристаллической решетки, увеличение межатомных расстояний, уменьшение крутизны потенциальной ямы для атомов и, как следствие, ослабление силовых связей и, соответственно, смягчение частот фононов. Возрастание давления, как и понижение температуры, приводит к уменьшению межатомных расстояний, увеличению крутизны потенциальной ямы для атомов и, соответственно, к усилению силовых связей и ужесточению частот фононов. В рамках этого приближения для количественного описания изменения энергии фононов с объемом используется известное соотношение

$$\partial \ln E_{kj} = -\gamma_{kj} \partial \ln V, \quad (7)$$

которое связывает относительное изменение энергии фонона, имеющего волновой вектор \mathbf{k} и индекс ветви j , с относительным изменением объема элементарной ячейки V . Коэффициент γ_{kj} в этом соотношении называется параметром Грюнайзена, величина которого в общем случае различна для различных фононных мод. Как правило, в расчетах используется усредненный по всем модам параметр Грюнайзена γ , значение которого для большинства твердых тел обычно лежит в диапазоне 1.5–2.5.

Обнаруженное в экспериментах [19, 20] увеличение энергии фононных мод с понижением температуры удается описать в квазигармоническом приближении только с привлечением гигантских значений параметров Грюнайзена $\gamma \sim 10$, а для некоторых фононов $\gamma = 24$ [19]. Для интерпретации полученных результатов привлекается представление о связи аномально сильного ужесточения фононного спектра с изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми. Сама же перестройка электронного спектра соединения, сопровождающаяся открытием щели в плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми и усилением силового межатомного взаимодействия, как было показано в работе [12], обусловлена уменьшением атомного объема. Приложение внешнего давления открывает возможность исследования эволюции фононного спектра в существенно большем диапазоне изменения атомного объема по сравнению с диапазоном, доступным при понижении температуры.

Для дальнейшего обсуждения полученных результатов важным является проведение анализа зависимости спектра колебаний от объема элементарной ячейки V при его изменении с понижением температуры или при повышении давления.

Для вычисления объема кубической элементарной ячейки FeSi при различных температурах использовались экспериментальные данные работы [27]. Предполагалось, что отношение $V(T)/V(297\text{ K})$ не зависит от образца и способа определения параметра кубической решетки, в этом случае, объем при данной температуре T находится как $V(T) = V(297\text{ K})V_{exp}(T)/V_{exp}(297\text{ K})$, где $V_{exp}(T)$ и $V_{exp}(297\text{ K})$ — величины объемов, полученные в [27] соответственно при температурах T и 297 K, а $V(297\text{ K}) = (90.28 \pm 0.06)\text{ \AA}^3$ — объем элементарной ячейки, рассчитанный по нашим данным о параметре решетки при $T = 297\text{ K}$.

Объем элементарной ячейки при достигнутых в эксперименте давлениях рассчитывался по уравнению состояния третьего порядка [41] с параметрами $K_0 = 204.7\text{ ГПа}$ и $K'_0 = 5.6$, взятыми из работы [42], в которой сжимаемость FeSi исследована при давлениях до 53 ГПа, а $V_0 = 90.28\text{ \AA}^3$. Величины объемов кубической элементарной ячейки FeSi, рассчитанные для различных температур и давлений, представлены в табл. 4. Неопределенность полученных значений объема определяется в основном погрешностью параметра кубической ячейки, измеренного при нормальных условиях. Исключение составляют лишь три последние точки по давлению, в которых неопределенность вычисленного объема связана с погрешностью определения давления.

В качестве параметра, характеризующего эволюцию спектра тепловых колебаний атомов железа под действием различных внешних факторов, удобно выбрать E_{SP} — среднюю по ППФС энергию (первый момент ППФС). Вариация ее величины с уменьшением атомного объема отражает изменения не отдельных колебательных мод, а всей фононной подсистемы железа. С другой стороны, энергия Дебая E_D характеризует низкочастотную акустическую часть фононного спектра всего соединения FeSi. Таким образом, на основе полученных экспериментальных результатов можно исследовать зависимость от атомного объема величин, отражающих как изменение фононного спектра соединения в целом (E_D), так и ППФС атомов железа (E_{SP}).

С целью выяснения влияния вариации объема на спектральное распределение тепловых колебаний были построены зависимости относительной средней энергии $E_{SP}(P, T)/E_{SP}(AMB)$, рис. 7, и относительной энергии Дебая $E_D(P, T)/E_D(AMB)$, рис. 8, от относительного атомного объема $V(P, T)/V(AMB)$. В работе [20] подобные зависимости были построены для случая понижения температуры.

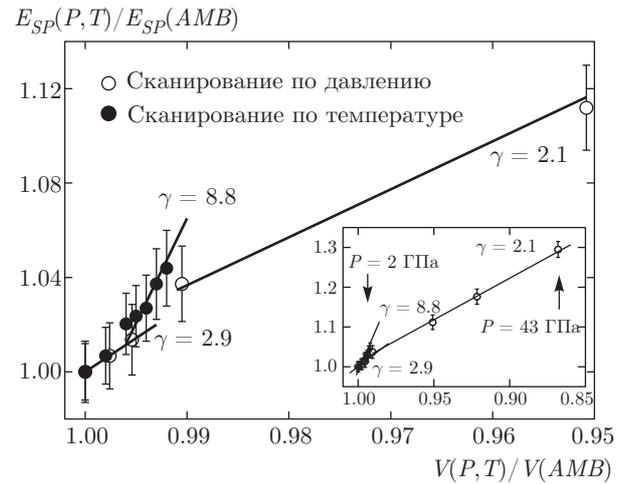


Рис. 7. Изменение средней по ППФС атомов железа энергии с температурой и давлением как функция объема элементарной ячейки. На вставке та же зависимость во всем диапазоне использованных давлений

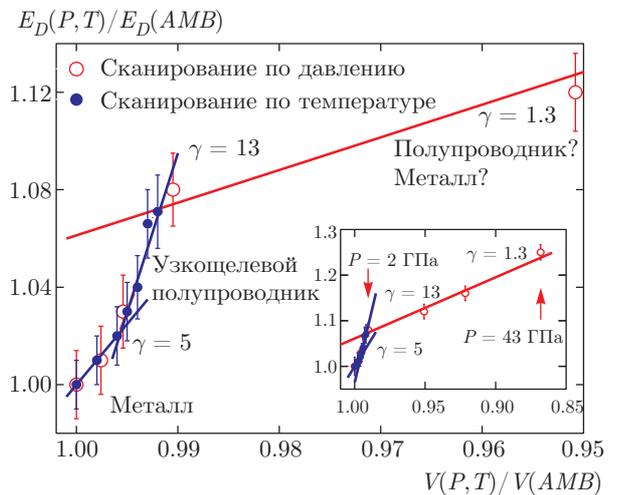


Рис. 8. Изменение энергии Дебая с температурой и давлением как функция объема элементарной ячейки. На вставке та же зависимость во всем диапазоне использованных давлений

Из рис. 7 и 8 следует, что точки, полученные при изменении температуры, ложатся на ту же зависимость, которая получена при изменении давления. Это наблюдение еще раз подтверждает, что атомный объем является главенствующим параметром, определяющим электронные и фононные свойства соединения. В целом, картина сходна с той, которая наблюдалась при рассмотрении эволюции основных пиков фононного спектра FeSi с уменьшением температуры [20], однако в этом случае зависимость состоит из трех участков.

Таблица 4. Значения V объема элементарной ячейки FeSi при различных температурах и давлениях

$T, K (P = 0.1 \text{ МПа})$	297	251	205	180	153	103	46
$V, \text{ \AA}^3$	90.28(6)	90.11(6)	89.94(6)	89.85(6)	89.77(5)	89.66(6)	89.61(6)
$P, \text{ ГПа} (T = 297 \text{ К})$	0.0001	0.49(6)	0.96(8)	2.0(1)	11.9(5)	21.0(9)	43(2)
$V, \text{ \AA}^3$	90.28(6)	90.07(6)	89.86(7)	89.43(9)	85.8(2)	83.2(3)	78.4(4)

В области близкой к нормальным условиям ($0.996 \leq V/V(AMB) \leq 1$) изменение E_{SP} (рис. 7) характеризуется параметром Грюнайзена $\gamma = 2.9 \pm 0.5$. Затем следует область, в которой происходит резкое возрастание E_{SP} с уменьшением объема, здесь $\gamma = 8.8 \pm 0.7$. Наконец, при $V/V(AMB) < 0.99$ ($P > 2 \text{ ГПа}$) наблюдается медленное увеличение E_{SP} с параметром Грюнайзена $\gamma = 2.1 \pm 0.4$.

Зависимость энергии Дебая E_D от атомного объема (рис. 8) также состоит из трех участков с примерно теми же границами, что и на рис. 7, однако значения параметров Грюнайзена несколько различаются. На первом участке изменение E_D описывается параметром Грюнайзена $\gamma = 5 \pm 0.5$. Следующий участок, на котором происходит быстрое возрастание энергии Дебая, характеризуется величиной $\gamma = 13 \pm 1$. На третьем участке E_D медленно возрастает с $\gamma = 1.3 \pm 0.3$.

Анализ данных, приведенных на рис. 7 и 8, показывает, что при $V/V(AMB) < 0.99$ ($P > 2 \text{ ГПа}$) все аномалии заканчиваются и моносилицид железа при дальнейшем уменьшении атомного объема ведет себя абсолютно стандартным образом. Что же произошло в соединении?

Полученные результаты хорошо согласуются с моделью, предложенной в работе [13], и фактически дают дополнительное обоснование этой модели. При атомном объеме, соответствующем условиям, близким к нормальным, соединение является металлом, а уровень Ферми (E_f) находится вблизи потолка почти заполненной нижней зоны (рис. 9). Это состояние отвечает первому участку на рис. 7 и 8 и характеризуется наличием свободных электронов, которые экранируют межатомное взаимодействие, ослабляя силовые связи.

Уменьшение атомного объема при понижении температуры или с увеличением давления в диапазоне до 1 ГПа приводит к возрастанию энергии Ферми. Уровень Ферми поднимается вверх и попадает в запрещенную зону (рис. 9), что соответствует открытию щели в электронном спектре. Нижняя, заполненная, зона становится валентной, а верхняя —

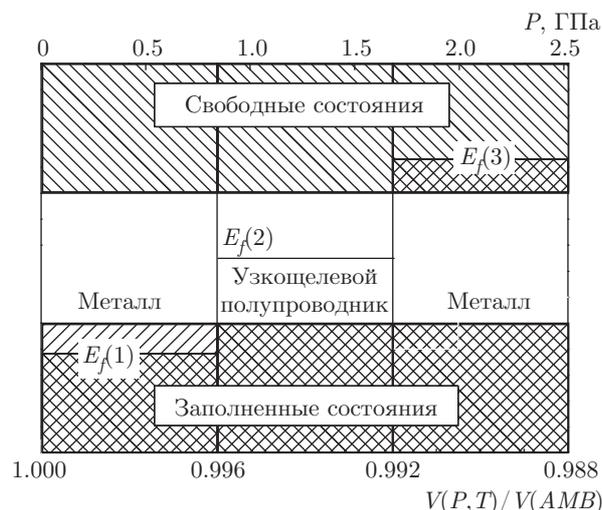


Рис. 9. Модельное представление изменения зонной структуры FeSi в зависимости от атомного объема: $E_f(1)$, $E_f(2)$, $E_f(3)$ — последовательные положения уровня Ферми при уменьшении атомного объема

зона проводимости — практически пуста. Эти зоны разделены узкой запрещенной зоной ($\Delta E \sim kT$) и, следовательно, соединение становится узкощелевым полупроводником. Электроны в верхней зоне могут появиться только за счет термической активации через щель и их концентрация существенно зависит от температуры. Отсюда следует, что концентрация свободных электронов в новой зоне проводимости заметно меньше по сравнению с той, которая была, когда уровень Ферми находился в нижней зоне, да еще и убывает с понижением температуры. Соответственно уменьшается их экранирующее действие, что и приводит к усилению силовых связей и существенному ужесточению фононного спектра. Таким образом, в системе, кроме обычного увеличения энергии фононных мод, связанного со сжатием кристаллической решетки, возникает дополнительный механизм ужесточения фононного спектра, обусловленный уменьшением числа свободных носителей заряда и зависящий от их концентрации.

Этому состоянию соответствуют аномально высокое значение параметра Грюнаизена и второй участок на рис. 7 и 8, который отвечает диапазону $0.992 \leq V/V(AMB) \leq 0.996$. Не исключено также, что имеет место и некоторое увеличение ширины щели при уменьшении атомного объема.

В рамках данного подхода дальнейшее уменьшение атомного объема, которое теперь можно достигнуть только за счет увеличения давления ($P > 2$ ГПа), приводит к тому, что уровень Ферми, поднимаясь выше и выше, выходит из запрещенной зоны и попадает в верхнюю зону, которая теперь становится зоной проводимости (рис. 9). Соединение становится нормальным металлом, а все аномалии, связанные с наличием узкой щели, исчезают. При переходе в металлическое состояние можно было бы ожидать смягчения частот фононов из-за экранирующего действия свободных электронов, однако, в данном случае одновременно происходит и ужесточение спектра, обусловленное сжатием решетки. Частичная компенсация одного эффекта другим приводит к тому, что при увеличении давления спектр все-таки становится более жестким, но этот процесс характеризуется относительно небольшим параметром Грюнаизена $\gamma = 1.3$ (рис. 8).

Возможно и альтернативное объяснение зависимости, представленных на рис. 7, 8. Не исключено, что по мере уменьшения атомного объема происходит увеличение ширины запрещенной зоны. В этом случае второй участок на рис. 7, 8, как и раньше, соответствует состоянию узкощелевого полупроводника ($\Delta E \sim kT$). Дальнейшее увеличение ширины щели при уменьшении атомного объема переводит соединение в состояние полупроводника с широкой запрещенной зоной ($\Delta E \gg kT$). Электронов в зоне проводимости практически нет, и все эффекты, возникавшие из-за наличия в электронном спектре узкой запрещенной зоны, исчезают.

Имеющихся у нас экспериментальных данных недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод в пользу той или другой модели. Однако нам представляется, что модель, предполагающая металлизацию соединения при уменьшении атомного объема, более предпочтительна. Как видно на рис. 7 и 8, переход к участку с $V/V(AMB) < 0.99$ ($P > 2$ ГПа) происходит довольно резко в узком диапазоне изменения объема. Это больше соответствует первой модели, которая имеет более пороговый характер: при некоторой величине атомного объема соединение становится металлом и все. Вторая же модель соответствует скорее постепенному процессу увеличения ширины запрещенной зоны (хотя мож-

но представить ситуацию, когда ширина зоны изменяется быстро). Кроме того, вторая модель при $V/V(AMB) < 0.99$ не предполагает наличия в соединении электронов проводимости, смягчающих фононный спектр. В этом случае следовало бы ожидать, что в полупроводниковой фазе величина параметра Грюнаизена для E_D будет ближе к $\gamma = 2$, а не $\gamma = 1.3$, как это следует из нашего эксперимента. Окончательный ответ на вопрос об эволюции электронных свойств FeSi при уменьшении атомного объема требует проведения прямых исследований этих свойств при высоких давлениях.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ изменений спектров тепловых колебаний атомов железа в узкощелевом полупроводнике FeSi, экспериментально измеренных в диапазоне температур 46–297 К при давлении 0.1 МПа и в диапазоне давлений 0.1 МПа–43 ГПа при температуре 297 К.

При каждом значении температуры и давления рассчитаны термодинамические параметры, характеризующие колебания атомов железа в FeSi: средняя по спектру энергия (первый момент); среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний; средняя силовая постоянная. Для соединения в целом получены значения энергии Дебая в длинноволновом пределе и величины средней скорости звука.

Экспериментально установлено, что изменение фононного спектра при понижении температуры или при увеличении давления не сводится только к его ужесточению. Основное изменение спектра заключается в расщеплении первого пика, которое существенно зависит от температуры и давления. Обнаруженный эффект расщепления первого пика в спектре тепловых колебаний обусловлен изменением дисперсии акустических и низколежащих оптических ветвей и связан с изменением силовых связей, в первую очередь, для атомов железа.

Получено хорошее качественное согласие для зависимостей от атомного объема для параметров, характеризующих спектр колебаний атомов железа (E_{SP}) и фононный спектр FeSi в целом (E_D). Это позволяет рассматривать именно подрешетку железа как фактор, определяющий реакцию атомной динамики в целом на изменение внешних параметров.

На основе совместного анализа данных об изменении средней по фононному спектру энергии и энергии Дебая, полученных при изменении температуры и давления, предложены два возможных

сценария изменения электронного строения FeSi при уменьшении атомного объема. При нормальных условиях соединение — металл, с уменьшением атомного объема оно становится узкощелевым полупроводником. Согласно первому сценарию дальнейшее уменьшение атомного объема приводит к металлизации соединения, а согласно второму — к увеличению ширины запрещенной зоны в электронном спектре и, соответственно, к образованию полупроводникового состояния с широкой запрещенной зоной. Для обоснования выбора между двумя предложенными сценариями требуется проведение дополнительных исследований при высоких давлениях.

Полученные результаты в целом позволяют выделить электрон-фононное взаимодействие в железной подрешетке как физический механизм, связывающий изменение атомного объема с проявлениями тех или иных особенностей в фононном спектре FeSi.

Авторы выражают признательность И. Купенко за техническую помощь в эксперименте, И. Кантору, И. Сергееву и Л. Б. Дубовскому — за полезные дискуссии, а также РФФИ за частичную финансовую поддержку (проекты №№ 14-02-000272а, 14-22-01002 офи-м).

ЛИТЕРАТУРА

- G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 797 (2001).
- V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker, and S. Aarj, *Phys. Rev.* **160**, 476 (1967).
- Z. Schlesinger, Z. Fisk, Zhang Hai-Tao, M. B. Maple, J. F. DiTusa, and G. Aeppli, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1748 (1993).
- D. Mandrus, J. L. Sarrao, A. Migliori, J. D. Thompson, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **51**, 4763 (1995).
- S. Paschen, E. Felder, M. A. Chernikov, L. Degiorgi, H. Schwer, H. R. Ott, D. P. Young, J. L. Sarrao, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **56**, 12916 (1997).
- K. Ishizaka, T. Kiss, T. Shimojima, T. Yokoya, T. Togashi, S. Watanabe, C. Q. Zhang, C. T. Chen, Y. Onose, Y. Tokura, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **72**, 233202 (2005).
- D. Menzel, P. Popovich, N. N. Kovaleva, J. Schoenes, K. Doll, and A. V. Boris, *Phys. Rev. B* **79**, 165111 (2009).
- L. Pauling and A. M. Soldate, *Acta Crystallogr.* **1**, 212 (1948).
- V. I. Anisimov, S. Yu. Ezhov, I. S. Elfimov, I. V. Solovyev, and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1735 (1996).
- V. V. Mazurenko, A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, K. Kharlov, E. Gorelov, A. I. Lichtenstein, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **81**, 125131 (2010).
- T. Jarlborg, *Phys. Rev. B* **76**, 205105 (2007).
- P. P. Parshin, A. I. Chumakov, P. A. Alekseev, K. S. Nemkovskii, J. Perŕon, L. Dubrovinski, A. Kantor, and R. Ruffer, *Phys. Rev. B* **93**, 081102(R) (2016).
- A.-M. Racu, D. Menzel, J. Schoenes, and K. Doll, *Phys. Rev. B* **76**, 115103 (2007).
- Г. Ф. Сырых, М. Г. Землянов, Н. А. Черноплеков, В. М. Колтыгин, *ЖЭТФ* **73**, 313 (1977).
- М. Г. Землянов, Ю. Л. Шитиков, *ФТТ* **31**, вып. 3, 311 (1989).
- I. R. Comersall and B. L. Gyorffi, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1286 (1974).
- А. П. Жернов, Н. А. Черноплеков, Н. Мрозан, *Металлы с немагнитными примесями*, Энергоатомиздат, Москва (1992).
- Д. Пайнс, *Элементарные возбуждения в твердых телах*, Мир, Москва (1965).
- O. Delaire, K. Marty, M. B. Stone, P. R. C. Kent, M. S. Lucas, D. L. Abernathy, D. Mandrus, and B. C. Sales, *PNAS* **108**, 4725 (2011).
- П. П. Паршин, П. А. Алексеев, К. С. Немковский, Й. Перссон, А. И. Чумаков, Р. Рюффер, *ЖЭТФ* **145**, 279 (2014).
- S. Krannich, Y. Sidis, D. Lamago, J.-M. Mignot, H. V. Löhneysen, A. Ivanov, P. Steffens, T. Keller, L. Wang, T. Goering, and F. Weber, *Nature Comm.* **6**, 8961 (2015).
- M. Arita, K. Shimada, Y. Takeda, M. Nakatake, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Negishi, T. Oguchi, T. Saitoh, A. Fujimori, and T. Kanomata, *Phys. Rev. B* **77**, 205117 (2008).
- M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X. W. Zhang, and M. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3828 (1995).
- W. Sturhahn, T. S. Toellner, E. E. Alp, X. W. Zhang, M. Ando, Y. Yoda, S. Kikuta, M. Seto, C. W. Kimball, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3832 (1995).

25. A. I. Chumakov, R. Rüffer, H. Grünsteudel, H. F. Grünsteudel, G. Grübel, J. Metge, O. Leupold, and H. A. Goodwin, *Europhys. Lett.* **30**, 427 (1995).
26. A. I. Chumakov, R. Rüffer, A. Q. R. Baron, H. Grünsteudel, and H. F. Grünsteudel, *Phys. Rev. B* **54**, R9596 (1996).
27. L. Vočadlo, K. S. Knight, G. D. Price, and I. G. Wood, *Phys. Chem. Minerals* **29**, 132 (2002).
28. R. Rüffer and A. I. Chumakov, *Hyperfine Interact.* **97/98**, 589 (1996).
29. V. G. Kohn and A. I. Chumakov, *Hyperfine Interact.* **125**, 205 (2000).
30. D. Lamago, E. S. Clementyev, A. S. Ivanov, R. Heid, J.-M. Mignot, A. E. Petrova, and P. A. Alekseev, *Phys. Rev. B* **82**, 144307 (2010).
31. O. Delaire, L. L. Al-Qasir, J. Ma, A. M. dos Santos, L. Mauger, M. B. Stone, D. L. Abernathy, Y. Xiao, and M. Somayazulu, *Phys. Rev. B* **87**, 184304 (2013).
32. L. S. Salter, *Adv. Phys.* **14**, 1 (1965).
33. R. E. Simon, I. Sergueev, I. Kantor, A. Kantor, J. Perbon, and R. P. Hermann, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 124001 (2014).
34. M. A. Chernikov, L. Degiorgi, E. Felder, S. Paschen, A. D. Bianchi, H. R. Ott, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **56**, 1366 (1997).
35. J. Acker, K. Bohmhammel, G. J. K. van den Berg, J. C. van Miltenburg, and Ch. Kloc, *J. Chem. Thermodynamics* **31**, 15233 (1999).
36. A. E. Petrova, V. N. Krasnorusski, A. A. Shikov, W. M. Yihasz, T. A. Lograsso, J. C. Lashley, and S. M. Stishov, *Phys. Rev. B* **82**, 155124 (2010).
37. M. L. Whitaker, W. Liu, Q. Liu, L. Wang, and B. Lib, *High Press. Res.* **28**, 385 (2008).
38. A. I. Chumakov, A. Bosak, and R. Rüffer, *Phys. Rev. B* **80**, 094303 (2009).
39. T. H. K. Barron and M. L. Klein, *Phys. Rev.* **127**, 1997 (1962).
40. M. Y. Hu, W. Sturhahn, T. S. Toellner, P. D. Mannheim, D. E. Brown, J. Zhao, and E. E. Alp, *Phys. Rev. B* **67**, 094304 (2003).
41. F. Birch, *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).
42. Y. H. Ko, K. J. Kim, C. K. Han, C. Petrovic, R. Hu, H. H. Lee, and Y. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **56**, 832 (2010).