

## ФОНОНЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ ЩЕЛЬ В FeSi

П. П. Паршин<sup>a,\*</sup>, П. А. Алексеев<sup>a,b</sup>, К. С. Немковский<sup>c</sup>,  
 Й. Перссон<sup>d,\*\*</sup>, А. И. Чумаков<sup>a,e</sup>, Р. Рюффер<sup>e\*\*</sup>

<sup>a</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
 123182, Москва, Россия

<sup>b</sup> Научно-исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
 115409, Москва, Россия

<sup>c</sup> Jülich Centre for Neutron Science, Forschungszentrum Jülich GmbH, Outstation at MLZ  
 85747, Garching, Germany

<sup>d</sup> Jülich Centre for Neutron Science JCNS and Peter Grünberg Institut PGI,  
 JARA-FIT, Forschungszentrum Jülich GmbH  
 52425, Jülich, Germany

<sup>e</sup> European Synchrotron Radiation Facility, BP220  
 38043, Grenoble, France

Поступила в редакцию 10 июня 2013 г.

Методом ядерного резонансного неупругого рассеяния синхротронного излучения, в диапазоне температур 46–297 К измерены парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в интерметаллиде FeSi. Установлено существенное смягчение спектра при увеличении температуры. Показано, что наибольшее смягчение тепловых колебаний атомов железа происходит в области длинноволновых акустических фононов, для акустических ветвей вблизи границы зоны Бриллюэна и для низколежащих слабодисперсионных оптических ветвей. Полученные результаты анализируются в рамках представлений, связывающих изменение спектра колебаний атомов железа с температурной эволюцией электронного спектра соединения.

DOI: 10.7868/S0044451014020096

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению моносилицидов переходных металлов группы железа (Mn, Fe, Co) объясняется их необычными транспортными и магнитными [1–4] свойствами, а также широкими перспективами их возможных практических применений. Особое место среди этих соединений занимает моносилицид железа FeSi, для которого, в отличие от MnSi и CoSi, характерны полупроводниковые свойства при низких температурах [5, 6]. Все перечисленные соединения имеют сходную и весьма необычную кристаллическую структуру [7] с не центросимметричной пространственной группой  $P2_13$ . В частности, 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  $x_{\text{Si}} = -0.158$ . Окружение атомов как железа, так и кремния состоит из семи атомов другого элемента, расположенных в трех координационных сферах, и шести атомов того же элемента в качестве следующих соседей. Известно, что при низкой температуре FeSi — узкощелевой полупроводник (щель около 30 мэВ вблизи уровня Ферми), а с повышением температуры щель закрывается и происходит переход в металлическую фазу [2, 8]. Для описания свойств этого соединения широко используется представление, что FeSi является полупроводником с сильными электронными корреляциями, подобными тем, которые имеют место в кондо-изоляторах на основе  $4f$ -металлов [9]. В случае FeSi происходит гибридизация  $d$ -электронов железа с электронами зоны проводимости. Поскольку свойства твердых тел существенно зависят от спектра электронных возбуждений, неудивительно, что многие физические свой-

\*E-mail: zeml@issph.kiae.ru, neupar45@yandex.ru,  
 Parshin\_PP@nrcki.ru

\*\*J. Persson, R. Rüffer

ства FeSi, такие как магнитная восприимчивость, электросопротивление, модули упругости, теплоемкость и тепловое расширение [3, 4, 10–13], следом за плотностью электронных состояний проявляют аномальные зависимости от температуры. Естественно ожидать, что столь существенная перестройка электронного спектра FeSi скажется на силовом межатомном взаимодействии и, следовательно, проявится в спектре решеточных возбуждений. В частности, для фононов с энергией близкой к величине щели в электронном спектре можно ожидать изменения времени жизни фононов с температурой. При закрытии щели и металлизации соединения в зоне проводимости появляются свободные электроны, которые экранируют межатомные потенциалы, что может приводить к изменению частот фононов.

Попытки исследовать влияние температуры на частоты фононов в FeSi были предприняты в нескольких работах. В частности, методами инфракрасной спектроскопии [14, 15] и комбинационного рассеяния света [16, 17] установлено существенное смягчение оптически активных колебаний кристаллической решетки FeSi при повышении температуры. В работе [14] было впервые обнаружено, что в интервале температур 100–200 К происходит резкое возрастание ширины спектральной линии, отвечающей оптическому колебанию с энергией  $E = 180 \text{ см}^{-1}$  (22.5 мэВ). В дальнейшем это наблюдение было подтверждено в работах [16, 17] и на основе анализа результатов [16] получена оценка величины щели в электронном спектре  $E_g = 30$  мэВ. Тут следует подчеркнуть, что выводы, сделанные в этих работах, основаны на данных, полученных только для некоторых, оптически активных колебаний с волновым вектором, отвечающим центру зоны Бриллюэна. В работе [18] методом неупругого рассеяния нейтронов на поликристаллическом образце FeSi предпринята попытка исследования изменений спектра тепловых колебаний с температурой. Обнаружено существенное смягчение спектра при повышении температуры. Надо отметить, что анализ проведен на уровне экспериментально измеряемых нейтронных вращенных спектров колебаний, из которых невозможно извлечь информацию о парциальном вкладе колебаний атомов железа или кремния в общее смягчение спектра.

Поскольку спектр электронов вблизи уровня Ферми формируется в основном  $d$ -состояниями железа [19], можно ожидать, что перестройка электронного спектра при закрытии щели и появление в системе свободных носителей заряда, прежде всего, скажутся на силовых связях атомов железа.

В данной работе для того чтобы обнаружить корреляции изменения силового межатомного взаимодействия с изменением электронных свойств, исследовалась атомная динамика железа в моносилциде FeSi. В частности, в диапазоне температур 46–297 К с достаточно высоким разрешением по энергии впервые получены экспериментальные данные о температурной эволюции парциального спектра тепловых колебаний атомов железа.

Наиболее прямым и самым общим методом экспериментального исследования динамики кристаллической решетки является метод неупругого рассеяния холодных или тепловых нейтронов. В сочетании с техникой изотопического контраста [20, 21] он позволяет непосредственно из экспериментально измеренных спектров неупруго рассеянных нейтронов восстанавливать парциальные спектры тепловых колебаний атомов отдельных химических элементов, а в ряде случаев и фононный спектр соединения в целом. Как правило, для измерения спектра на образце массой около 10 г и при энергетическом разрешении 1–3 мэВ требуется около 12 ч работы на светосильном спектрометре по времени пролета, установленном на высокопоточном специализированном реакторе (например, на спектрометре IN6 в институте Лауэ–Ланжевена).

В случае железа, имеющего мессбауэровский изотоп  $^{57}\text{Fe}$ , открывается другая, более привлекательная, возможность измерения парциального спектра тепловых атомных колебаний. Эта возможность основана на применении относительно недавно развитого метода ядерного резонансного неупругого рассеяния (ЯНР) рентгеновского излучения [22–30]. Экспериментальная реализация этого метода, требующего высокоинтенсивного пучка рентгеновских фотонов, стала возможной только после появления мощных источников синхротронного излучения (СИ).

Метод ЯНР основан на явлении резонансного поглощения рентгеновского излучения низкоэнергетическими ядерными уровнями (эффект Мессбауэра). Ядра с мессбауэровским изотопом могут возбуждаться рентгеновским фотоном, энергия которого отличается от точной энергии ядерного резонанса на некоторую величину  $\pm\Delta E$ , только в том случае, если одновременно в кристалле рождается или поглощается фонон с энергией равной  $\Delta E$ . Таким образом, при сканировании энергии падающего излучения вблизи энергии ядерного резонанса обеспечивается измерение парциальной плотности колебательных состояний для атомов, содержащих ядра с выбранным ядерным уровнем.

Например, чтобы измерить спектр колебаний атомов железа в каком-либо химическом соединении, следует использовать ядерный уровень изотопа  $^{57}\text{Fe}$ , энергия возбуждения которого 14.4125 кэВ. При этом измеряется парциальный спектр тепловых колебаний именно атомов железа независимо от того, в каком химическом соединении и в каком окружении они находятся.

Ядерные уровни имеют намного меньшую энергетическую ширину по сравнению с электронными уровнями атомов, поскольку она определяется большим временем жизни возбужденных состояний ядер. Естественное время жизни возбужденного состояния для  $^{57}\text{Fe}$  составляет 141 нс, что соответствует энергетической ширине ядерного резонанса 4.66 нэВ. Столь малая энергетическая ширина делает ядерный уровень идеальным энергетическим анализатором: наблюдение события упругого поглощения подразумевает, что энергия падающего фотона рентгеновского излучения совпадает с энергией ядерного уровня с точностью до 1 нэВ. Точно так же событие неупругого поглощения подразумевает, что энергия фотона рентгеновского излучения равна энергии ядерного резонанса плюс (либо минус) энергия возбужденного (поглощенного) колебательного состояния. Как и в случае других методов неупругого рассеяния, спектры, измеренные с рождением и поглощением фонона, соотносятся друг с другом в соответствии с обычным принципом детального равновесия, а именно: при энергии  $E$  отношение вероятностей рассеяния с испусканием и с поглощением фонона равно  $\exp(|E|/k_B T)$ .

Таким образом, ЯРНР не требует энергетического анализа рассеянного излучения: энергия, переданная атомным колебаниям или взятая от них, равна разности между энергией падающего излучения и энергией ядерного резонанса. Практически энергетическое разрешение такого эксперимента определяется энергетической шириной полосы падающего на образец рентгеновского излучения. Современная техника монохроматизации рентгеновского излучения с энергией порядка  $10^4$  эВ позволяет достигать разрешения примерно 1 мэВ.

Следует отметить, что из-за высокой энергии возбуждающих квантов в спектрах ЯРНР наблюдается заметный вклад многофононных процессов, когда при рассеянии происходит рождение или поглощение более чем одного фонона. В ряде случаев этот вклад может заметно превышать однофононное рассеяние [31]. При понижении температуры образца вклад многофононных процессов существенно уменьшается [32].

Вероятность упругого резонансного ядерного поглощения без возбуждения или поглощения фононов при данной температуре  $T$  зависит от конкретного вида спектрального распределения тепловых колебаний  $g(E)$  атомов с резонансным изотопом и определяется фактором Лэмба–Мессбауэра  $f_{LM}$

$$f_{LM} = \exp(-\langle u^2 \rangle k^2),$$

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\infty \frac{g(E)}{E} \frac{1 + \exp(-E/k_B T)}{1 - \exp(-E/k_B T)} dE, \quad (1)$$

где  $\langle u^2 \rangle$  — средний квадрат амплитуды тепловых колебаний резонансного ядра при температуре  $T$ ,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор резонансного фотона (для излучения ядра  $^{57}\text{Fe}$   $k = 7.3038 \text{ \AA}^{-1}$ ),  $M$  — масса резонансного ядра, а  $k_B$  — постоянная Больцмана. Если  $f_{LM} \sim 1$ , то вероятность неупругих процессов  $(1 - f_{LM})$  мала и среди них превалирует однофононное поглощение. Если же  $f_{LM} \ll 1$ , то в неупругом поглощении возникает вклад многофононных процессов высокой кратности [29].

При комнатной температуре фактор Лэмба–Мессбауэра для кристаллического ОЦК-железа  $f_{LM} \sim 0.8$  и, следовательно, вклад многофононных процессов поглощения не велик [33]. Как можно судить из данных работы [18], фононный спектр FeSi заметно жестче спектра чистого железа, а значит, и парциальный спектр тепловых колебаний атомов железа в FeSi, скорее всего, жестче фононного спектра металлического железа. Это позволяет надеяться, что методом ЯРНР можно получить достаточно надежную информацию о парциальном спектре колебаний атомов железа в FeSi в диапазоне от низких температур вплоть до комнатной.

Измеряемый в эксперименте спектр ЯРНР прямо пропорционален непосредственно вероятности резонансного ядерного поглощения  $W(E)$  как функции энергии падающего рентгеновского излучения  $E$ . В свою очередь,  $W(E)$  однозначно преобразуется в парциальный спектр тепловых колебаний атомов, содержащих резонансный изотоп  $g_{res}(E)$  [34]. В этом случае не требуются какие-либо дополнительные коррекции, неизбежные, например, при неупругом рассеянии нейтронов. Поскольку резонансный изотоп находится только внутри изучаемого образца, данные не требуют коррекции на фон пустой кассеты и окружения образца. Энергия падающего излучения на порядки величины больше, чем энергия атомных колебаний, следовательно, инструментальная функция одинакова для любой области энергии

измеренных спектров. Поскольку данные набираются между импульсами излучения синхротрона, они свободны от любого фона за исключением космического излучения.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проведения экспериментов специально был синтезирован образец моносилцида железа (FeSi). В качестве исходных компонентов использовались кремний высокой чистоты и железо с обогащением 94.5% по изотопу  $Fe^{57}$ , взятые в соотношении 1:1. Полученный после сплавления поликристаллический слиток массой 85 мг был измельчен в порошок и все дальнейшие опыты проводились с этим порошком.

Фазовый состав образца исследовался методом рентгеновской порошковой дифракции при комнатной температуре. На основе анализа полученной дифрактограммы было установлено, что структура образца соответствует кубической фазе FeSi (пространственная группа  $P2_13$ ), а значение параметра решетки  $a = 4.486 \pm 0.002 \text{ \AA}$  хорошо согласуется с литературными данными [7, 13]. На дифракционной картине отсутствовали рефлексы, отвечающие какому-либо иному соединению системы Fe–Si или исходным компонентам, что свидетельствует об однофазности синтезированного образца. Дополнительная проверка методом гамма-резонансной спектроскопии подтвердила полное отсутствие в образце посторонних фаз, включающих железо.

Эксперимент по неупругому ядерному рассеянию был выполнен на ядерном резонансном спектрометре экспериментальной линии ID18 [31] Европейского Центра синхротронного излучения (ESRF). Накопительное кольцо работало в так называемом режиме  $7/8 + 1$ . Для измерений ЯРНР данный режим не является оптимальным, но при использовании образца, обогащенного по изотопу  $Fe^{57}$ , вполне пригоден для получения данных с хорошей статистической точностью, хотя и за более длительное время.

Для регистрации резонансных фотонов использовался детектор на основе лавинного фотодиода (ЛФД) [35]. Чтобы обеспечить перекрытие максимального телесного угла и, соответственно, повысить интенсивности регистрируемого излучения, детектор устанавливался как можно ближе к образцу снаружи рефрижератора. Инструментальная функция спектрометра измерялась в том же эксперименте с помощью второго ЛФД, установленного на пучке фотонов, прошедших через образец, и реги-

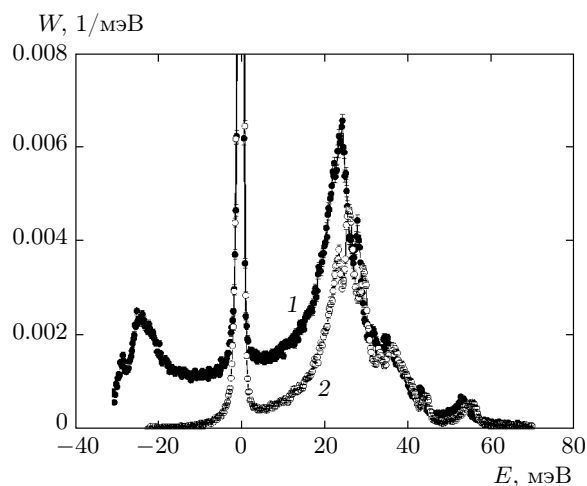


Рис. 1. Экспериментально измеренные спектры ЯРНР синхротронного излучения на образце FeSi: 1 —  $T = 297 \text{ K}$ , 2 —  $T = 46 \text{ K}$

стрирующего когерентное ядерное упругое рассеяние вперед. Поток квантов СИ на образце составлял  $6 \cdot 10^9$  фотонов/с, при размерах пучка  $1.5 \times 0.3 \text{ мм}^2$  (гориз.  $\times$  верт.), ширина аппаратной функции спектрометра на половине высоты (FWHM) равна 1 мэВ, а фон детектора составлял примерно 0.25 имп./мин.

Образец массой 7 мг размещался на холодном штоке гелиевого рефрижератора замкнутого цикла, обеспечивающего точность поддержания температуры образца 0.1 К. Дополнительная информация об экспериментальной установке, методике измерений и особенностях обработки результатов приведена в работах [28–31, 34].

Энергетические зависимости ядерного неупругого поглощения СИ были измерены в диапазоне энергий от  $-30$  до  $70 \text{ мэВ}$  относительно точной энергии ядерного резонанса. Шаг сканирования по энергии  $0.2 \text{ мэВ}$ . В этих условиях хорошая статистическая точность достигалась измерением 30 спектров в течение примерно 17 ч с последующим суммированием этих спектров.

Для дальнейшей обработки и получения парциальных спектров тепловых колебаний атомов железа экспериментально измеренные спектры были преобразованы и нормированы так, чтобы их первый момент по энергии был равен  $E_R$  — энергии отдачи свободного ядра  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_R = \hbar^2 k^2 / 2M = 1.956 \text{ мэВ}$ ).

Энергетические зависимости ядерного поглощения после проведенной нормировки дают вероятность ядерного поглощения  $W(E)$  как функцию энергии падающего рентгеновского излучения [36].

Типичные спектры, измеренные при температурах 46 К и 297 К, представлены на рис. 1. Положение нуля на шкале переданной энергии на рис. 1 соответствует точной энергии ядерного перехода. Узкий пик при  $E = 0$  отвечает упругому поглощению резонансных фотонов. Остальной спектр отражает энергетическое распределение фононов в образце. Правая часть спектра ( $E > 0$ ) соответствует событиям с рождением фононов, а левая часть ( $E < 0$ ) — событиям с поглощением фононов.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Центральный пик, связанный с упругим рассеянием, был вычтен с использованием инструментальной функции спектрометра, которая измерялась детектором, регистрирующим рассеяние вперед. После указанной нормировки и вычитания центрального пика экспериментально измеренные спектры ЯРНР соответствуют неупругой части вероятности ядерного поглощения  $S(E)$ . Необходимо отметить, что при конечной статистической точности данных процедура вычитания сильного центрального пика (рис. 1) не дает возможности точного восстановления  $S(E)$  при малых энергиях, близких по величине к ширине этого пика. В результате функции  $S(E)$ , а следовательно, и спектры колебаний атомов железа были достоверно получены при энергиях  $E > 1.1$  мэВ.

Парциальная плотность колебательных состояний атомов железа  $g_{\text{Fe}}(E)$  в моносилициде FeSi вычислялась с помощью двойного фурье-преобразования функции  $S(E)$  [34]. Стандартная процедура обработки экспериментальных данных включает все необходимые поправки, в том числе и учет многофононных процессов резонансного поглощения. На рис. 2 представлены зависимости  $g_{\text{Fe}}(E)$ , полученные при температурах 46 К и 297 К. Площади под спектрами нормированы на единицу.

По спектрам, полученным при каждой температуре (46 К, 103 К, 153 К, 180 К, 205 К, 251 К и 297 К), рассчитаны средние термодинамические параметры для атомов железа: средний квадрат тепловых смещений, фактор Лэмба – Мессбауэра, средняя по спектру энергия и средняя константа силовой связи  $B = M \langle E^2 \rangle / \hbar^2$  (табл. 1).

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 элементарной

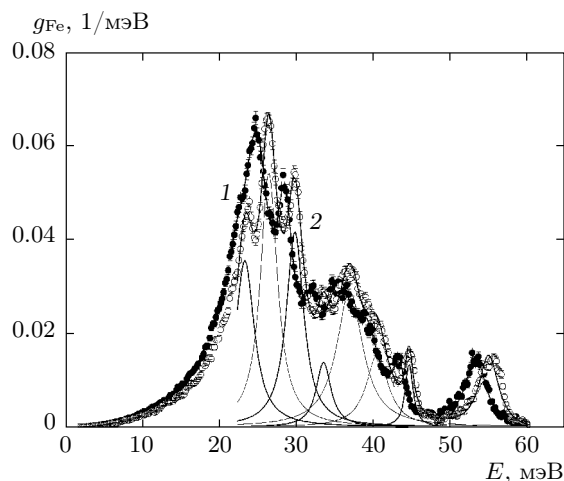


Рис. 2. Парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в моносилициде FeSi: 1 —  $T = 297$  К, 2 —  $T = 46$  К. Сплошные линии — результат подгонки восемью лоренцианами. Для спектра, измеренного при  $T = 46$  К, показаны все лоренцианы

ячейке всего имеются 24 фононные ветви с различной поляризацией (3 акустические и 21 оптическая). Благодаря высокому энергетическому разрешению использованного в эксперименте спектрометра (1 мэВ во всем диапазоне энергий) удалось обнаружить тонкую структуру спектра, ранее не наблюдавшуюся. В частности, при  $T = 46$  К в диапазоне энергий 22–32 мэВ наблюдаются три хорошо разрешенных пика (рис. 2), тогда как по данным нейтронного эксперимента [18] при  $T = 10$  К при энергии 26 мэВ наблюдается один широкий максимум.

Для количественной оценки температурной эволюции различных частей  $g_{\text{Fe}}(E)$  каждый из спектров, измеренных при различных температурах, в диапазоне 22–60 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 спектра, измеренного при  $T = 46$  К, представлены на рис. 2. Удовлетворительно описать спектр меньшим количеством лоренцианов не удается. Данные о положении особенностей спектра при различных температурах приведены в табл. 2.

**Таблица 1.** Средние термодинамические параметры для атомов железа в FeSi:  $\langle u^2 \rangle$  — средний квадрат тепловых смещений,  $f_{LM}$  — фактор Лэмба–Мессбауэра,  $\langle E_{SP} \rangle$  — средняя по спектру энергия,  $B = M\langle E^2 \rangle/\hbar^2$  — средняя константа силовой связи и  $E_D$  — энергия Дебая

$T, \text{ К}$	$\langle u^2 \rangle, 10^{-3} \text{ \AA}^2$	$f_{LM}$	$\langle E_{SP} \rangle, \text{ мэВ}$	$B, \text{ н/м}$	$E_D, \text{ мэВ}$
46	$1.39 \pm 0.05$	$0.929 \pm 0.001$	$30.9 \pm 0.2$	$231.8 \pm 1.8$	$54.4 \pm 0.6$
103	$1.66 \pm 0.06$	$0.916 \pm 0.001$	$30.7 \pm 0.2$	$229.5 \pm 1.8$	$54.2 \pm 0.4$
153	$2.07 \pm 0.07$	$0.896 \pm 0.002$	$30.4 \pm 0.2$	$225.4 \pm 1.7$	$53.0 \pm 0.3$
180	$2.31 \pm 0.07$	$0.885 \pm 0.002$	$30.3 \pm 0.2$	$224.0 \pm 1.5$	$52.4 \pm 0.4$
205	$2.59 \pm 0.08$	$0.872 \pm 0.002$	$30.2 \pm 0.2$	$222.8 \pm 1.5$	$51.9 \pm 0.3$
251	$3.13 \pm 0.09$	$0.847 \pm 0.003$	$29.8 \pm 0.2$	$217.9 \pm 1.5$	$51.3 \pm 0.3$
297	$3.67 \pm 0.12$	$0.824 \pm 0.003$	$29.6 \pm 0.2$	$215.3 \pm 1.8$	$50.8 \pm 0.2$

**Таблица 2.** Положения максимумов в парциальном спектре тепловых колебаний атомов Fe в моносилциде FeSi в зависимости от температуры образца

$T, \text{ К}$	46	103	153	180	205	251	297
$E_1, \text{ мэВ}$	$22.97 \pm 0.10$	$22.78 \pm 0.13$	$22.60 \pm 0.11$	$22.34 \pm 0.13$	$22.19 \pm 0.10$	$21.90 \pm 0.17$	$21.71 \pm 0.20$
$E_2, \text{ мэВ}$	$26.13 \pm 0.11$	$25.91 \pm 0.10$	$25.59 \pm 0.11$	$25.40 \pm 0.13$	$25.18 \pm 0.14$	$24.79 \pm 0.15$	$24.53 \pm 0.10$
$E_3, \text{ мэВ}$	$29.53 \pm 0.10$	$29.38 \pm 0.10$	$29.14 \pm 0.11$	$29.00 \pm 0.10$	$28.81 \pm 0.11$	$28.51 \pm 0.12$	$28.23 \pm 0.12$
$E_4, \text{ мэВ}$	$33.30 \pm 0.10$	$33.25 \pm 0.13$	$33.01 \pm 0.11$	$32.80 \pm 0.12$	$32.50 \pm 0.14$	$32.14 \pm 0.14$	$31.70 \pm 0.11$
$E_5, \text{ мэВ}$	$36.72 \pm 0.11$	$36.66 \pm 0.14$	$36.44 \pm 0.14$	$36.25 \pm 0.14$	$35.97 \pm 0.15$	$35.60 \pm 0.15$	$35.43 \pm 0.17$
$E_6, \text{ мэВ}$	$40.34 \pm 0.17$	$40.12 \pm 0.18$	$39.98 \pm 0.20$	$39.93 \pm 0.18$	$39.57 \pm 0.18$	$39.20 \pm 0.19$	$39.07 \pm 0.19$
$E_7, \text{ мэВ}$	$44.51 \pm 0.10$	$44.25 \pm 0.11$	$44.05 \pm 0.12$	$43.86 \pm 0.11$	$43.65 \pm 0.10$	$43.31 \pm 0.11$	$43.10 \pm 0.11$
$E_8, \text{ мэВ}$	$54.95 \pm 0.13$	$54.95 \pm 0.13$	$54.39 \pm 0.15$	$54.28 \pm 0.14$	$53.94 \pm 0.14$	$53.51 \pm 0.15$	$53.24 \pm 0.14$

В качестве величины, количественно отражающей температурные изменения низкоэнергетической части спектра ( $E < 20$  мэВ), где нет явно выраженных пиков, можно использовать энергию Дебая. С этой целью экспериментальные результаты удобно представить в виде приведенной плотности колебательных состояний атомов железа:  $g_{\text{Fe}}(E)/E^2$  (рис. 3). В случае дебаевского спектра, когда  $g(E) \sim E^2$ , точки на этом графике «ложились» бы на прямую линию, параллельную оси энергий. Согласно определению энергии Дебая  $E_D$ , если спектр тепловых колебаний нормирован на единицу, то ордината этой прямой  $g(E)/E^2 = A_D$  связана с энергией Дебая простым соотношением

$$E_D = \sqrt[3]{3/A_D}. \tag{2}$$

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

$$\lim_{E \rightarrow 0} (g(E)/E^2) = A_D = 3/E_D^3. \tag{3}$$

Как было показано в работе [37], при исследовании методом ЯРНР атомной динамики многоатомного соединения, в состав которого входит химический элемент с мессбауэровским резонансным изотопом, например, FeSi, соотношение (2) трансформируется в

$$E_D = \sqrt[3]{3M_{res}/\langle M \rangle A_D^{res}}, \tag{4}$$

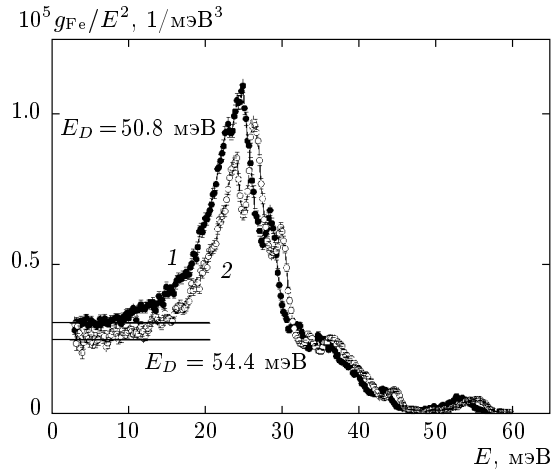


Рис. 3. Приведенные парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в моносилициде FeSi: 1 —  $T = 297$  К, 2 —  $T = 46$  К

где  $E_D$  — дебаевская энергия соединения, рассчитанная на средний атом,  $M_{res}$  и  $\langle M \rangle$  — соответственно атомная масса резонансного изотопа и средняя атомная масса соединения. В случае исследованного нами образца моносилицида FeSi с учетом его изотопного состава  $M_{res} = 57$ , а  $\langle M \rangle = 42.508$  ат. ед.

Можно считать, что при комнатной температуре в диапазоне 2–5 мэВ приведенный спектр не зависит от энергии (рис. 3), в этом случае  $A_D^{res}(297\text{ К})$  можно определить как среднее значение функции  $g(E)/E^2$  в этом диапазоне энергий. Для всех остальных температур значение

$$A_D^{res}(T) = \lim_{E \rightarrow 0} (g_{res}(E)/E^2)$$

вычислялось по известному  $A_D^{res}(297\text{ К})$  и соотношению площадей под соответствующими приведенными спектрами в диапазоне 2–5 мэВ. Полученные таким образом значения  $A_D^{res}(T)$  в соответствии с формулой (4) были использованы для вычисления дебаевской энергии  $E_D$  моносилицида FeSi при различных температурах (табл. 1). Рассчитанные значения энергии Дебая согласуются с оценкой, сделанной в работе [10] на основе ультразвуковых исследований монокристалла FeSi, и заметно превышают величину  $E_D = 31.8$  мэВ, представленную авторами работы [5] по данным измерения низкотемпературной теплоемкости.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже отмечалось, перестройка электронного спектра FeSi, связанная с закрытием щели в плотно-

сти электронных состояний с повышением температуры, может проявляться в спектре тепловых колебаний. Естественно ожидать, что появление в системе свободных электронов приведет к смягчению фононных частот, а время жизни некоторых фононов будет зависеть от температуры. Поэтому анализ полученных результатов проводится в рамках предположения о связи изменений в электронном спектре FeSi с эволюцией спектра тепловых колебаний атомов железа.

На основе сравнения спектров, измеренных при разных температурах (рис. 2), можно утверждать, что с повышением температуры образец парциальный спектр тепловых колебаний атомов железа смягчается, и энергетические положения всех пиков смещаются в область более низких энергий (табл. 2). Это наблюдение согласуется с данными об изменении с температурой нейтроновзвешенного спектра тепловых колебаний FeSi [18].

Сравнение парциального спектра тепловых колебаний атомов железа с нейтроновзвешенным спектром тепловых колебаний всего соединения [18] показывает, что атомы железа в разной степени участвуют во всех колебательных модах. В частности, при энергиях выше 30 мэВ относительный вклад тяжелых атомов железа в спектральное распределение оптических колебаний уменьшается. Это наблюдение хорошо согласуется с результатами расчетов *ab initio* динамики кристаллической решетки изоструктурного соединения MnSi, в котором масса атомов Mn близка к массе атомов Fe [38].

Полученные данные свидетельствуют также о том, что изменение спектра происходит неравномерно и различные его участки ведут себя с температурой по-разному. В частности, в диапазоне энергий 20–30 мэВ происходит заметная перестройка спектра: при понижении температуры разделяются два пика с энергиями  $E_1 = 22.97$  мэВ и  $E_2 = 26.13$  мэВ (рис. 2). Согласно расчетам динамики кристаллической решетки для моносилицидов группы железа [18, 38], эти пики можно отождествить с вкладом в фоннный спектр продольных акустических колебаний с волновым вектором на границе зоны Бриллюэна и низколежащих малодисперсионных оптических мод.

Анализ температурной эволюции парциального спектра тепловых колебаний атомов железа в моносилициде FeSi начнем, опираясь на данные об изменении с температурой характерных интегральных параметров спектра. В частности, средняя по спектру энергия колебаний (первый момент спектра)  $\langle E_{SP} \rangle$  характеризует изменение спектра в целом,

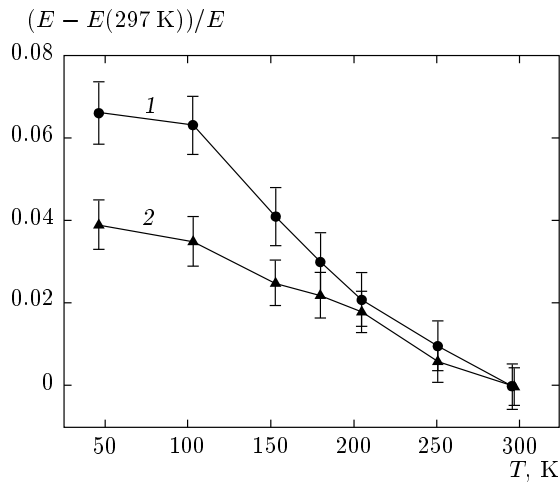


Рис. 4. Температурные зависимости относительных изменений: 1 — энергии Дебая  $E_D$ , 2 — средней по спектру энергии  $\langle E_{SP} \rangle$

а энергия Дебая  $E_D$ , которая определяется спектром колебаний в области длинноволновых акустических фононов и отражает изменение низкочастотной части спектра. На рис. 4 представлены зависимости относительных изменений этих величин от температуры. По оси ординат отложено относительное изменение энергии:  $\Delta E(T)/E(T) = 1 - E(297 \text{ K})/E(T)$ , причем  $\Delta E(T) = E(T) - E(297 \text{ K})$ . На рис. 4 видно, что, во-первых, по мере понижения температуры (при  $T < 200 \text{ K}$ ) относительное увеличение энергии Дебая, а следовательно, и энергии длинноволновых акустических фононов, имеет существенно большую величину, чем относительное увеличение средней по спектру энергии. Во-вторых, обе зависимости имеют характерный излом (изменение производной) при  $T = 100 \text{ K}$ . Скорость относительного изменения энергии резко убывает при этой температуре. Можно предположить, что в полученных зависимостях отражается перестройка электронного спектра соединения. Действительно, при низкой температуре спектр электронов в FeSi характеризуется наличием щели вблизи уровня Ферми, что приводит к отсутствию свободных носителей заряда в зоне проводимости. Соединение является узкощелевым полупроводником, и энергия фононов слабо зависит от температуры. С повышением температуры щель закрывается, в зоне проводимости появляются свободные электроны, которые экранируют межатомное взаимодействие, сложившееся в полупроводниковой фазе. В результате силовое межатомное взаимодействие ослабевает и энергии фононов уменьшаются, причем они уменьшаются тем сильнее, чем больше

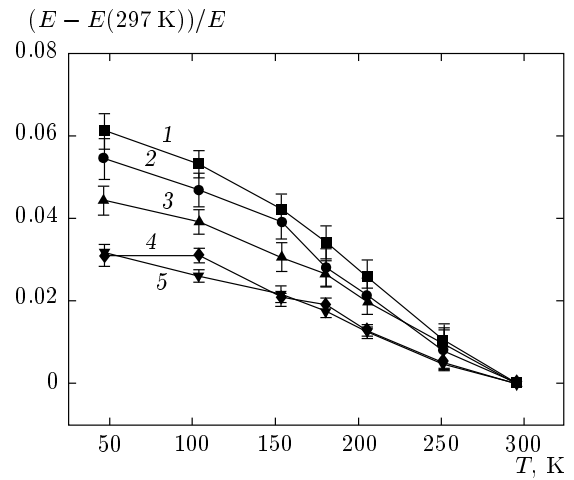


Рис. 5. Температурные зависимости относительных изменений энергетических положений различных пиков в парциальном спектре тепловых колебаний атомов железа: 1 —  $E_2$ , 2 —  $E_1$ , 3 —  $E_3$ , 4 —  $E_8$ , 5 —  $E_7$

концентрация свободных носителей заряда в зоне проводимости. Исходя из этого анализа, можно заключить, что при температуре  $T = 100 \text{ K}$  начинается постепенное закрытие щели в электронном спектре, что и приводит к уменьшению энергии тепловых колебаний. Полученные данные свидетельствуют также о том, что низкочастотная акустическая часть спектра колебаний атомов железа, из которой определяется энергия Дебая, более чувствительна к изменениям в электронной подсистеме, чем спектр в целом. При температуре  $T > 200 \text{ K}$  щель в электронном спектре полностью закрыта [39], концентрация свободных электронов в зоне проводимости не изменяется и обе зависимости практически совпадают. Резюмируя, можно сказать, что с повышением температуры при  $T > 100 \text{ K}$  происходит заметное уменьшение энергии тепловых колебаний атомов железа в моносилциде FeSi, связанное с закрытием щели в электронном спектре и с металлизацией соединения, причем в наибольшей степени смягчаются низкочастотные акустические колебания.

Рассмотрение температурной эволюции энергетического положения пиков в спектре тепловых колебаний атомов железа (рис. 5) показывает, что с увеличением температуры происходит существенное уменьшение энергий, характеризующих положение всех пиков спектра. В наибольшей степени смягчение проявляется для пиков, связанных с акустическими и низколежащими оптическими модами (пики 1 и 2), в то время как средние и высоколежа-



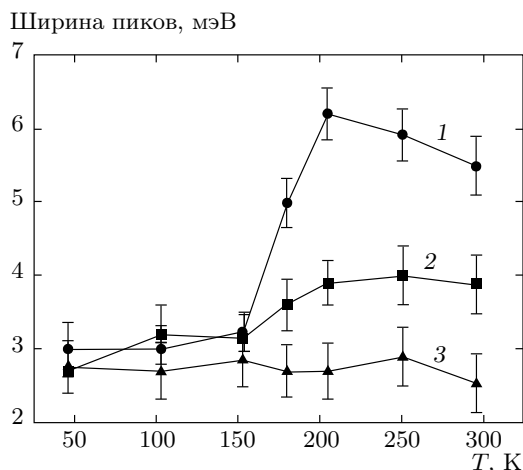


Рис. 6. Зависимость ширины первых трех пиков от температуры: 1 —  $E_1$ , 2 —  $E_2$ , 3 —  $E_3$

щие оптические моды смягчаются заметно слабей. Указанное наблюдение позволяет заключить, что именно для акустических и низколежащих оптических ветвей фононного спектра имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие. Поскольку первых три пика в спектре тепловых колебаний атомов железа являются наиболее сильными (рис. 2), можно утверждать, что именно атомы железа вносят основной вклад в колебания кристаллической решетки FeSi на этих энергиях. Следовательно, электрон-фононное взаимодействие в наибольшей степени проявляется в тех фононных модах, для которых вклад колебаний атомов железа является определяющим.

На всех зависимостях (рис. 5) наблюдается увеличение наклона кривой при температуре 100–150 К, что, по всей видимости, подтверждает вывод о влиянии перестройки электронного спектра, связанной с закрытием щели, на частоты фононных мод. Кроме того, можно утверждать, что в исследованном соединении имеет место спектральная зависимость электрон-фононного взаимодействия.

Эволюция электронного спектра с температурой и, в частности, закрытие щели в плотности электронных состояний, может приводить к изменению времени жизни фононов, энергия которых близка к ширине щели [16, 17, 40]. Таким образом, температурная зависимость ширины линий в спектре тепловых колебаний может дать важную информацию о величине щели и о ее поведении в зависимости от температуры. Можно ожидать, что подобные эффекты с большой вероятностью будут наблюдаться

для тех ветвей спектра колебаний, для которых характерно наиболее сильное электрон-фононное взаимодействие. Действительно, изменение ширины с температурой наиболее сильно проявляется для первого пика (рис. 6), заметно слабее — для второго, а ширина третьего пика (как и всех остальных) вообще не зависит от температуры. Видно, что с нагревом образца, при температуре  $T = 153$  К начинается довольно резкое увеличение ширины первого пика, при  $T = 205$  К его ширина удваивается, а при дальнейшем повышении температуры остается практически неизменной. Примерно так же ведет себя с температурой и ширина второго пика, но в этом случае ее возрастание заметно меньше и составляет всего около 30% от величины при  $T = 153$  К. Полученные зависимости можно связать с эволюцией щели в электронном спектре. В диапазоне температур  $T < 153$  К энергия фононов, отвечающих первому пику в парциальном спектре колебаний атомов железа, меньше ширины щели, они не могут участвовать в процессе термической активации перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, а значит, время жизни этих фононов не лимитируется поглощением электронами и не зависит от температуры. С возрастанием температуры энергия этих фононов снижается, но ширина щели уменьшается быстрее, и при некоторой температуре возникает ситуация, когда энергия рассматриваемых фононов начинает превышать величину щели. Теперь их энергии уже хватает для перевода электронов в зону проводимости, следовательно, открывается дополнительный канал поглощения фононов, что и приводит к сокращению их времени жизни. При дальнейшем увеличении температуры щель в электронном спектре исчезает, полупроводник становится металлом, время жизни фононов определяется рассеянием на электронах проводимости и уже не зависит от температуры. Подобные эффекты хорошо известны для систем с узкой щелью в спектре электронов, в частности, для сверхпроводников. В работе [40] величина щели в спектре электронов при переходе в сверхпроводящее состояние  $Nb_3Sn$  была определена из данных по неупругому когерентному рассеянию нейтронов на основе анализа температурного изменения ширины фононных пиков вблизи критической температуры.

По аналогии с работой [40] будем считать, что ширина щели в спектре электронных состояний совпадает по величине с энергией того пика в спектре колебаний, ширина которого резко возрастает с температурой (рис. 6). В рамках такого подхода оказывается, что при  $T = 180$  К значение шири-

ны щели в электронном спектре лежит в интервале 22.3–25.4 мэВ, который определяется энергиями, соответствующими первому и второму пикам в спектре колебаний атомов железа (см. табл. 2).

Полученная оценка ширины щели хорошо согласуется с данными работ [16, 17] и в то же время существенно отличается от значений 60–70 мэВ, получаемых методами инфракрасной спектроскопии [15, 41] в случае, когда рассеяние оптического излучения происходит без участия фононов (прямая щель, разделяющая валентную зону и зону проводимости при одном и том же значении волнового вектора). В той же работе [15] имеются, однако, данные, что в системе существует и непрямая щель, разделяющая зоны электронного спектра в разных точках зоны Бриллюэна. Величина этой не прямой щели по данным работы [15] составляет 10 мэВ, и в процессе рассеяния инфракрасного излучения участвует фотон с  $E = 17$  мэВ. Авторы работы [41] также приводят данные о наличии в FeSi прямой (81 мэВ) и не прямой (28.4 мэВ) щелей в спектре электронов, причем в последнем случае при наблюдении не прямой щели в рассеянии участвует фотон с энергией  $E = 22.9$  мэВ.

Таким образом, анализ полученных результатов дает при  $T = 180$  К оценку величины щели (22–25 мэВ), несильно отличающейся от значений не прямой щели, полученных в работах [15, 41]. Необходимо заметить, что эти величины получены из анализа температурной эволюции ширины пиков в спектре колебательных состояний. Каждый из этих пиков связан не с одной колебательной модой, как это имеет место в случае когерентного неупругого рассеяния нейтронов [40] или в экспериментах по комбинационному рассеянию света [16, 17], а с некоторой совокупностью колебательных мод, усредненной по различным направлениям в зоне Бриллюэна. Следовательно, можно предположить, что приведенные выше значения ширины щели соответствуют различным вариантам такого усреднения.

Как известно, в модели гармонического кристалла энергия тепловых возбуждений не зависит от температуры, а следовательно, и фононный спектр такого кристалла не изменяется с температурой. Вполне очевидно, что в реальных кристаллах применение гармонического приближения может быть оправдано только при низких температурах, когда средний квадрат тепловых смещений атомов невелик. Для описания термодинамических свойств реальных кристаллов при изменении температуры обычно используется квазигармоническое приближение. Предполагается, что изменение частот фононов при

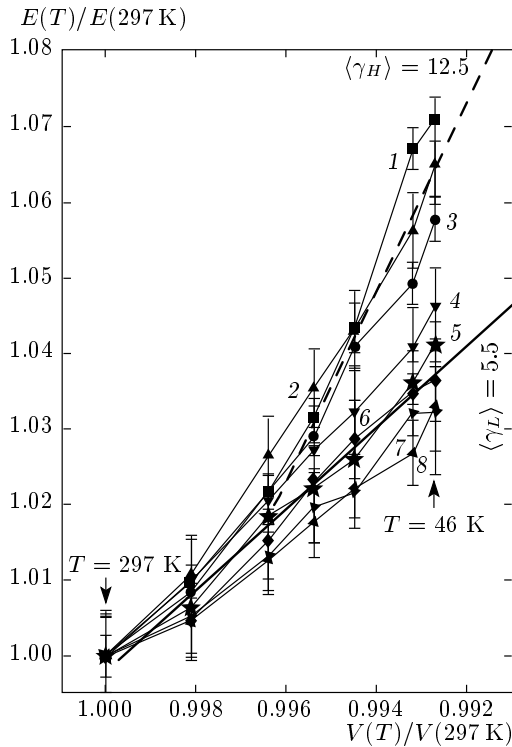
вариации температуры происходит только за счет изменения межатомных расстояний при тепловом расширении (сжатии) кристаллической решетки. В частности, при повышении температуры происходит расширение кристаллической решетки, увеличение межатомных расстояний, ослабление силовых связей, и соответственно, смягчение частот фононов. Для количественного описания изменения частот фононов с температурой используется известное соотношение

$$\partial \ln \omega_{kj} = -\gamma_{kj} \partial \ln V, \quad (5)$$

которое связывает относительное изменение частоты фононной моды, имеющей волновой вектор  $k$  и поляризацию  $j$ , с относительным изменением объема элементарной ячейки  $V$ . Коэффициент  $\gamma_{kj}$  в этом соотношении называется параметром Грюнайзена, величина которого в общем случае различна для различных мод. Как правило, в расчетах используется усредненный по всем модам параметр Грюнайзена  $\gamma$ , значение которого для большинства кристаллов обычно лежит в диапазоне 1.5–2.5.

В работе [18] на основе анализа температурной эволюции нейтронно-взвешенного спектра тепловых колебаний FeSi в диапазоне температур 10–750 К было установлено, что для описания температурных изменений спектра в квазигармоническом приближении требуются значения параметра Грюнайзена существенно, для некоторых фононных мод на порядок величины, превышающие обычные величины. Кроме того, требуется заметная температурная зависимость параметров Грюнайзена. Авторы связывают эти результаты со значительным ангармонизмом межатомного взаимодействия в FeSi, обусловленным включением сильного электрон-фононного взаимодействия при перестройке электронного спектра. Поскольку спектр электронов вблизи уровня Ферми формируется в основном  $d$ -состояниями железа, естественно ожидать, что в парциальном спектре тепловых колебаний атомов железа и, в частности, для мод, вовлеченных в сильное электрон-фононное взаимодействие, подобные эффекты могут проявляться значительно сильнее, чем в усредненном по всем атомам нейтронно-взвешенном спектре.

В связи с этим для основных пиков в измеренных экспериментально спектрах, а также и для средней по спектру энергии и для энергии Дебая, были построены зависимости их относительных энергий  $E(T)/E(297 \text{ К})$  от относительного объема  $V(T)/V(297 \text{ К})$  кубической элементарной ячейки при понижении температуры (рис. 7). В расчетах использовались результаты работы [13] об изме-



**Рис. 7.** Изменение характерных энергий частичного спектра тепловых колебаний атомов железа с температурой как функция объема элементарной ячейки: 1 —  $E_D$ , 2 —  $E_2$ , 3 —  $E_1$ , 4 —  $E_3$ , 5 —  $\langle E_{SP} \rangle$ , 6 —  $E_5$ , 7 —  $E_8$ , 8 —  $E_7$

нении объема  $V$  элементарной ячейки FeSi с температурой. Из этих данных для каждой из реализованных в эксперименте температур были получены относительные объемы элементарной ячейки.

Если эффективный параметр Грюнаизена  $\gamma_i$  для  $i$ -го пика при температуре  $T_1$  в соответствии с соотношением (5) определить как

$$\gamma_i = (\Delta E_i / E_i(297 \text{ K})) / (\Delta V / V(297 \text{ K})),$$

где  $\Delta E_i = E(T_2) - E(T_1)$ ,  $\Delta V = V(T_2) - V(T_1)$ , а  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) — две последовательные точки по температуре из числа реализованных в нашем эксперименте, то значение углового коэффициента для отрезка, соединяющего точки  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 7), как раз и будет равно величине  $\gamma_i(T_1)$ .

Полученные данные можно разделить на две группы, одна из которых объединяет пики  $E_3$ ,  $E_5$ ,  $E_7$ ,  $E_8$  и  $\langle E_{SP} \rangle$ . Зависимость  $E(T)/E(297 \text{ K})$  от относительного объема  $V(T)/V(297 \text{ K})$  для колебательных мод, отвечающих каждому из этих пиков, можно аппроксимировать прямой линией, угловой коэффициент которой даст усредненный по температуре параметр Грюнаизена  $\langle \gamma_i \rangle$ , характеризующий

моды с данной энергией. Значения  $\langle \gamma_i \rangle$  для этой группы пиков лежат в интервале 4.4–6.8, а величина усредненного по всем пикам параметра Грюнаизена  $\langle \gamma_L \rangle = 5.5 \pm 1.0$  (жирная линия на рис. 7).

В то же время для пиков  $E_1$ ,  $E_2$  и для энергии Дебая наблюдается иная, более сложная картина. Зависимость  $E(T)/E(297 \text{ K})$  от относительного объема  $V(T)/V(297 \text{ K})$  для этих мод не удается описать одним, усредненным по температуре, параметром Грюнаизена. В диапазоне температур  $T > 205 \text{ K}$  в пределах погрешности поведение этих мод еще можно описать с помощью  $\langle \gamma_L \rangle = 5.5$ . При понижении температуры ниже 205 K усредненный параметр Грюнаизена возрастает и становится равным  $\langle \gamma_H \rangle = 12.5 \pm 1.5$  (штриховая линия на рис. 7).

Если под ангармонизмом тепловых колебаний понимать зависимость фононного спектра от температуры, то можно констатировать, что полученные результаты свидетельствуют об аномально сильном ангармонизме кристаллической решетки FeSi. Важно отметить, что в данном случае, по крайней мере, для некоторых мод, сильная зависимость энергий фононов от температуры обусловлена перестройкой электронного спектра, приводящей к изменению межатомного взаимодействия. В тех случаях, когда усредненный параметр Грюнаизена не зависит от температуры, относительное изменение характерных энергий спектра колебаний атомов железа примерно пропорционально относительному изменению объема элементарной ячейки. Это означает, что изменение большей части спектра тепловых колебаний при повышении температуры можно объяснить расширением кристаллической решетки FeSi, но с аномально высокими значениями параметров Грюнаизена.

Для фононов, вовлеченных в сильное электрон-фононное взаимодействие (акустические и низколежащие оптические моды), ситуация существенно иная. Раскрытие щели в электронном спектре при понижении температуры и исчезновение в зоне проводимости свободных носителей заряда приводят к дополнительному (по сравнению с эффектом теплового сжатия кристаллической решетки) ужесточению их энергии, что и отражается на увеличении эффективного параметра Грюнаизена для этих мод при понижении температуры.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ядерного резонансного неупругого рассеяния СИ при температурах 46, 103, 153, 180, 205,

251, 297 К измерены парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в образце FeSi, обогащенном изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Установлено, что атомы железа совершают колебания во всей полосе фононного спектра FeSi, но основной вклад дают в колебания решетки с энергиями  $E < 30$  мэВ. Экспериментально обнаружено существенное уменьшение энергий всех пиков спектра, а также энергии Дебая и средней по спектру энергии при повышении температуры. Показано, что наибольшее смягчение тепловых колебаний атомов железа происходит в области длинноволновых акустических фононов (мерой температурной эволюции которых служит изменение энергии Дебая) для акустических ветвей вблизи границы зоны Бриллюэна и для низколежащих слабодисперсионных оптических ветвей. Анализ полученных результатов выполнен с привлечением модели, связывающей изменение спектра колебаний атомов железа с температурной эволюцией электронного спектра соединения. Установлено, что изменения энергетических положений пиков в спектре колебаний коррелируют с закрытием щели в электронном спектре при повышении температуры.

Оценка, сделанная на основе анализа температурной зависимости ширины пиков, связанных с акустическими и низколежащими оптическими ветвями, показывает, что при  $T = 180$  К значение ширины щели в электронном спектре лежит в интервале 22.3–25.4 мэВ. Сделан вывод о том, что именно эти фононы, а также длинноволновые акустические колебания в наибольшей степени вовлечены в электрон-фононное взаимодействие.

Для различных пиков в спектре тепловых колебаний сделаны оценки параметра Грюнайзена. Полученные величины заметно превышают обычное для большинства соединений значение ( $\gamma \sim 2$ ). Показано, что зависимость усредненного параметра Грюнайзена от температуры, коррелирующая с закрытием щели в электронном спектре, наблюдается только для акустических колебаний и низколежащих оптических мод, в наибольшей степени вовлеченных в электрон-фононное взаимодействие.

Авторы выражают признательность А. С. Иванову за исключительно полезные дискуссии при обсуждении результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-12077-ОФИ-м, 11-02-00121).

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker, and S. Aarj, Phys. Rev. **160**, 476 (1967).
2. Z. Schlesinger, Z. Fisk, Zhang Hai-Tao, M. B. Maple, J. F. DiTusa, and G. Aeppli, Phys. Rev. Lett. **71**, 1748 (1993).
3. D. Mandrus, J. L. Sarrao, A. Migliori, J. D. Thompson, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **51**, 4763 (1995).
4. S. Paschen, E. Felder, M. A. Chernikov et al., Phys. Rev. B **56**, 12916 (1997).
5. M. A. Chernikov, L. Degiorgi, E. Felder et al., Phys. Rev. B **56**, 1366 (1997).
6. K. Breuer, S. Messerli, D. Purdie, M. Carnier, M. Hengsberger, and Y. Baer, Phys. Rev. B **56**, R7061 (1997).
7. L. Pauling and A. M. Soldate, Acta Crystallogr. **1**, 212 (1948).
8. K. Ishizaka, T. Kiss, T. Shimojima et al., Phys. Rev. B **72**, 233202 (2005).
9. P. Riseborough, Adv. Phys. **49**, 257 (2000).
10. A. E. Petrova, V. N. Krasnorusski, A. A. Shikov et al., Phys. Rev. B **82**, 155124 (2010).
11. J. Acker, K. Bohmhammel, G. J. K. van den Berg, J. C. van Miltenburg, and Ch. Kloc, J. Chem. Thermodyn. **31**, 1523 (1999).
12. J. L. Sarrao, D. Mandrus, A. Migliori, Z. Fisk, and E. Busher, Physica B **199–200**, 478 (1994).
13. L. Vočadlo, K. S. Knight, G. D. Price, and I. G. Wood, Phys. Chem. Minerals **29**, 132 (2002).
14. A. Damascelli, K. Schulte, D. van der Marel, and A. A. Menovsky, Phys. Rev. B **55**, R4863 (1997).
15. D. Menzel, P. Popovich, N. N. Kovaleva, J. Schoenes, K. Doll, and A. V. Boris, Phys. Rev. B **79**, 165111 (2009).
16. A.-M. Racu, D. Menzel, J. Schoenes, and K. Doll, Phys. Rev. B **76**, 115103 (2007).
17. A.-M. Racu, D. Menzel, J. Schoenes, M. Marutzky, S. Johnsen, and B. B. Iversen, J. Appl. Phys. **103**, 07C912 (2008).
18. O. Delaire, K. Marty, M. B. Stone et al., PNAS **108**, 4725 (2011).
19. M. Arita, K. Shimada, Y. Takeda et al., Phys. Rev. B **77**, 205117 (2008).

20. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, П. И. Солдатов, ЖЭТФ **101**, 750 (1992).
21. П. П. Паршин, М. Г. Землянов, Р. А. Бранд, ЖЭТФ **128**, 785 (2005).
22. M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 3828 (1995).
23. W. Sturhahn, T. S. Toellner, E. E. Alp et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 3832 (1995).
24. A. I. Chumakov, R. Rüffer, H. Grünsteudel et al., Europhys. Lett. **30**, 427 (1995).
25. A. I. Chumakov, A. Q. R. Baron, R. Rüffer, H. Grünsteudel, H. F. Grünsteudel, and A. Meyer, Phys. Rev. Lett. **76**, 4258 (1996).
26. A. I. Chumakov, R. Rüffer, A. Q. R. Baron, H. Grünsteudel, and H. F. Grünsteudel, Phys. Rev. B **54**, R9598 (1996).
27. A. Chumakov and R. Rüffer, Hyperfine Interact. **113**, 59 (1998).
28. A. I. Chumakov, Phys. Stat. Sol. (b) **215**, 165 (1999).
29. A. I. Chumakov and W. Sturhahn, Hyperfine Interact. **123/124**, 781 (1999).
30. A. I. Chumakov, A. Barla, R. Rüffer, H. F. Grünsteudel, and H. Grünsteudel, Phys. Rev. B **58**, 254 (1998).
31. R. Rüffer and A. I. Chumakov, Hyperfine Interact. **97/98**, 589 (1996).
32. A. Barla, R. Rüffer, A. I. Chumakov, and J. Metge, Phys. Rev. B **61**, R14881 (2000).
33. A. I. Chumakov, R. Rüffer, A. Q. R. Baron, H. Grünsteudel, and H. F. Grünsteudel, Phys. Rev. B **54**, R9596 (1996).
34. V. G. Kohn and A. I. Chumakov, Hyperfine Interact. **125**, 205 (2000).
35. A. Q. R. Baron, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **352**, 665 (1995).
36. Y. J. Lipkin, Phys. Rev. B **52**, 10073 (1995).
37. M. Y. Hu, W. Sturhahn, T. S. Toellner et al., Phys. Rev. B **67**, 094304 (2003).
38. D. Lamago, E. S. Clementyev, A. S. Ivanov et al., Phys. Rev. B **82**, 144307 (2010).
39. M. Arita, K. Shimada, Y. Takeda et al., Phys. Rev. B **77**, 205117 (2008).
40. J. D. Axe and G. Shirane, Phys. Rev. Lett. **30**, 214 (1973).
41. V. V. Glushkov, B. P. Gorshunov, E. S. Zhukova et al., Phys. Rev. B **84**, 073108 (2011).