

10,01

Аномальные низкочастотные фононы в ZrB_{12}

© Ю.С. Поносов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
E-mail: ponosov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 ноября 2016 г.)

Исследовано влияние давления и температуры на низкочастотные линии ($100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$) в спектрах комбинационного рассеяния света монокристаллов ZrB_{12} и LuB_{12} . Эти особенности идентифицированы как однофононные и двухфононные возбуждения акустических ветвей фононного спектра. В ZrB_{12} наблюдаемые спектры более структурированы и свидетельствуют о развитии фононных аномалий при понижении температуры. Несмотря на то, что низкочастотные особенности фононного спектра в ZrB_{12} обладают большим изотермическим коэффициентом Грюнайзена, их изобарический коэффициент Грюнайзена имеет отрицательную величину. Это указывает на большие вклады ангармонизма четвертого порядка, намного превосходящие объемные эффекты. Появление узких линий в области $155\text{--}175\text{ cm}^{-1}$ при $T < 100\text{ K}$ предполагает возможность структурного перехода при неполном смягчении решетки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема Электрон, 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-02-00952).

Работа частично выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44488.413

1. Введение

Динамика решетки каркасных (cage) структур, в которых слабосвязанный атом металла совершает квазилокальные колебания в области большого свободного пространства внутри каркаса, в последние годы привлекает значительное внимание. Сделано предположение, что в таких системах, как пирокслоры, клатраты и наполненные скуттерудиты, ангармонизм таких локальных колебаний может благоприятствовать повышению температуры сверхпроводящего перехода и увеличению термоэлектрической эффективности [1–3]. К классу каркасных систем относятся гексабориды и додекабориды переходных и редкоземельных металлов. Металлические додекабориды ZrB_{12} и LuB_{12} кристаллизуются в структуре UB_{12} (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Атом металла расположен в центре усеченного октаэдра B_{24} . Эти соединения обладают существенно различными температурами перехода в сверхпроводящее состояние: $T_c = 6\text{ K}$ для ZrB_{12} [4] и $T_c = 0.42\text{ K}$ для LuB_{12} [5]. Данные тепловой [6] и оптической [7,8] спектроскопии позволяют предположить, что такая разница обусловлена более сильной связью акустических фононов (колебаний атомов металла) с электронами в случае ZrB_{12} . Оценка частоты акустических фононов в ZrB_{12} на основе этих экспериментов дает значение $\omega \sim 14\text{--}15\text{ meV}$ ($\sim 117\text{ cm}^{-1}$). Значительный ангармонизм этих колебаний предполагался на основе большого значения макроскопического коэффициента Грюнайзена ($\gamma \sim 4$), полученного из измерений теплоемкости и теплового расширения. Нейтронные исследования ZrB_{12}

и LuB_{12} показали, что в обеих системах акустические моды имеют узкое распределение частот: вблизи 17.5 meV ($\sim 140\text{ cm}^{-1}$) в ZrB_{12} и 14 meV ($\sim 115\text{ cm}^{-1}$) в LuB_{12} [9–11].

Влияние температуры и давления на спектр низкочастотных фононов исследовано недостаточно. Эти колебания в принципе могут наблюдаться в однофононных и двухфононных спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) боридов. Кроме разрешенных правилами отбора для идеальных структур пиков в гексаборидах и додекаборидах наблюдается ряд особенностей, относительно идентификации которых нет единого мнения [12–19]. Часть из них связана с двухфононным рассеянием, на что указывает наблюдение пиков вблизи удвоенной частоты мод E_g и A_{1g} ($2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) во всех боридах. Другие, вероятно, обусловлены нарушением правил отбора вследствие наличия вакансий в подрешетках металла и бора. Так, в [19] показано, что наблюдаемые в YB_6 и LaB_6 низкочастотные полосы в области $60\text{--}220\text{ cm}^{-1}$ определены обусловлены однофононным и двухфононным КРС от акустических колебаний в этих гексаборидах. Недавнее наблюдение в спектрах КРС ZrB_{12} низкотемпературного пика в области 100 cm^{-1} , интерпретированного как бозонный пик, предложено в качестве одного из аргументов в пользу существования перехода в фазу каркасного стекла [20]. Целью настоящей работы является исследование барических (до 4 ГПа) и температурных ($15\text{--}650\text{ K}$) зависимостей низкочастотных особенностей в спектрах КРС ZrB_{12} и LuB_{12} , а также установление их связи с эволюцией спектров акустических колебаний исследуемых додекаборидов.

2. Эксперимент

Исследуемые монокристаллические образцы высокого качества были выращены методом вертикального бесстигмального индукционного зонного плавления в атмосфере аргона в лаборатории тугоплавких соединений редкоземельных элементов ИПМ НАН Украины (Киев). Детали получения образцов ZrB_{12} и LuB_{12} представлены в [21]. Измерения были проведены как на образцах с естественным изотопным составом, так и на образцах, обогащенных изотопами ^{10}B и ^{11}B . Аппаратура и детали эксперимента описаны в [19].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены поляризованные спектры КРС ZrB_{12} , полученные при двух температурах для монокристалла с естественным содержанием изотопов. Спектры КРС восприимчивости $\chi''(\omega)$ получены делением интенсивности на $(n(\omega, T) + 1)$, где $n(\omega, T)$ — фактор Бозе–Эйнштейна. В спектрах наблюдается пять узких фонных линий, разрешенных в КРС для структуры додекаборидов: две моды E_g при 643 и 1009 cm^{-1} , две моды T_{2g} при 793 и 1090 cm^{-1} и мода A_{1g} при 1083 cm^{-1} . Две последние моды имеют близкие частоты и не были разрешены в более ранних исследованиях [16,17]. Эти высокочастотные линии и фонные особенности в области до 320 cm^{-1} накладываются на широкий фон, интенсивность которого стремится к нулю при $\omega \rightarrow 0$ для всех температур. Как было показано в [22–24], это рассеяние в бориде обусловлено внутризонными электронными переходами вблизи уровня Ферми, спектр которых существенно перенормируется при изменении температуры. При высоких температурах такие спектры хорошо описываются релаксационным выражением [25]

$$\chi''(\omega) = N_f \frac{\omega \Gamma(\omega)}{\omega^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (1)$$

где N_f — плотность электронных состояний на уровне Ферми, Γ — частота релаксации электронов. Как видно из рис. 1, спектры электронного КРС в ZrB_{12} даже при низких температурах неплохо описываются уравнением (1), которое и было использовано для подгонки и вычитания электронного фона при различных температурах.

Полученные фонные спектры после умножения на $(n(\omega, T) + 1)$ (что восстанавливает измеренные спектры за вычетом фона) показаны на рис. 2 для различных симметрий рассеяния и разных изотопных составов ZrB_{12} , а также для $Lu^{11}B_{12}$. В случае LuB_{12} они содержат довольно узкие линии при ~ 115 и ~ 230 cm^{-1} , частоты которых не меняются для образцов различного изотопного состава. Энергия первой линии совпадает с энергией пика плотности состояний акустических фононов [9–11], второй пик имеет вдвое большую энергию. В ZrB_{12} низкочастотная структура наблюдается до

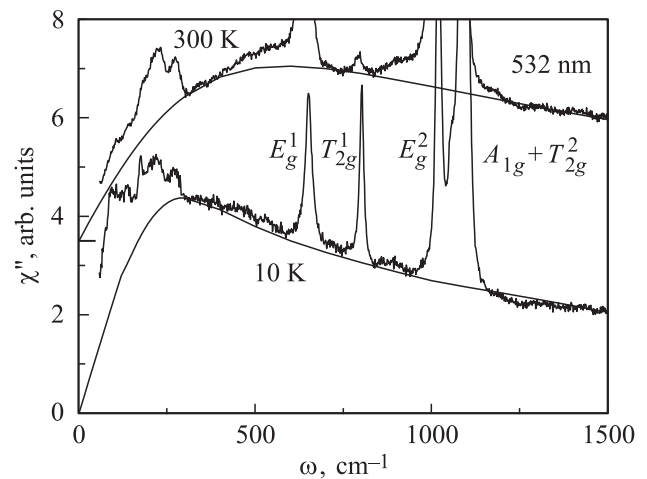


Рис. 1. Спектры КРС ZrB_{12} с естественным изотопным составом, измеренные при двух температурах с возбуждением на длине волны 532 nm . Линиями показана аппроксимация спектров электронного рассеяния света (фонного рассеяния) уравнением (1). Верхний спектр сдвинут для удобства рассмотрения.

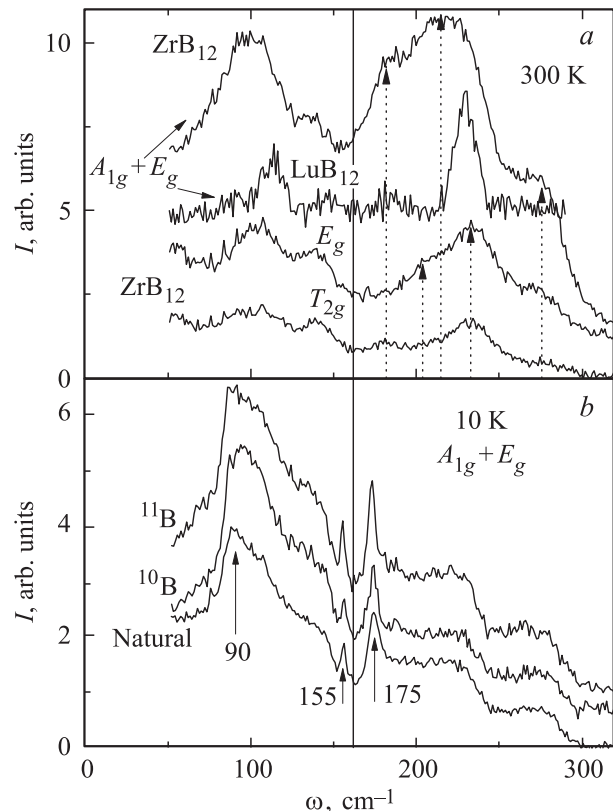


Рис. 2. Низкочастотные фонные спектры с возбуждением на длине волны 633 nm . Сплошная вертикальная линия разделяет однофононную и двухфононную области спектра. *a* — различные симметричные компоненты спектров $Zr^{11}B_{12}$ и $Lu^{11}B_{12}$, интенсивность $Lu^{11}B_{12}$ спектра увеличена в 5 раз, $T = 300$ K . Вертикальными пунктирными стрелками отмечены пики в спектрах; *b* — спектры образцов ZrB_{12} различного изотопного состава, $T = 10$ K . Числа — частоты пиков, показанных стрелками.

частот $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$, граница высокочастотной структуры имеет вдвое большую энергию. Очевидные пики вблизи $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$ и на удвоенной частоте $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют измеренному и рассчитанному пику плотности состояний акустических фононов ZrB_{12} [9,11]. В обоих материалах низкочастотные структуры мы связываем с плотностью состояний акустических фононов, которые неактивны в спектрах КРС идеальной структуры, но могут быть активированы из-за нарушения правил отбора по волновому вектору. Аналогичная ситуация имеет место в карбидах и нитридах переходных металлов [26], где запрещенные для структуры NaCl однофононные спектры наблюдаются из-за наличия углеродных и азотных вакансий и отражают плотность фононных состояний. Для структуры додекаборидов обертоны и комбинации акустических поперечных и продольных колебаний в критических точках Γ , X , L и W зоны Бриллюэна разрешены в спектрах второго порядка для всех КРС-активных поляризационных геометрий. В случае появления максимумов или минимумов на дисперсионных кривых то же справедливо для направлений ΓK и LW . Поэтому мы полагаем, что появление структур на удвоенных частотах в обоих соединениях обусловлено двухфононным рассеянием света на обертонах акустических фононов. В пользу такой интерпретации свидетельствует неизменность спектров при вариации изотопного состава, что указывает на доминирующий вклад смещений атомов металла в эти колебания. В случае ZrB_{12} особенности в двухфононной плотности состояний проявляются с разной интенсивностью в различных поляризационных геометриях (вертикальные стрелки на рис. 2, а). Три из них очевидны ($\omega \sim 182, 216$ и 278 cm^{-1} при $T = 300 \text{ K}$) в спектре $A_{1g} + E_g$ -симметрии (рис. 2, а). В спектре E_g -симметрии наблюдается три пика при $\sim 204, 233$ и 278 cm^{-1} . Особенность при 233 cm^{-1} видна и в спектре T_{2g} -симметрии. Это свидетельствует о том, что пик при 216 cm^{-1} в спектрах $A_{1g} + E_g$ -симметрии состоит из двух компонент. Интенсивности и частоты особенностей двухфононного спектра меняются при изменении температуры, однако общая структура спектров сохраняется. Это подтверждает их связь именно с обертонами процессами, поскольку разностные моды должны вымораживаться при низких температурах.

Однофононная $\rho_1(\omega)$ и двухфононная $\rho_2(\omega)$ плотности состояний были получены из спектров, измеренных при различных температурах в поляризационной геометрии XX ($A_{1g} + E_g$), умножением на соответствующие частотные и температурные факторы. В случае однофононного спектра измеренная интенсивность пропорциональна [27]

$$I(\omega) \approx \rho_1(\omega)C_1(\omega)(n_B(\omega, T) + 1)/\omega, \quad (2)$$

где $C_1(\omega)$ — матричный элемент фотон-фононного взаимодействия. В случае двухфононного рассеяния на обертонах интенсивность пропорциональна

$$I(\omega) \approx \rho_2(\omega)C_2(\omega)4(n_B(\omega/2, T) + 1)^2/\omega^2. \quad (3)$$

Для разделения спектров различных порядков матричные элементы были приняты константами, а двухфонон-

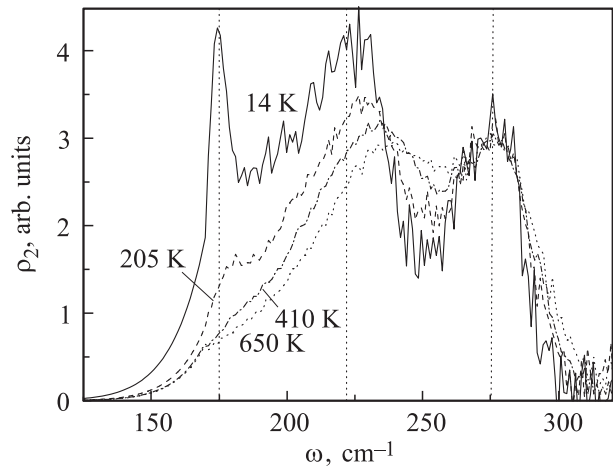


Рис. 3. Двухфононная плотность состояний ZrB_{12} при различных температурах. Частоты основных особенностей спектра показаны вертикальными линиями.

ный спектр был аппроксимирован степенной функцией в области спектра первого порядка (для частот ниже $\sim 165 \text{ cm}^{-1}$). Результаты детальных температурных исследований двухфононной плотности состояний показаны на рис. 3, где интенсивности спектров были нормированы на интенсивность пика в области 280 cm^{-1} , представляющего собой обертоны доминирующего пика плотности фононных состояний в ZrB_{12} [9,11]. С ростом температуры происходит очевидное ужесточение частот низкочастотных компонент $\rho_2(\omega)$: узкой особенности вблизи 175 cm^{-1} и широкого пика вблизи 220 cm^{-1} . В то же время для высокочастотной компоненты вблизи 280 cm^{-1} эти изменения существенно меньше. Если в двухфононном спектре доминируют обертонные процессы, то полученная $\rho_2(\omega)$ пропорциональна однофононной плотности состояний в удвоенном масштабе частоты.

На рис. 4 показаны плотности фононных состояний для двух температур, полученные из однофононного и двухфононного спектров. Можно видеть, что частоты особенностей в обоих спектрах близки, хотя они проявляются в двухфононных спектрах более отчетливо. Это связано с тем, что КРС второго порядка — разрешенный процесс, в который основные вклады вносят фононы из критических точек зоны Бриллюэна в данной структуре, в то время как наблюдаемое КРС первого порядка активировано беспорядком с малоизвестной константой связи $C_1(\omega)$. Константы связи также сильно зависят от длины волны возбуждающего излучения и температуры: при возбуждении на длине волны 532 nm интенсивность низкочастотных спектров значительно уменьшается при низких температурах. Низкочастотный пик однофононной $\rho_1(\omega)$ расположен в области низкочастотных пиков $\rho_2(\omega/2)$ и, очевидно, состоит из нескольких компонент: по крайней мере особенность вблизи 90 cm^{-1} прослеживается в обоих низкотемпературных спектрах на рис. 4. Для идентификации низкочастотного пика проводятся

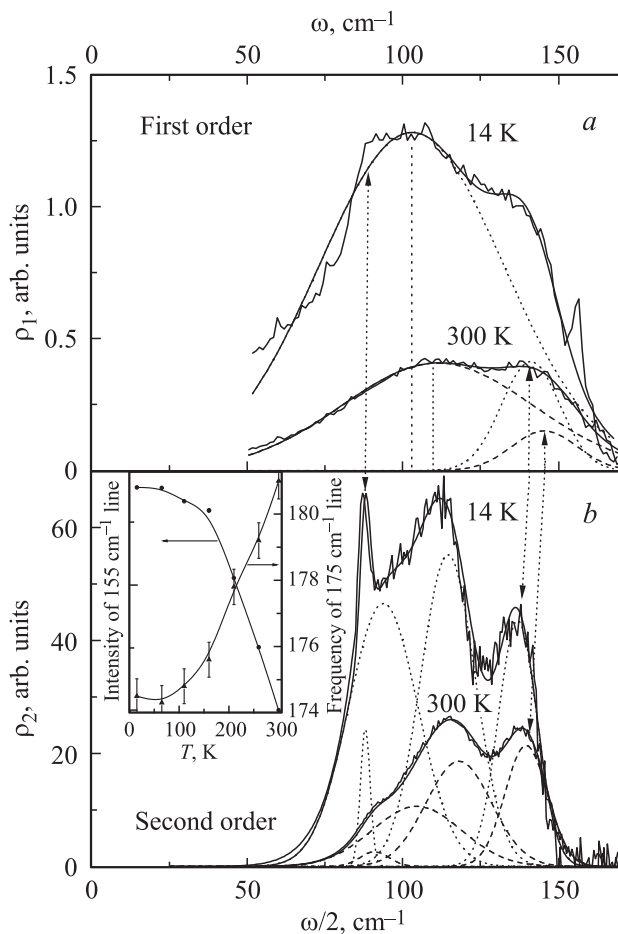


Рис. 4. Плотности состояний ZrB_{12} при двух температурах, полученные из однофононного (а) и двухфононного (b) спектров. Штриховые линии — компоненты спектров при $T = 300$ К, пунктирные — при $T = 14$ К. Вертикальными линиями отмечены частоты компонент однофононного спектра при $T = 300$ и 14 К. Стрелками показано соответствие частот компонент однофононного и двухфононного спектров. На вставке — температурные зависимости частоты линии 175 cm^{-1} и интенсивности линии 155 cm^{-1} .

ab initio расчеты фононного спектра и двухфононной плотности состояний. Предположительно мягкие фононы локализованы вблизи точек L , X и на направлении LW зоны Бриллюэна. Частота второго пика в $\rho_1(\omega)$ близка к частоте высокочастотного пика в двухфононном спектре (рис. 4, а, b). Энергия этого пика хорошо согласуется с данными нейтронного эксперимента и теоретическими расчетами фононного спектра ZrB_{12} [9,11], свидетельствующими о слабой дисперсии акустических ветвей в большой области зоны Бриллюэна. Следует особо отметить, что соотношение интенсивностей спектров первого и второго порядков слабо меняется с повышением температуры, хотя интенсивности обоих спектров уменьшаются почти в 3 раза при увеличении температуры до 300 К. Несмотря на ужесточение низкочастотных компонент обоих спектров, очевидно,

что смягчение в дисперсионных ветвях акустических фононов существует и при высоких температурах.

В низкотемпературных спектрах (рис. 2, b и 4) обращает на себя внимание появление узких линий при 155 и 175 cm^{-1} . Температурные зависимости интенсивности первой линии и частоты второй линии показаны на вставке к рис. 4, b. Оба параметра показывают сильную температурную зависимость при $T > 100$ К и слабо меняются при низких температурах. Ширина линии при 155 cm^{-1} составляет всего $\sim 2\text{ cm}^{-1}$, что позволяет предположить ее связь с однофононным процессом. Однако ее энергия (19 meV) ниже энергии оптического фонона в точке зоны Бриллюэна (21 meV), измеренной в нейтронном эксперименте [9,11]. Следовательно, либо существуют более низкочастотные оптические колебания, либо с понижением температуры появляются предвестники другой фазы.

Для нахождения количественных оценок температурных изменений полученные плотности состояний $\rho_1(\omega)$ и $\rho_2(\omega/2)$ для ZrB_{12} были разложены на компоненты. На рис. 4, а кривая $\rho_1(\omega)$ при $T = 14$ К описывается двумя пиками на частотах 103 и 141 cm^{-1} . Низкотемпературная плотность состояний $\rho_2(\omega/2)$ разложена на четыре компоненты: 87 , 94 , 115 и 137 cm^{-1} (рис. 4, b). Это обусловлено упомянутым выше наличием четырех пиков в спектрах различной симметрии (рис. 2, а). Частоты особенностей, полученные при подгонке широких пиков, зависят от использованной формы линий (гауссиан или лоренциан). Разброс в определении частот составляет до 3 cm^{-1} . Однако при использовании единой процедуры подгонки полученные температурные зависимости частот хорошо воспроизводятся. Для показанных на рисунках разложений используются гауссианы для отдельных линий спектра. Относительные изменения частот $\Delta\omega/\omega$ в интервале температур $14\text{--}300$ К составляют $\sim 0.04\text{--}0.1\%$ для трех низкочастотных компонент двухфононного спектра (175 , 188 и 230 cm^{-1}) и $\sim 0.02\%$ для его высокочастотной компоненты вблизи 280 cm^{-1} . Близки к этим значениям и сдвиги частот пиков при 103 и 141 cm^{-1} , определенные по спектрам первого порядка: $\Delta\omega/\omega \sim 0.07$ и 0.028% соответственно.

Измеренные при 300 К спектры КРС ZrB_{12} и барические зависимости частот различных компонент низкочастотных спектров КРС ZrB_{12} и LuB_{12} показаны на рис. 5. Спектры были разложены на компоненты описанным выше образом без введения температурно- и частотно-зависимых поправок (см. (2), (3)). Такой учет приводит к некоторому смещению частот спектральных компонент, но слабо сказывается на их барических зависимостях. Последние были использованы для оценки изотермических параметров Грюнайзена $\gamma_T = B_0(\partial \ln(\omega)/\partial P)$ для различных компонент спектра. Модули упругости B_0 приняты равными 234 GPa для ZrB_{12} и 232 GPa для LuB_{12} [28]. Средняя величина $\gamma_T = 4.3(4)$ для трех низкочастотных компонент двухфононного спектра ZrB_{12} близка к значению $\gamma_T = 5.3(4)$, полученному для первого пика однофононного спектра. Результаты для низкочастотной компоненты вблизи

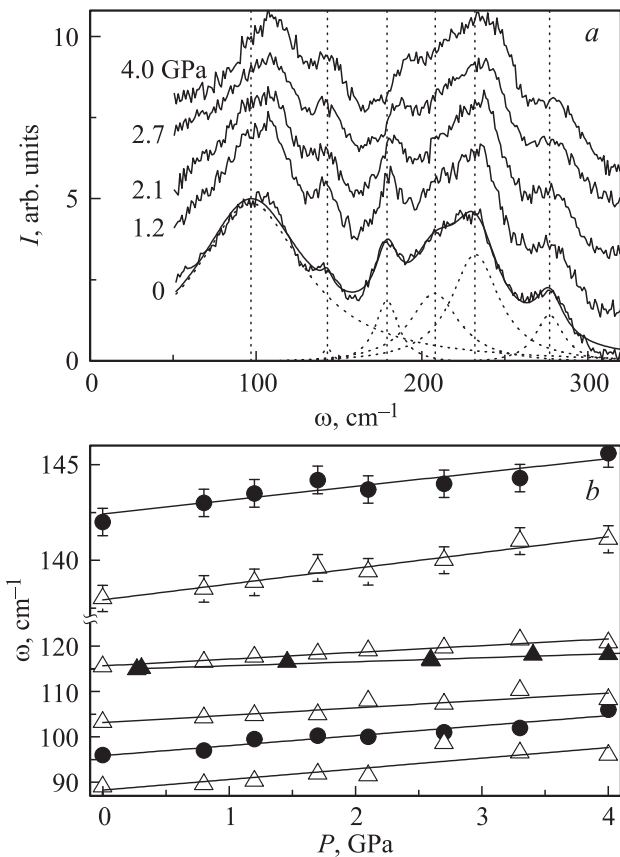


Рис. 5. *a)* Спектры КРС ZrB_{12} при различных давлениях (указаны около кривых). Пунктирными линиями показано разложение спектра при 0 GPa на компоненты. *b)* Барические зависимости частот компонент спектра акустических фононов в ZrB_{12} и LuB_{12} . Кружки — компоненты однофононного спектра ZrB_{12} , светлые треугольники — компоненты двухфононного спектра ZrB_{12} , темные треугольники — двухфононный спектр LuB_{12} .

100 cm^{-1} близки к ранним оценкам макроскопического коэффициента Грюнаизена $\gamma = 4$ [6], что указывает на сильный квазиангармонизм мягких фононов, и служат дополнительным подтверждением предложенной идентификации наблюдаемых в ZrB_{12} спектров. Несмотря на небольшую разницу в частотах высокоэнергетического пика в области 140 cm^{-1} , полученных из однофононного и двухфононного спектров, их $\gamma_T \sim 1.2(1)$ и $1.4(1)$ близки, что свидетельствует о значительно меньшем объемном ангармонизме. В LuB_{12} величина $\gamma_T \sim 1.8(2)$ близка к таковой для высокочастотной компоненты ZrB_{12} спектра. Как известно, выражение для изобарического параметра Грюнаизена состоит из двух частей

$$\gamma_P = \frac{-1}{\alpha_V(T)} \frac{\partial \ln \omega}{\partial T_P} = \gamma_T + \frac{1}{\alpha_V(T)} \frac{\partial \ln \omega}{\partial T_V}, \quad (4)$$

где $\alpha_V(T)$ — объемный коэффициент расширения. Второе слагаемое в этом выражении полностью определяется температурными эффектами. Используя полученные ранее из однофононных спектров значения $\Delta\omega/\omega$ и из-

вестный коэффициент теплового расширения ZrB_{12} [6], мы оценили значения γ_P для низкочастотного и высокочастотного пиков в плотности фононных состояний ZrB_{12} . Они отрицательны и равны $\gamma_P \sim -30$ и -10 соответственно. В интервале 14–300 К абсолютные значения отрицательных Γ_P в несколько раз превышают абсолютные значения γ_T для обеих (как низкочастотной, так и высокочастотной) компонент спектра акустических фононов. Таким образом, вклад температурных эффектов в γ_P доминирует, что приводит к смягчению фононов. Наиболее вероятная причина смягчения акустических фононов при понижении температуры — ангармонизм четвертого порядка, активно обсуждаемый при рассмотрении динамики решетки каркасных систем [1–3].

Наши результаты свидетельствуют о том, что спектр акустических фононов в ZrB_{12} более структурирован по сравнению со спектром LuB_{12} . Последний согласуется с результатами расчетов и нейтронных измерений [9,11]. Полученные для ZrB_{12} данные указывают на то, что помимо высокочастотного пика в области 140 cm^{-1} существуют более мягкие фононы, локализованные в определенных областях зоны Бриллюэна. Опубликованные для ZrB_{12} расчеты [9,11] предполагают смягчение поперечной акустической ветви до 13 meV ($\sim 105\text{ cm}^{-1}$) в точке X зоны Бриллюэна, которое не было обнаружено в нейтронном эксперименте. Наблюдение мягких фононов в однофононном и двухфононном спектрах КРС предполагает сильную связь этих колебаний с электронами, которая, очевидно, управляет величинами матричных элементов в уравнениях (2), (3). Подобным образом интенсивные однофононные и двухфононные спектры КРС коррелировали с наличием аномалий на фононных дисперсионных кривых в карбидах и нитридах переходных металлов, что получило теоретическое обоснование [26]. Аномальные фононы обладают сильным ангармонизмом (объемным и температурным), но не смягчаются до нуля при понижении температуры. Узкая линия при 175 cm^{-1} , которая, очевидно, является обертоном мягкого колебания, дающего особенность Ван-Хова вблизи 90^{-1} , перестает смягчаться при $T < 100\text{ K}$. При этих же температурах стабилизируется интенсивность другой узкой линии (155 cm^{-1}), растущая при охлаждении. Ее независимость от изотопного состава бора предполагает связь с колебаниями циркония, но ее частота меньше рассчитанных и экспериментально наблюдаемых [9,11] частот оптических фононов в ZrB_{12} . Это может свидетельствовать о фазовом переходе с неполным смягчением решетки, предвестником которого, возможно, является эта особенность фононного спектра. Представленные факты не подтверждают гипотезу о переходе ZrB_{12} в фазу каркасного стекла при $T < 90\text{ K}$ [20], поскольку низкочастотный пик в спектре акустических фононов вблизи 100 cm^{-1} существует и при высоких температурах, показывая только некоторое смягчение при охлаждении. Обнаруженные аномалии в температурном поведении спектров ниже 100 К могут, однако, быть связаны с аномалиями эффекта Холла [20] и наблюдением псевдощели [29] при $T > T_c$.

4. Заключение

Поведение спектра акустических колебаний в зависимости от температуры и давления в паре додекаборидов ZrB_{12} и LuB_{12} обнаруживает тенденции, сходные с поведением низкочастотных фононов в гексаборидах YB_6 и LaB_6 [19]. В то время как в боридах с повышенной T_c — ZrB_{12} и YB_6 — есть аномальные фононы, обладающие большим ангармонизмом, спектр акустических колебаний в LuB_{12} и LaB_6 характеризуется очень узким распределением частот и значительно менее ангармоничен. Обнаруженные низкотемпературные аномалии предполагают возможность структурного перехода, роль которого в механизме повышения T_c в ZrB_{12} и YB_6 требует дальнейшего изучения.

Автор благодарен В.Б. Филиппову и Н.Ю. Шицеваловой за предоставление образцов, интерес к работе и ценные замечания, а также Ю.И. Кузьмину за помощь в экспериментах с давлением.

Список литературы

- [1] T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, J. Yamaura, Y. Nagao, Z. Hiroi. *J. Phys.: Conf. Ser.* **92**, 012124 (2007).
- [2] R. Lortz, R. Viennois, A. Petrovic, Y. Wang, P. Toulemonde, C. Meingast, M.M. Koza, H. Mutka, A. Bossak, A.S. Miguel. *Phys. Rev. B* **77**, 224507 (2008).
- [3] B.C. Sales, D. Mandrus, B.C. Chakoumakos, V. Keppens, J.R. Thompson. *Phys. Rev. B* **56**, 15081 (1997).
- [4] B.T. Matthias, T.H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. Hull, J.P. Maita. *Science* **159**, 530 (1968).
- [5] K. Flachbart, S. Gabani, K. Gloos, M. Meissner, M. Opel, Y. Paderno, V. Pavlik, P. Samuely, E. Schubert, N. Shitsevalova, K. Siemensmeyer, P. Szabo. *J. Low Temp. Phys.* **140**, 339 (2005).
- [6] R. Lortz, Y. Wang, S. Abe, C. Meingast, Yu.B. Paderno, V. Filippov, A. Junod. *Phys. Rev. B* **72**, 024547 (2005).
- [7] J. Teyssier, A.B. Kuzmenko, D. van der Marel, F. Marsiglio, A.B. Liashenko, N. Shitsevalova, V. Filippov. *Phys. Rev. B* **75**, 134503 (2007).
- [8] J. Teyssier, R. Lortz, A. Petrovic, D. van der Marel, V. Filippov, N. Shitsevalova. *Phys. Rev. B* **78**, 134504 (2008).
- [9] A.V. Rybina, K.S. Nemkovski, P.A. Alekseev, J.-M. Mignot, E.S. Clementyev, M. Johnson, L. Capogna, A.V. Dukhnenko, A.B. Lyashenko, V.B. Filippov. *Phys. Rev. B* **82**, 024302 (2010).
- [10] K.S. Nemkovski, P.A. Alekseev, A.V. Rybina, J.-M. Mignot, K. Flachbart, P. Samuely, N.Yu. Shitsevalova, Yu.B. Paderno, F. Iga, T. Takabatake, V.N. Lazukov, E.V. Nefedova, I.P. Sadikov, N.N. Tiden, R.I. Bewley. *Cryst. Rep.* **51**, S139 (2006).
- [11] П.А. Алексеев. *УФН* **185**, 353 (2015).
- [12] M. Ishii, M. Aono, S. Muranaka, S. Kawai. *Solid State Commun* **20**, 437 (1976).
- [13] N. Ogita, S. Nagai, N. Okamoto, M. Udagawa, F. Iga, M. Sera, J. Akimitsu, S. Kunii. *Phys. Rev. B* **68**, 224305 (2003).
- [14] T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa. *J. Phys.: Conf. Ser.* **176**, 012031 (2009).
- [15] N. Ogita, S. Nagai, N. Okamoto, F. Iga, S. Kunii, J. Akimitsu, M. Udagawa. *Physica B* **328**, 131 (2003).
- [16] H. Werheit, V. Filipov, M. Armbruster, U. Schwarz. *Solid State Sci.* **14**, 1567 (2012).
- [17] H. Werheit, V. Filipov, K. Shirai, H. Dekura, N. Shitsevalova, U. Schwarz, M. Armbruster. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 065403 (2011).
- [18] H. Bando, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, F. Iga. *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA053 (2011).
- [19] Ю.С. Поносов, Н.Ю. Шицевалова. *Письма в ЖЭТФ* **102**, 327 (2015).
- [20] Н.Е. Случанко, А.Н. Азаревич, М.А. Анисимов, А.В. Богач, С.Ю. Гаврилкин, В.В. Глушков, С.В. Демишев, А.А. Максимов, И.И. Тартаковский, Е.В. Филатов, В.Б. Филиппов, А.Б. Лященко. *Письма в ЖЭТФ* **103**, 767 (2016).
- [21] A. Czornik, N. Shitsevalova, V. Pluzhnikov, A. Krivchikov, Yu. Paderno, Y. Onuki. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5971 (2005).
- [22] Ю.С. Поносов, С.В. Стрельцов. *Письма в ЖЭТФ* **97**, 517 (2013).
- [23] Ю.С. Поносов, А.А. Махнев, С.В. Стрельцов, В.Б. Филиппов, Н.Ю. Шицевалова. *Письма в ЖЭТФ* **102**, 565 (2015).
- [24] Ю.С. Поносов, С.В. Стрельцов, А.В. Левченко, В.Б. Филиппов. *ЖЭТФ* **150**, 586 (2016).
- [25] A. Zawadowski, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **42**, 10732 (1990).
- [26] M.V. Klein. In: *Light Scattering in solids III* / Eds M. Cardona, G. Guntherodt. Springer-Verlag, Berlin (1982). P. 121.
- [27] R. Shuker, R.W. Gammon. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 222 (1970).
- [28] G.E. Grechnev, A.E. Baranovskiy, V.D. Fil, T.V. Ignatova, I.G. Kolobov, A.V. Logosha, N.Yu. Shitsevalova, V.B. Filippov, O. Eriksson. *Low Temp. Phys.* **34**, 921 (2008).
- [29] S. Thakur, D. Biswas, N. Sahadev, P.K. Biswas, G. Balakrishnan, K. Maiti. *Sci. Rep.* **3**, 3342 (2013).