

## Les vibrations dans des cages sont-elles des modes «hochet» – comment aller au-delà de la densité d'états des échantillons polycristallins ?

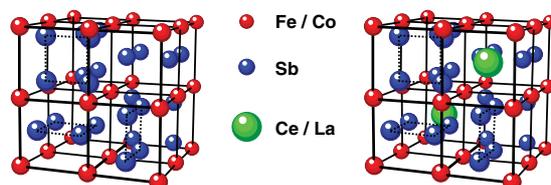
H. Mutka

Institut Laue Langevin, BP. 156, 38042 Grenoble Cedex 9, France

**Résumé.** Des expériences macroscopiques de chaleur spécifique ont récemment conclu en l'existence de modes de type "hochets" dans certains composés. Les caractéristiques microscopiques de ces modes ont été peu étudiées par diffusion inélastique des neutrons à cause des difficultés liées à la croissance de monocristaux. Dans ce cours nous présentons de façon générale la problématique associée à ces modes hochet. Deux exemples s'efforceront ensuite d'illustrer cette présentation : le premier utilisera une approche nouvelle de la spectroscopie neutronique à temps de vol pour l'investigation de la dynamique des réseaux d'échantillons polycristallins. Cette approche est basée sur des calculs *ab initio* de réponse moyennée sur poudre. Dans le deuxième exemple, l'accent sera mis sur les conséquences spectroscopiques d'une réponse vibrationnelle anharmonique.

### 1. INTRODUCTION

Le concept de mode hochet (*rattling mode* en anglais) a été proposé afin de donner une explication à la contribution de type Einstein que l'on observe dans les données de chaleur spécifique d'un certain nombre de composés. Ces modes sont censés être à l'origine de certaines propriétés physiques de ces matériaux, telles que leur faible conductivité thermique [1,2] ou encore le fort couplage électron-phonon donnant son origine à la supraconductivité [3]. Tous ces composés pour lesquelles ce concept a été évoqué ont un point commun : leur réseau atomique présente une structure formant des cages assez larges à l'intérieur desquelles se trouve enfermé un atome supposé peu lié à son environnement. Une représentation schématique est donnée dans la Fig. 1. Il est ainsi naturel de supposer que les atomes encagés vibrent de manière assez indépendante des modes de vibration du réseau cristallin rigide, formé de l'assemblage de ces cages. Un certain nombre d'études récentes a conclu en l'existence de tels modes mais leur compréhension microscopique reste à achever. Dans ce cours nous allons introduire la problématique liée à la caractérisation des modes hochet en nous appuyant sur la diffusion inélastique des neutrons sur des échantillons polycristallins. Nous commencerons par passer en revue quelques concepts de physique des solides concernant les modes vibrationnels et leur manifestation dans la densité d'états de phonons et dans les propriétés thermodynamiques. Ensuite nous présenterons les méthodes usuelles pour obtenir la densité d'états de phonons à partir des expériences de diffusion inélastique des neutrons, en mettant l'accent sur le mode opératoire que l'on doit appliquer dans le cas des systèmes cohérents (au sens de la diffusion, i.e. possédant des diffuseurs essentiellement cohérents). Ce cours s'est largement inspiré des récentes études portant sur des composés comme les skutterudites, les clathrates et les osmates dans lesquelles certaines propriétés physiques ont été clairement associées à l'existence de ces modes hochet [3,4].



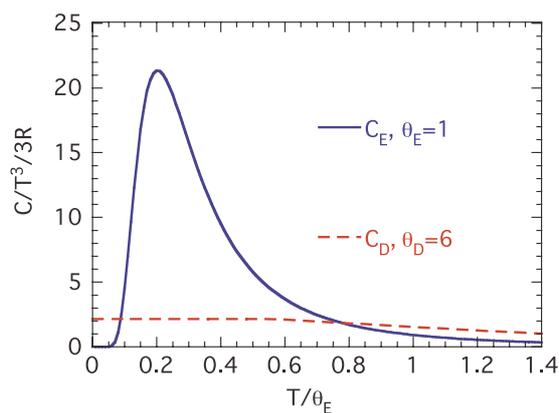
**Figure 1.** La structure cristalline de skutterudite 'vide'  $\text{CoSb}_3$ , à gauche contient des cages dans lesquelles se positionnent les atomes de La ou Ce du composé 'rempli'  $(\text{La,Ce})\text{Sb}_4\text{Fe}_{12}$ , à droite.

## 2. MODES DE VIBRATION ET THERMODYNAMIQUE

La densité d'états de vibration (ou encore densité d'états de phonon) du réseau cristallin,  $g(\omega)$ , est une quantité fondamentale pour la compréhension des propriétés thermodynamiques [5,6]. Dans l'approche harmonique, la capacité calorifique  $C(T)$  est donnée par la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température:

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty g(\omega) \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) d\omega. \quad (2.1)$$

Tout cristal tridimensionnel possède une chaleur spécifique dont la dépendance en fonction de la température suit la loi de Debye (voir la section 2.1) à basse température et est caractéristique de la contribution des modes acoustiques de grande longueur d'onde. Pour des énergies (fréquences) de vibrations plus élevées, la dynamique peut souvent se décrire en termes de contributions de modes de type Einstein (voir la section 2.2), pour décrire les bandes vibrationnelles optiques (voir la section 2.3). Ainsi, on peut paramétriser la chaleur spécifique  $C(T)$  en fonction de la température (voir p.ex. [7]), mais il faut rester prudent sur l'interprétation microscopique de la dynamique sans s'appuyer sur la spectroscopie vibrationnelle.



**Figure 2.** Chaleur spécifique molaire d'après les modèles de Debye et d'Einstein en fonction de température normalisée à  $\theta_E = \theta_D/6$ . La représentation choisie fait apparaître le maximum marqué à  $T/\theta_E \approx 0.2$ , signature de la contribution de type Einstein, bien visible dans l'expérience où les deux contributions se superposent. On peut aussi voir le plateau de  $C_D/T^3$  pour  $T \leq \theta_D/10$ , (Eq. (2.3)). A noter qu'on a pris le même nombre de modes pour ces deux contributions, alors les deux ont la même valeur limite  $3R/T^3$  pour  $T \gg \theta_E, \theta_D$  donnée par la loi de Dulong et Petit.

## 2.1 Modes acoustiques, régime de Debye

Les modes acoustiques propagatifs de grande longueur d'onde représentent le régime dynamique de basse énergie de tout cristal ordonné. Le traitement de Debye [8] (voir les détails dans p.ex [5]) décrit la thermodynamique associée. Dans un cristal à trois dimensions de  $N$  atomes et de volume  $V$ , la quantification des modes acoustiques possédant une dispersion linéaire  $\omega = v_s q$  entraîne une densité d'états proportionnelle au carré de la fréquence:

$$g_D(\omega) = \omega^2 \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} = \frac{9N\omega^2}{\theta_D^3}. \quad (2.2)$$

En utilisant les deux équations précédentes, il est ainsi possible de montrer que dans le cadre du modèle de Debye, la chaleur spécifique à basse température ( $T \leq \theta_D/10$ ) est proportionnelle à la puissance trois de la température (voir Fig. 2):

$$C_D(T) = 3R \frac{4\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.3)$$

Ici  $R = k_B N_A$  est la constante des gaz parfaits et on a introduit la température de Debye  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$  qui est déterminée par la normalisation au nombre total de modes,  $3N$  pour le solide,  $N$  étant le nombre d'atomes dans le volume  $V$ :

$$\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = 3N, \quad (2.4)$$

donc

$$\omega_D = \left( \frac{6N\pi^2 v_s^3}{V} \right)^{1/3} \quad (2.5)$$

La validité du traitement est limitée aux basses températures  $T \ll \theta_D$  et pour des modes de vibrations associés à une échelle spatiale de longueur caractéristique bien supérieure aux distances interatomiques. En effet, la dispersion linéaire des modes acoustiques ne persiste que pour des petites valeurs de vecteur d'onde, dans le voisinage du centre de zone de Brillouin.

## 2.2 Modes d'Einstein

Le modèle d'Einstein constituait la première approche théorique pour expliquer la chaleur spécifique des solides sur la base d'états vibrationnels quantifiés [9]. Ce modèle suppose qu'une seule fréquence vibrationnelle  $\omega_E$  représente tous les  $3N$  modes du solide constitué de  $N$  atomes sans interaction dynamique, chacun restant localisé sur son site et évoluant dans un potentiel harmonique. Il en résulte une densité d'états vibrationnels se réduisant à un pic delta:  $g_E(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$  avec  $\omega_E = k_B\theta_E$ . Ainsi la chaleur spécifique du modèle d'Einstein s'écrit:

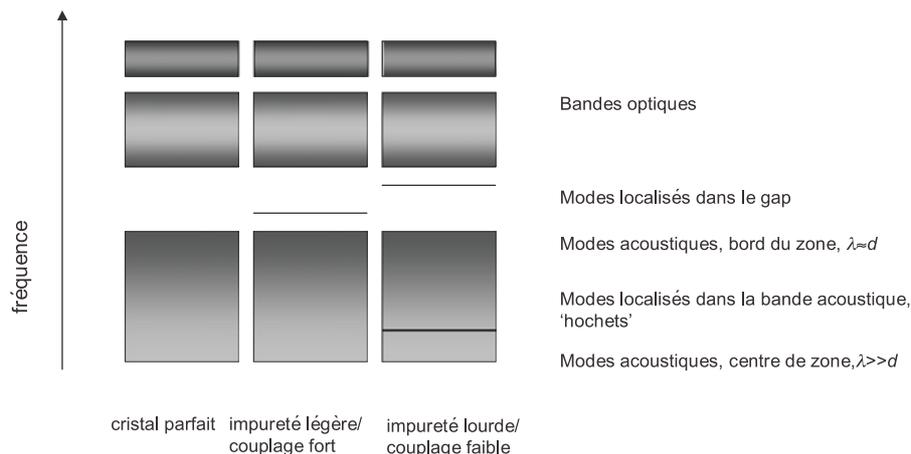
$$C_E(T) = 3R \frac{\theta_E^2}{T^2} \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}. \quad (2.6)$$

Dans cette approche la fréquence de vibration dépend de la constante de force  $k$  et de la masse du particule  $M$ :  $\omega_E \propto \sqrt{k/M}$ .

## 2.3 Modes de vibration réels

Dans un solide réel la dynamique du réseau est plus compliquée que celle schématisée par les modèles de Debye ou d'Einstein précédemment décrits. Par exemple, un simple solide monoatomique peut avoir des vitesses du son différentes pour les modes longitudinaux et transverses. Dans un composé multi-élément il y a présence de modes optiques (voir p.ex. [5,6]). Par conséquent il existe des régions au centre et

aux bords de zone de Brillouin où les modes sont localisés au sens où il sont non-propagatifs, avec une vitesse de groupe  $d\omega/dq \simeq 0$ . Ces dispersions “plates” introduisent des points critiques, connus sous le terme de “singularités de Van Hove”, qui se manifestent dans la densité d’états par des maxima locaux situés à des fréquences caractéristiques. Ces singularités peuvent se retrouver dans le spectre de chaleur spécifique sous la forme de contribution de type Einstein. C’est la distinction entre un mode ‘hochet’ et de tels modes optiques qui nous intéresse et qui a motivé les différents travaux que nous avons menés récemment et dont nous reportons ici les principales conclusions.



**Figure 3.** Présentation schématique des bandes de fréquence (d’énergie) des phonons dans un solide fictif sans ou avec impuretés, inspirée par [11]. La bande des modes acoustiques part de la valeur zéro avec une dispersion linéaire. Pour un cristal tridimensionnel ces contributions se caractérisent par une densité d’états quadratique à basse fréquence:  $g(\omega) \propto \omega^2$ . Tous les atomes participent aux modes de vibrations dans cette bande, en particulier aux modes de plus faibles fréquences pour lesquels la réponse du cristal s’approche de celle d’un milieu continu. Des bandes optiques sont observées pour un solide polyatomique, éventuellement avec des bandes interdites (gaps). En présence d’impuretés plus légères que la matrice, ou plus fortement couplées, des modes localisés peuvent apparaître au-dessus de la bande acoustique, tandis que des impuretés plus lourdes ou plus faiblement couplées peuvent donner des modes localisés résonnants dans la bande acoustique. Ce sont ces derniers que nous caractérisons de “modes hochet” dans le cas où les impuretés sont présentes en faible concentration.

### 3. MODES HOCHET

Les solides qui nous intéressent dans ce cours ont la particularité de posséder une contribution à la chaleur spécifique de type Einstein située à une température caractéristique relativement basse ( $\theta_E < \theta_D$ ) (voir Fig. 2), ce qui est inattendu dans l’hypothèse où cette contribution provient de modes optiques d’un composé multi-élément. Par ailleurs ces composés ont en commun une structure qui présente des cages dans lesquelles se trouvent des atomes qui ont une place suffisante pour se mouvoir relativement librement. Cette observation est à l’origine de l’idée du mode hochet. La situation microscopique de cette hypothèse serait que l’atome dans la cage soit un oscillateur “libre” (c’est à dire assez indépendant de son environnement local) et que cet atome ne participe pas aux mouvements collectifs des atomes qui forment la cage autour de lui ou à ceux des atomes équivalents dans les cages voisines. Si les modes hochets ont des énergies comparables à celles des modes acoustiques, on peut s’attendre à ce qu’il y ait une interaction entre ces modes par ‘l’effet de cage’ [6, 10] et que ces hochets perturbent les modes acoustiques. Sans trop se soucier des détails microscopiques de cette interaction, certains groupes ont même proposé qu’un ensemble de modes hochets pouvait constituer un ‘verre de phonons’. Cette caractéristique vitreuse, en empêchant la propagation des phonons acoustiques, serait à l’origine

de l'atténuation du transport d'énergie, c'est à dire serait responsable de l'abaissement de la conductivité thermique de ces matériaux. On obtiendrait ainsi des composés possédant une caractéristique très recherchée dans le domaine des applications thermoélectriques. En conclusion, on se rend compte que la problématique liée aux modes hochets implique des interactions entre les modes acoustiques (c'est à dire les vibrations de grande longueur d'onde du cristal) et les modes de vibration des atomes engagés. Ces derniers sont, dans le cas d'une cage individuelle et rigide, des modes purement localisés assimilables aux modes de vibration moléculaires. Il est donc très instructifs de rappeler comment se comporte un atome engagé dans un cristal infini, autrement dit le cas d'une impureté dans un cristal parfait.

### 3.1 Modes localisés et défauts de masse

Les états vibrationnels localisés dans des systèmes cristallins ont été traités surtout dans les cas de défauts en faible concentration. Cette approche a permis de mettre en évidence un certain nombre de propriétés attendues. L'effet d'un oscillateur indépendant sur les états vibrationnels du solide est bien illustré par ce qu'on appelle un défaut de masse, c'est à dire un atome de masse différente de celle des atomes de la matrice cristalline. Les calculs que l'on trouve dans les ouvrages de référence [11–13] ont montré qu'un tel défaut peut donner lieu à un mode localisé, comme schématisé dans la Fig. 3. Pour un atome léger et/ou rigidement lié aux atomes du cristal, un mode localisé apparaît au dessus de la bande des phonons acoustiques, tandis qu'un défaut possédant une masse plus importante que les atomes de la matrice et/ou ayant une liaison moins forte, donne lieu à un mode résonnant qui se situe dans la bande acoustique même. Dans le cas général, des modes additionnels peuvent apparaître dans la bande interdite. Nous nous intéressons ici au mode local se situant au sein de la bande des excitations étendues de grande longueur d'onde. Il est utile de rappeler les travaux concernant des défauts de substitution dans des cristaux ioniques comme des impuretés de Li dans des cristaux de KBr. Ceux-ci ont montré l'existence d'un mode localisé, lié à la substitution, dont la fréquence varie en  $1/\sqrt{M}$ , ce qui est attendu pour un mode de type Einstein [14]. Ce qui est plus inattendu dans ce cas, c'est que la fréquence du mode d'impureté se trouve dans la bande des modes acoustiques en dépit du fait que cet atome soit plus léger que celui qu'il substitue. Les études ont conclu à un couplage faible entre l'impureté Li et ses voisins, avec une constante de force de l'ordre de seulement 1% de celle entre ions K de la matrice. L'impureté se comporte alors comme un 'hochet' dans une boîte, ce qui est à l'origine du terme 'rattling' [13]. Des expériences de diffusion inélastique des neutrons ont été effectuées sur un grand nombre d'éléments métalliques contenant une faible concentration d'impuretés plus légères (Cr dans du W [15]) ou plus lourdes (Cu dans Al [16]). Pour la première fois l'existence d'un mode d'Einstein dans un composé métallique ordonné,  $\text{Al}_{10}\text{V}$ , était mise en évidence par des mesures thermodynamiques [17, 18]. La diffusion inélastique des neutrons a aussi confirmé [19] la présence d'un pic associé à ces modes. Dans ce cas c'est l'un des dix atomes d'Al qui est censé donner l'état vibrationnel associé, ce qui n'est pas du tout comparable à une impureté en faible concentration... Les systèmes qui nous intéressent dans ce cours sont aussi très éloignés de l'image de défauts isolés dans une matrice: la densité élevée et la disposition ordonnée d'atomes hochets s'opposent à cette image simple. *A priori* il n'y a aucune raison d'assimiler les modes hochet à des modes de défauts. La question qui nous intéresse ici est de savoir comment se comporte un système dense ordonné dans lequel 'l'effet de cage' (voir le cours de H. Schober [6]) peut se manifester.

## 4. LA DENSITÉ D'ÉTATS VIBRATIONNELS MESURÉE PAR DIFFUSION INÉLASTIQUE DES NEUTRONS

Les mesures thermodynamiques peuvent donner une information sur les énergies caractéristiques des modes de vibration. Celles ci sont également observables par des méthodes spectroscopiques. Parmi les différentes techniques spectroscopiques, la diffusion inélastique des neutrons possède l'avantage de ne pas avoir de règles de sélection contraignantes. Il est cependant important de rappeler certaines

spécificités de la diffusion des neutrons, en particulier celles qui permettent l'observation de la réponse dynamique du réseau. Comme cela a été décrit dans les cours de formalisme de base, l'interaction des neutrons avec les noyaux atomiques d'un cristal peut être cohérente ou incohérente, et l'observation est extrêmement sensible à la nature de cette interaction [20]. Dans la suite nous allons présenter comment la nature (cohérente ou incohérente) de la diffusion détermine l'approche à utiliser et l'information qu'on peut déduire.

#### 4.1 Diffusion incohérente et approximation incohérente

Le cas de la diffusion incohérente est intéressant car le formalisme qui permet de traiter ce type de diffusion est particulièrement simple. En l'absence de diffusion multi-phonons (voir p.ex. [20]) la fonction de diffusion inélastique incohérente,  $S_{inc}(Q, \omega)$ , ne contient que l'information sur la dynamique et est proportionnelle à la densité d'états multipliée par des facteurs triviaux liés à la population thermique et au processus de la diffusion. Pour un composé mono-atomique on a alors:

$$g_i(\omega) \propto \frac{\omega}{Q^2} S_{inc,i}(Q, \omega) \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega}{k_B T}\right)\right) \quad (4.1)$$

et pour le cas d'un système à plusieurs atomes on peut écrire:

$$GDOS(\omega) = \frac{\omega}{Q^2} S_{inc,tot}(Q, \omega) \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega}{k_B T}\right)\right) = \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i}{M_i} g_i(\omega) \quad (4.2)$$

cette densité d'états généralisée (qu'on appelle GDOS) diffère de la vraie densité d'états qui s'écrit sous la forme d'une somme des densités d'états partielles  $g_i(\omega)$  ( $\omega_{i,j}$  est la fréquence du mode  $j$  de l'atome  $i$ )

$$g_{tot}(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{3N} \sum_{j=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_{i,j}) = \sum_{i=1}^n g_i(\omega). \quad (4.3)$$

La plupart des diffuseurs possède des sections efficaces incohérentes faibles. Seuls des études sur des systèmes à base d'hydrogène et/ou de vanadium peuvent utiliser directement le formalisme de la diffusion incohérente. Dans les composés qui contiennent un type d'atome possédant une forte section efficace incohérente, il est alors aisé d'extraire des données de diffusion inélastique des neutrons, la densité d'états partielle de cet atome. C'est le cas surtout pour l'hydrogène qui possède la section efficace incohérente la plus élevée ainsi que la masse atomique la plus faible, donc une contribution dans la somme de l'équation 4.2 très élevée.

Il est possible d'utiliser le formalisme de la diffusion incohérente pour analyser la réponse des composés dont les noyaux possèdent des sections efficaces de diffusion essentiellement cohérentes. Dans ce cas on cherche à effectuer des mesures dans le plus grand angle solide possible de façon à échantillonner un grand volume du réseau réciproque afin d'obtenir une quantité correctement moyennée sur ce domaine (voir [20]). Ainsi on définira l'intégrale:

$$G(\omega) = \frac{1}{\Delta Q} \int_Q^{Q+\Delta Q} g_{eff}(Q, \omega) dQ. \quad (4.4)$$

où la quantité expérimentale

$$g_{eff}(Q, \omega) = \int g_{eff}(\mathbf{Q}, \omega) d\mathbf{Q} \quad (4.5)$$

est la moyenne de poudre d'une quantité qui dépend de vecteur d'onde  $\mathbf{Q}$ :

$$g_{eff}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2\overline{M} \exp(2\overline{W}(\mathbf{Q}))}{\hbar Q^2} \omega S(\mathbf{Q}, \omega) \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega}{k_B T}\right)\right) \quad (4.6)$$

Pour un corps mono-atomique ce résultat est souvent en bon accord avec la densité d'états réelle, mais il ne faut pas oublier que dans le cas d'un composé polyatomique, les facteurs  $\sigma_i/M_i$  donnent une pondération qui dépend de la fréquence par rapport à la densité d'états définie dans l'équation 4.3. L'équation 4.4 définit ce que l'on appelle l'approximation incohérente.

## 4.2 Réponse expérimentale

A partir de la contribution de Debye en  $\omega^2$  que l'on trouve dans les spectres de densité d'états, on peut - en principe - déduire la vitesse de son  $v_s$  ou la température de Debye  $\theta_D$  (voir éqs. 2.2 et 2.5). Cependant, il est important de noter que même pour un cas isotrope, cette méthode de détermination ne permet que la mesure de la valeur moyenne ( $\bar{v}$ ) des vitesses de propagation des modes longitudinaux ( $v_l$ ) et transverses ( $v_t$ ),  $1/\bar{v}^3 = (1/v_l^3 + 2/v_t^3)/3$ . De plus, cette méthode est sensible aux erreurs systématiques de part la dépendance en puissance 3 (voir les éqs. 2.2 et 2.5). Pour des systèmes de symétrie plus faible et aussi à cause de la pondération par  $\sigma_i/M_i$  pour les contributions partielles d'un composé polyatomique, cette approche reste peu quantitative. Elle permet néanmoins de donner une comparaison avec des données thermodynamiques dans des cas favorables.

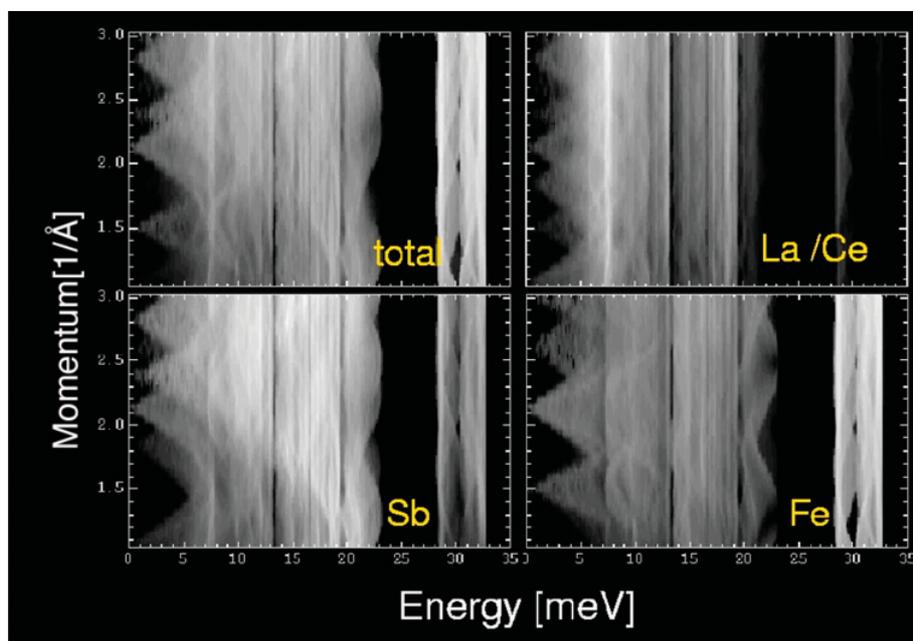
Un mode d'Einstein se manifeste par un pic à l'énergie caractéristique  $\hbar\omega_E$ , avec une largeur définie par la résolution instrumentale. Mais on peut se demander si l'observation d'un pic sera une condition suffisante pour affirmer l'existence d'un mode 'hochet'. En d'autres termes quels sont les autres signes caractéristiques de tels modes dans les spectres de diffusion inélastique des neutrons sur poudres ? Il faut ici noter que la résolution instrumentale joue un rôle important dans l'information qu'on peut obtenir par l'expérience. Ceci sera mis en évidence dans la suite.

## 5. DYNAMIQUE DE RÉSEAU CALCULÉE

Les différentes techniques de calculs de la dynamique des réseaux sont détaillées dans d'autres contributions de ce tome (Schober [6], Johnson et al. [21]). Par des méthodes numériques *ab initio* il est actuellement possible d'obtenir des résultats très fiables quant aux énergies  $\hbar\omega(\mathbf{Q})$  ainsi que sur les intensités de diffusion inélastique en fonction du vecteur d'onde. Les résultats des calculs se comparent très favorablement à ceux issus des expériences. En particulier, la densité d'états généralisée peut être calculée très fidèlement, à un point tel que dans beaucoup de cas, la mesure des excitations de phonons ne dévoilera pas de nouvelle physique. Alors on peut se demander pourquoi étudier les phonons... Notre réponse à cette question sera illustrée par les deux exemples qui suivent: le premier montre que la réponse inélastique cohérente d'une poudre polycristalline peut contenir des renseignements supplémentaires dont on ne tient pas compte dans l'évaluation de la densité d'états, alors que le second illustre le cas pour lequel le calcul n'est pas facilement traitable à cause des effets de température très marqués.

### 5.1 Réponse cohérente d'une poudre polycristalline : la méthode PALD

Nous avons nommé PALD (Powder Averaged Lattice Dynamics [22]) l'approche qui consiste à étendre le calcul de la dynamique des réseaux à l'intensité inélastique diffusée par un échantillon polycristallin composé d'atomes possédants des sections efficaces cohérentes. C'est en tentant d'extraire le maximum d'information de la réponse cohérente que nous avons mis en application la méthode PALD. Une approche similaire bien connue est utilisée pour déterminer l'intensité élastique diffractée et raffiner la structure cristallographique [23]. Cependant la méthode PALD n'a pas comme but de raffiner des paramètres caractérisant la dynamique du réseau : on prend comme point de départ les calculs numériques *ab initio* et on compare la réponse calculée avec celle mesurée. Si cette comparaison est



**Figure 4.** Cartographie PALD de l'intensité calculée (échelle logarithmique) des réponses partielles des atomes du skutterudite (La,Ce)Fe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. On peut y distinguer les modes des atomes La ou Ce associés aux pics de la densité d'états à  $\hbar\omega = 5.5$  et  $7$  meV, voir Fig. 5. On observe aussi que les atomes La ou Ce participent aux vibrations sur toute la gamme de fréquences.

suffisamment bonne on pourra assimiler les détails des propriétés calculées à ceux attendus pour le système examiné avec une certaine confiance. La Fig. 4 illustre le résultat du PALD calculé pour les skutterudites. On y voit l'intensité logarithmique de la réponse partielle pour les différents atomes. Il faut rappeler que la détermination expérimentale de telles réponses partielles est un exercice impossible dans un cas général.

## 5.2 Effets de température, anharmonicité

Un atome représentant un vrai 'hochet' est censé être localisé dans un potentiel à fond plat avec des bords raides, comme une bille dans un verre. Ce genre de potentiel est fortement anharmonique et cette particularité se manifeste dans la dépendance en température de la fréquence de vibration. Nous rappelons que pour un oscillateur harmonique, les valeurs des niveaux d'énergie sont définies par [6]:

$$E_n = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.1)$$

L'effet de la température n'est que de changer la population de ces niveaux, mais laisse les valeurs inchangées. Ce changement de population entraîne une augmentation de l'amplitude du mouvement vibrationnel. Dans un potentiel harmonique, la force de rappel reste proportionnelle à l'amplitude du déplacement, tandis que dans le cas d'un potentiel à fond plat, l'augmentation de l'amplitude de la vibration entraîne l'augmentation de la force de rappel quand la particule commence à "ressentir" les bords du potentiel. Dans ce cas, tout se passe différemment du modèle quasi-harmonique pour lequel

la valeur des niveaux d'énergie diminue avec une température croissante dû à la courbure négative de la forme de potentiel (voir Fig. 34 dans [6]). On verra dans la suite que cet effet de température permet de déterminer le type d'anharmonicité présent dans le système. Une approche par approximation permet de décrire l'effet de la température sur l'énergie de l'oscillateur anharmonique. Pour cela, Dahm et Ueda [24] ont choisi un Hamiltonien anharmonique de la forme:

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}ax^2 + \frac{1}{4}bx^4 \quad (5.2)$$

pour lequel on recherche une solution de forme harmonique effective:

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega_0^2x^2 \quad (5.3)$$

où la fréquence effective  $\omega_0$  doit être déterminée d'une façon auto-cohérente à partir de:

$$M\omega_0^2x^2 = a + b\langle x^2 \rangle_{\omega_0, T}. \quad (5.4)$$

où  $b$  est le paramètre d'anharmonicité qui contrôle la raideur des bords du potentiel. Pour  $b = 0$  on reconnaît l'oscillateur harmonique standard qui donne la fréquence propre  $\omega_0 = \sqrt{a/M}$ . Il est alors possible (pour plus de détails se reporter à [24]) de décrire le comportement limite en  $T$ : pour  $T \rightarrow 0$  nous avons  $\omega_0 \rightarrow \omega_{00}$  tandis que pour  $T \gg \omega_0$  nous avons

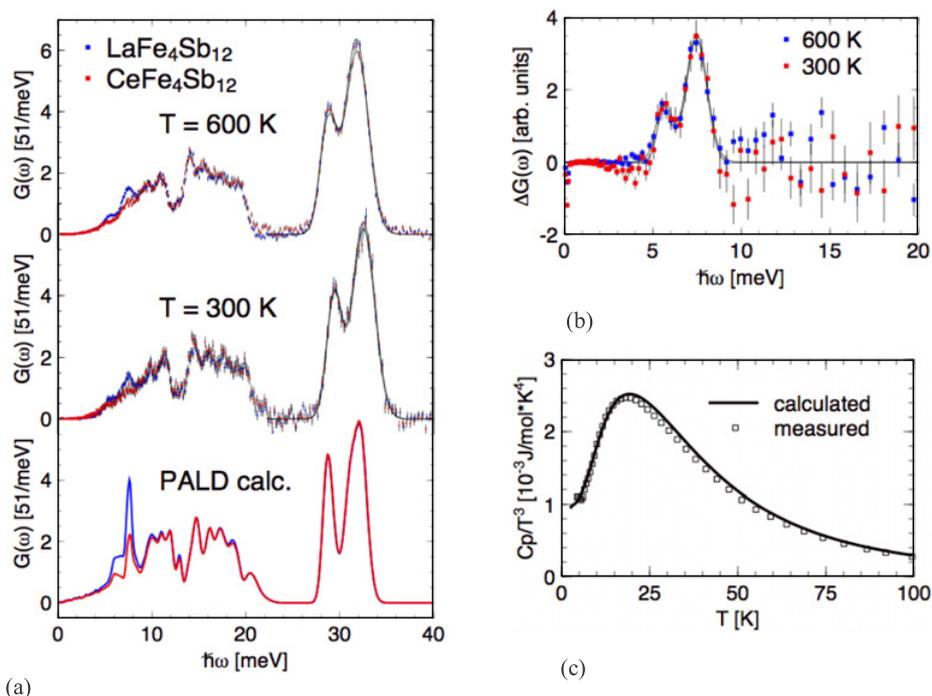
$$\omega_0 \sim \left( \frac{bk_B T}{M^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.5)$$

Ainsi, plus le paramètre d'anharmonicité  $b$  est grand, plus l'augmentation de fréquence sera importante à des températures élevées. La solution complète de l'équation non-linéaire pour  $\omega_0(T)$  est représentée en fonction du paramètre sans dimension  $\beta = \hbar/(M^2\omega_{00}^3)$  comme reporté sur la Fig. 8.

## 6. MODES HOCHET DANS LES SKUTTERUDITES

Nous avons porté notre intérêt sur les composés  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  pour lesquels l'existence de modes localisés était rapportée depuis une dizaine d'années [25]. Déjà les études antérieures à la notre avaient conclu que l'atome La ou Ce positionné dans une cage, voir Fig. 1, se comportait comme un 'hochet' avec des mouvements de vibration de grande amplitude et de fréquence assez faible tombant dans la gamme des phonons acoustiques [1]. Cependant, l'essentiel des données expérimentales mettant en évidence ce phénomène de 'rattling', consistait en des paramètres structuraux. Ceux-ci mettaient en évidence une grande valeur de l'agitation thermique et des contributions de type Einstein étaient observées dans les spectres de chaleur spécifique à des énergies caractéristiques faibles,  $\theta_E < 100$  K. L'observation de pics, à des valeurs de fréquence similaires, dans les spectres de réponse inélastique entrainait en scène pour confirmer ou infirmer les idées émergentes de concept de 'verre de phonons'. Les travaux initiés en collaboration avec le groupe de Montpellier [26,27] ont révélé une situation plus complexe : le recours à une très bonne résolution expérimentale a permis de montrer que la contribution du mode associé aux hochets à la densité d'états n'était pas un pic unique mais un pic double [28], voir Fig. 5.

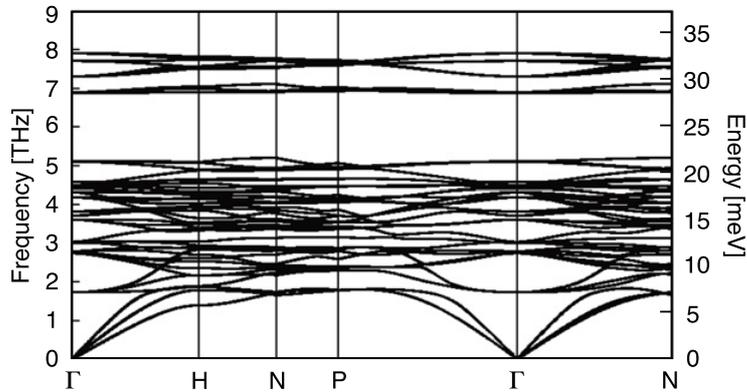
L'observation de ce double pic a déclenché le développement de la méthode PALD [22], car il était important de tenter de mieux comprendre l'origine microscopique de cette contribution. Les résultats sont présentés dans les Figs. 4 et 5. Ils nous informent d'une part que ce double pic est associé aux vibrations de La ou Ce, et d'autre part que ces atomes participent aux vibrations dans toute la gamme de fréquence. La chaleur spécifique calculée à partir de la densité d'états calculée de façon *ab initio* est en bon accord avec celle mesurée (données de Viennois et coll. [27] corrigées de la contribution électronique). Il est important de noter que la fréquence  $\hbar\omega_E \approx 100(\pm 10) \text{ K}/k_B = 8.5(\pm 0.9) \text{ meV}$



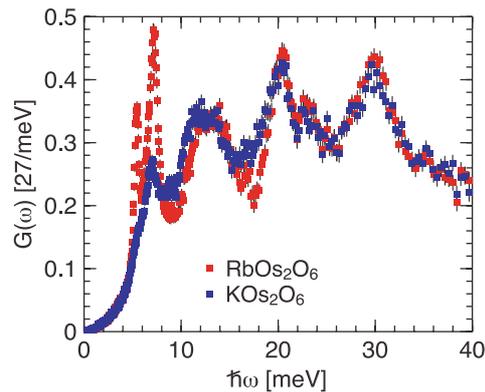
**Figure 5.** (a) Densité d'états généralisée des skutterudites  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ . On y voit des structures bien définies correspondant à celles visibles sur la Fig. 4. La forte contribution partielle de La et Ce est responsable du double pic à  $\hbar\omega = 5.5$  meV et 7.2 meV. Celle-ci est présentée plus en détail sur le spectre différence (b) qui donne la contribution partielle expérimentale des atomes de La (voir le texte) et met en évidence la faible variation de la fréquence de ces pics avec la température. Le doublet centré à  $\hbar\omega = 30$  meV représente les contributions des modes de vibration associés -en majorité- aux atomes de Fe. La chaleur spécifique (c) du réseau obtenue à partir de la densité d'états calculée et celle mesurée [27] sont en bon accord. Toutes deux présentent un profil de type Einstein avec un maximum à  $T = 20 \pm 2$  K, c'est à dire un profil équivalent à celui présenté sur la Fig. 2 mais pour une valeur  $\theta_E \approx 100 \pm 10$  K.

estimée à partir de la position du maximum de  $C/T^3$  est plus grande que la valeur donnée par le pic à  $\hbar\omega \approx 7.2$  meV. La forme du maximum est également moins pointue que celle du spectre de la Fig. 2. Ceci reflète la structure de la densité d'états qui est nettement plus compliquée que la simple superposition des contributions de Debye et d'Einstein.

Il faut rappeler que cette étude expérimentale s'est appuyée sur une circonstance favorable liée à la composition des systèmes examinés:  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  et  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  sont deux composés isostructuraux et les atomes de La et Ce ont pratiquement la même masse atomique, 139 et 140 respectivement. Cependant leurs sections efficaces cohérente diffèrent fortement (celle de La à peu près 3 fois plus importante que celle des atomes de Ce). Ainsi, comme la dynamique des deux systèmes reste semblable (l'énergie des modes variant comme  $1/\sqrt{M}$ ), le fort contraste neutronique entre les deux systèmes a permis -par différence- d'évaluer la densité d'états partielle de l'atome dans la cage (comme illustré dans la Fig. 5). Celle-ci est remarquablement reproduite par les calculs *ab-initio*. Ce travail a été complété par une évaluation expérimentale et numérique des intensités diffusées en fonction du transfert de moment et du transfert d'énergie,  $S(Q, \omega)$  (voir l'argumentation plus détaillée dans [29]). En examinant cette quantité aussi bien pour  $Q = cte$  que pour  $\omega = cte$  il a été possible de conclure que les fortes contributions à la densité d'états ont pour origine des régions de bord de zone et à l'intérieur de la zone de Brillouin,

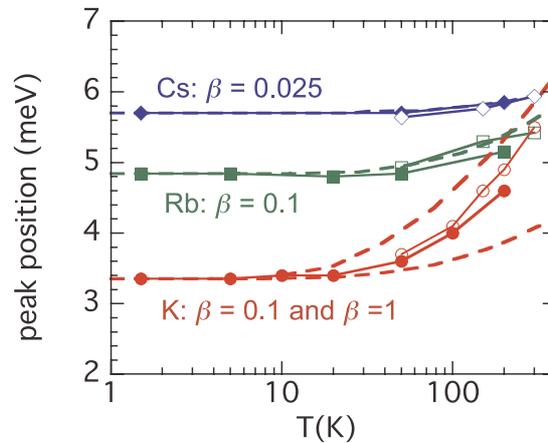


**Figure 6.** Courbes de dispersion de phonons calculées pour  $X\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  [29]. Notez la contribution des branches plates et des points critiques qui donnent des maxima dans le spectre de densité d'états observé (voir la Fig. 5). Le bord de zone au point H ( $\frac{1}{2}$  0 0) donne une contribution importante à  $\hbar\omega = 5.5$  meV alors que les bords de zone aux points H, N ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0) et P ( $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ) contribuent fortement à  $\hbar\omega \approx 7.2$  meV. On trouve aussi à cette énergie des contributions de centre de zone, point  $\Gamma$  (0 0 0), qui sont également visible par spectroscopie Raman. Les régions de croisements évités des branches qui partent du point  $\Gamma$  sont également visibles.



**Figure 7.** Densité d'états de  $\text{KO}_2\text{O}_6$  et de  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$ , pour la partie  $\hbar\omega < 40$  meV, mesurée à  $T = 300$  K sur le spectromètre IN6 [32]. On remarque la réponse de type Debye ( $\propto \omega^2$ ) à basse énergie puis la forte contribution des modes hochet, avec un doublet à  $\hbar\omega = 5$  et 7 meV pour Rb, et une contribution semblable mais moins intense pour K. La Fig. 8 montre la dépendance en température de la position du mode qui se trouve à  $\hbar\omega = 5$  meV à  $T = 300$  K.

donc inaccessibles à la spectroscopie optique. Nous avons ainsi conclu que la dynamique du réseau de ces skutterudites est quantitativement décrite dans le cadre d'une approche quasi-harmonique [29], sans avoir recours à un scénario de 'verre de phonons' [1] ni à des oscillateurs d'Einstein indépendants [30,31]. Cette conclusion s'est également vu confortée par l'observation d'un faible effet de température sur les fréquences des modes, voir Fig. 5, c'est à dire bien en accord avec une dynamique quasi-harmonique. Un deuxième point important est que l'observation de la diffusion cohérente sur poudre associée à la comparaison aux calculs *ab initio* a pu mettre en évidence que tous les modes principalement associés aux vibrations de l'atome encagé ne sont pas nécessairement visibles par spectroscopie optique [29]. On peut s'en rendre compte en regardant les courbes de dispersion calculées sur la Fig. 6. Celles-ci montrent aussi la présence de régions d'interaction où des effets de croisements des branches évités se manifestent.



**Figure 8.** Dépendance en température du mode hochet d'énergie la plus basse dans les osmates (pour plus de détails, se référer à [32]). Les symboles pleins sont mesurés sur l'instrument IN4 en perte d'énergie de neutrons (Stokes), ceux en symboles ouverts sur l'instrument IN6 en gain d'énergie (anti-Stokes). Les courbes en tirets suivent la dépendance issue du modèle présenté dans la section 5.2 [24]. Les valeurs du paramètre d'anharmonicité  $\beta$  mettent en évidence la progression de l'anharmonicité en allant de Cs ( $\beta = 0.025$ ) à Rb ( $\beta = 0.1$ ) puis à K ( $0.1 < \beta < 1$ ).

## 7. MODES HOCHET DANS DES OSMATES

Récemment nous avons examiné une autre famille de composés dans lesquelles une forte anharmonicité est observée [32]. Il s'agit des osmates dits de  $\beta$ -pyrochlores de composition  $AOs_2O_6$ , où  $A = K, Rb$  ou  $Cs$ . Dans ces composés les atomes  $A$  sont localisés dans des cages  $Os_{12}O_{18}$  sur un sous-réseau diamant au sein d'une structure cubique [33]. Pour ces composés l'hypothèse de modes hochets était également proposée par la conjonction de leurs propriétés thermodynamiques (présence de modes d'Einstein dans la chaleur spécifique) et structurales (large facteur d'agitation thermique obtenu par diffraction). On a suggéré que ces modes de phonon jouaient un rôle important dans le processus d'appariement des électrons responsable de la supraconductivité observée dans ces matériaux [3] avec des températures critiques allant jusqu'à  $T_c \approx 9.6$  K pour  $KOs_2O_6$ . L'examen théorique numérique a mis en évidence la présence d'un potentiel local très plat dans la cage, surtout pour le cas de l'atome K dans  $KOs_2O_6$  [34,35]. Dans ce composé il existe également, au-dessous de la transition supraconductrice, une anomalie de chaleur spécifique qui a été associée à une transition de phase de premier ordre et supposée liée à un gel ordonné des atomes de K sur un minimum local du potentiel. Les études structurales sont en accord pour dire que cette transition se fait sans changement de groupe d'espace mais il n'y a pas de consensus à propos de la position du minimum local, i.e. centré ou décentré dans la cage [36,37].

Nous avons démarré la série d'expériences de diffusion inélastique des neutrons sur les osmates en parallèle avec un groupe japonais. Ce dernier a utilisé un spectromètre 3-axes pour effectuer des mesures inélastiques sur une poudre polycristalline à température ambiante [38]. La Fig. 7 donne un aperçu de la GDOS( $\omega$ ) jusqu'à  $\hbar\omega < 40$  meV [32]. On peut y voir les modes hochet à basse énergie ainsi qu'une réponse bien structurée au-delà. Les résultats de diffusion inélastique des neutrons ont montré que les fréquences des modes hochet dans la densité d'états correspondaient grossièrement aux énergies caractéristiques d'Einstein observées dans la chaleur spécifique, à l'exception de  $KOs_2O_6$  pour lequel la valeur observée était deux fois celle obtenue par l'affinement de  $C(T)$  à basse température. Cette controverse s'est levée lorsque nous avons observé la forte décroissance à basse température de l'énergie du mode dans  $KOs_2O_6$ . Nous avons pu constater que la dépendance en  $T$  pour tous les trois composés était caractéristique d'un potentiel à fond plat et suivait de près ce que l'on prévoyait pour l'énergie du mode dans le modèle présenté dans la section 5.2 [24]. Ceci est illustré dans la Fig. 8

qui compare les résultats et la prévision théorique. Il est à noter que l'anharmonicité la plus forte est observée pour  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  comme les calculs du potentiel le suggéraient [34]. Auparavant, une autre étude par diffusion Raman avait aussi conclu une anharmonicité du mode  $T_{2g}$  de basse énergie associé à l'atome K [39], mais d'après nos résultats [32] la contribution la plus importante dans la densité d'états et dans la dépendance en température n'est pas visible par spectroscopie Raman.

## 8. CONCLUSIONS

Dans ce cours, nous avons passé en revue quelques notions de base concernant les propriétés thermodynamiques des solides dans le but d'établir un lien avec les résultats expérimentaux issus de mesure de diffusion inélastique des neutrons. Nous avons utilisé comme support quelques travaux récents concernant des systèmes comportant des structures en cages à l'échelle atomique, dans lesquelles l'existence de modes de vibration dits hochets a été suggérée. Ce concept de mode hochet n'a pas de définition communément acceptée. Malgré la simplicité de l'idée qu'il contient nous avons vu qu'il ne faut pas trop rapidement conclure sur une situation microscopique sans validation par des méthodes spectroscopiques. Dans ce contexte, la diffusion inélastique des neutrons s'avère un outil privilégié pour sonder la dynamique du réseau atomique, pas nécessairement accessible par spectroscopie optiques. Au cours de ces études nous avons pu constater que les expériences de laboratoire sur la thermodynamique des modes hochet ne sont pas suffisantes pour conclure sur les détails de la dynamique du réseau. De même nous avons montré qu'une bonne résolution en énergie des mesures aux neutrons est indispensable. Nous avons aussi illustré la puissance des calculs *ab initio* pour l'analyse des détails de la réponse dynamique des échantillons polycristallins avec la méthode PALD.

Que peut on dire à propos des modes hochet sur la base de ces résultats? La conclusion sur les skutterudites étudiés est que dans ce cas là, ces modes sont compris dans le cadre de dynamique du réseau quasi-harmonique, présentant des branches de dispersion plates sur une grande partie de la zone de Brillouin. La description de ces modes en tant qu'oscillateurs libres et indépendants n'est pas acceptable, bien que le modèle d'Einstein soit suffisant pour rendre compte de la thermodynamique associée. Les détails de la réponse dynamique nous renseignent sur les effets de couplage évidents, visibles dans la dépendance de l'intensité diffusée en fonction du transfert du moment  $Q$  [29]. L'anharmonicité qui caractérise les modes hochet dans le cas des osmates nous paraît constituer une signature de type hochet plus probante. Cependant il n'y a pas plus de raison de penser que ces modes des atomes encagés soient indépendant de la cage et du reste du cristal. Il est indispensable de poursuivre les investigations pour mieux comprendre ces systèmes, le caractère anharmonique de ceux-ci rendant les calculs nettement plus difficiles à effectuer.

## Remerciements

Les études sur les systèmes aux modes hochet brièvement discutées dans ce cours ont été menées en collaboration avec plusieurs personnes et groupes, notamment Marek Koza du groupe Temps de Vol Haute Résolution, Mark Johnson et ses collaborateurs du groupe du Calcul Scientifique à l'Institut Laue Langevin, Romain Viennois et ses collaborateurs de l'Université de Montpellier II, ainsi que Zenji Hiroi et ses collaborateurs de l'Institut de Physique des Solides (ISSP) de l'Université de Tokyo au Japon. Je les remercie tous pour leur contribution. Je remercie Stéphane Rols et Jérôme Combet pour la révision et la clarification de ma rédaction.

## Références

- [1] B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, and J. R. Thompson. Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses. *Phys. Rev. B*, 56:15081, 1997.
- [2] C. Uher. Skutterudite-based thermoelectrics. M. Rowe, editor, *Thermoelectrics Handbook - Macro to Nano*, pages 34–1. CRC Taylor and Francis, 2006.

- [3] Z. Hiroi, S. Yonezawa, Y. Nagao, and J. Yamaura. Extremely strong-coupling superconductivity and anomalous lattice properties in the beta-pyrochlore oxide  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ . *Phys. Rev. B*, 76:014523, 2007.
- [4] J.S. Tse and D.D. Klug. Recent trends for the optimization of thermoelectric materials - a theoretical perspective. M. Rowe, editor, *Thermoelectrics Handbook - Macro to Nano*, p. 8–1. CRC Taylor and Francis, 2006.
- [5] J.S. Blundell and K.M. Blundell. *Concepts in Thermal Physics*. Oxford University Press, Oxford New York, 2006.
- [6] H. Schober. Les excitations dans la matière condensée. Vibrations et phonons. S. Petit and S. Rols, editors, *dans ce même ouvrage*. Editions de Physique, 2009.
- [7] R. Lortz, R. Viennois, A. Petrovic, Y. Wang, P. Toulemonde, C. Meingast, M. M. Koza, H. Mutka, A. Bosak, and A. San Miguel. Phonon density of states, anharmonicity, electron-phonon coupling, and possible multigap superconductivity in the clathrate superconductors  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  and  $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ : Factors behind the large difference in  $T_c$ . *Phys. Rev. B*, 77:224507, 2008.
- [8] P. Debye. Zur theorie der spezifischen wärmen. *Ann. Physik*, 344:789, 1912.
- [9] A. Einstein. Die plancksche theorie der strahlung und die theorie der spezifischen wärme. *Ann. Physik*, 327:180, 1907.
- [10] H. Schober, H. Itoh, A. Klapproth, V. Chihaiia, and W.F. Kuhs. Guest-host coupling and anharmonicity in clathrate hydrates. *Eur. Phys. J. E*, 12:41, 2003.
- [11] A.M. Stoneham. *Theory of defects in solids*. Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [12] D.W. Taylor. Dynamics of impurities in crystals. A.A. Maradudin G.K. Horton, editor, *Dynamical Properties of Solids*, volume 2, pages 285– 384. North Holland, Amsterdam, 1975.
- [13] A.W. Harrison. *Solid State Theory*. McGraw -Hill, New York, 1970.
- [14] A.J. Sievers and S. Takeno. Isotope shift of a low-lying lattice resonant mode. *Phys. Rev.*, 140:A1031, 1965.
- [15] R.M. Cunnigham, L.D. Muhlestein, W.M. Shaw, and C.W. Tompson. Investigation of in-band resonant modes in Cr-W alloys by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 2:4864, 1970.
- [16] R.M. Nicklow, P.R. Vijayareghavan, H.G. Smith, and M.K. Wilkinson. Observation of localized vibrations in Cu-4% Al by coherent inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 20:1245, 1968.
- [17] A.D. Caplin, G. Grüner, and J.B. Dunlop.  $\text{Al}_{10}\text{V}$ : An Einstein solid. *Phys. Rev. Lett.*, 30:1138, 1973.
- [18] A.D. Caplin and L.K. Nicholson. The strange case of  $\text{Al}_{10}\text{V}$ : well defined local modes in a metallic solid. *J. Phys. F: Metal. Phys.*, 8:51, 1978.
- [19] G.J. Legg and P.C. Lanchester. The low temperature thermal expansion of  $\text{Al}_{10}\text{V}$ . *J. Phys. F: Metal. Phys.*, 8:2125, 1978.
- [20] H. Schober. Spectroscopie neutronique, un outil idéal pour le scientifique des matériaux. W. Paulus and J. Meinel, editors, *Neutrons et matériaux*, vol. 103 J. de Physique IV, page 173. Edition de physique, 2003.
- [21] M.R. Johnson, M. Zbiri, M. Gonzalez, E. Pellegrini, P. Calligari, L. Capogna, E. Farhi, A. Filhol, R. Ghosh, and D. Richard. Inelastic neutron scattering and atomistic simulations. S. Petit and S. Rols, editors, *dans ce même ouvrage*. 2009.
- [22] M.R. Johnson, M.M. Koza, L. Capogna, and Mutka H. Probing coupling between ‘rattling’ and extended lattice modes using time-of-flight neutron scattering combined with ab-initio calculations—introducing the PALD method. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 600:226, 2009.
- [23] C. Muller. Diffraction des neutrons: principe, dispositifs expérimentaux et applications. W. Paulus and J. Meinel, editors, *Neutrons et matériaux*, volume 103 J. de Physique IV, page 173. Edition de physique, 2003.
- [24] T. Dahm and K. Ueda. NMR relaxation and resistivity from rattling phonons in pyrochlore superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 99:187003, 2007.

- [25] V. Keppens, D. Mandrus, B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M.B. Maple, D. A. Gajewski, E.J. Freeman, and S. Bennington. Localized vibrational modes in metallic solids. *Nature*, 395:876, 1998.
- [26] R. Viennois, L. Girard, D. Ravot, H. Mutka, M. Koza, F. Terki, S. Charar, and J.C. Tedenac. Inelastic neutron scattering experiments on antimony-based filled skutterudites. *Physica B*, page e403, 2004.
- [27] R. Viennois, L. Girard, M. Koza, H. Mutka, D. Ravot, F. Terki, S. Charar, and J.C. Tedenac. Experimental determination of the phonon density of states in filled skutterudites - evidence of a localised mode of the filling atom. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:1617, 2005.
- [28] M.M. Koza, M.R. Johnson, R. Viennois, H. Mutka, L. Girard, and D. Ravot. Dynamics of La and Ce filled  $XFe_4Sb_{12}$  skutterudites. M. Rotter, editor, *XXV International Conference on Thermoelectrics*, volume IEEE cat no 06TH8931, page 71, Vienna (Austria), 2006. IEEE.
- [29] M.M. Koza, M. R. Johnson, R. Viennois, H. Mutka, L. Girard, and D. Ravot. Breakdown of phonon glass paradigm in La- and Ce-filled  $Fe_4Sb_{12}$  skutterudites. *Nature Mater.*, 7(10):805, 2008.
- [30] R.P. Hermann, R. Jin, W. Schweika, F. Grandjean, D. Mandrus, B. C. Sales, and G. J. Long. Einstein oscillators in thallium filled antimony skutterudites. *Phys. Rev. Lett.*, 90:135505, 2003.
- [31] R. P. Hermann, F. Grandjean, and G. J. Long. Einstein oscillators that impede thermal transport. *Am. J. Phys.*, 73:110, 2004.
- [32] H. Mutka, M.M. Koza, M.R. Johnson, Z.Hiroi, J.-I. Yamaura, and Y. Nagao. Generalized density-of-states and anharmonicity of the low-energy phonon bands from coherent inelastic neutron scattering response in beta-pyrochlore osmates  $AOs_2O_6$  (A=K,Rb,Cs). *Phys. Rev. B*, 78:104307, 2008.
- [33] J.-I. Yamaura, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi. Crystal structure of the pyrochlore oxide superconductor  $KOs_2O_6$ . *J. Solid St. Chem.*, 179:336, 2006.
- [34] J. Kuneš, T. Jeong, and W. E. Pickett. Correlation effects and structural dynamics in the  $\beta$ -pyrochlore superconductor  $KOs_2O_6$ . *Phys. Rev. B*, 70:174510, 2004.
- [35] J. Kuneš and W. E. Pickett. Frustration in the coupled rattler system  $KOs_2O_6$ . *Phys. Rev. B*, 74:094302, 2006.
- [36] R. Galati, C. Simon, P. F. Henry, and M.T. Weller. Cation displacements and the structures of the superconducting pyrochlore osmates  $AOs_2O_6$  (A=K, Rb, and Cs). *Phys. Rev. B*, 77:104523, 2008.
- [37] J.-I. Yamaura, Z. Hiroi, K. Tsuda, K. Izawa, Y. Oshishi, and S. Tsutsui. Re-examination of crystal structure of the  $\beta$ -pyrochlore oxide superconductor  $KOs_2O_6$  by x-ray and convergent beam electron diffraction analyses. *Solid. St. Commun.*, 149:31, 2009.
- [38] K. Sasai, K. Hirota, Y. Nagao, S. Yonezawa, and Z. Hiroi. Neutron scattering study of the localized mode in the  $\beta$ -pyrochlore superconductors  $AOs_2O_6$ . *J. Phys. Soc. Japan*, 76:104603, 2007.
- [39] T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, J.-I. Yamaura, Y. Nagao, and Z. Hiroi. Raman scattering on  $KOs_2O_6$ . *Phys. Rev. B*, 77:064303, 2008.