

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

**К 50-летию Института физики высоких давлений  
им. Л.Ф. Верещагина РАН**

*Выездная научная сессия Отделения физических наук  
Российской академии наук, 23 апреля 2008 г.*

С.М. Стишов; Л.Г. Хвостанцев, В.Н. Слесарев;

С.В. Попова, В.В. Бражкин, Т.И. Дюжева;

Л.Н. Джавадов, Е.Л. Громницкая, Г.Н. Степанов, Ю.А. Тимофеев;

Е.М. Дибур, В.А. Вентцель, А.Н. Вороновский;

В.Н. Рыжов, А.Ф. Барабанов, М.В. Магницкая, Е.Е. Тареева

PACS numbers: **01.65.+g, 07.35.+k, 61.50.Ks**

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200810g.1095

23 апреля 2008 г. в конференц-зале Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН (г. Троицк, Московская область) состоялась Выездная научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук, посвященная 50-летию Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН. На сессии были заслушаны доклады:

1. **Стишов С.М.** (Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк, Московская обл.). *Институту физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН — 50 лет* (вступительное слово).

2. **Хвостанцев Л.Г., Слесарев В.Н.** (Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк, Московская обл.). *Аппараты высокого давления большого объема для физических исследований*.

3. **Попова С.В., Бражкин В.В., Дюжева Т.И.** (Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк, Московская обл.). *Структурные фазовые переходы в сильно сжатом веществе и синтез фаз высокого давления*.

4. **Джавадов Л.Н., Громницкая Е.Л., Степанов Г.Н., Тимофеев Ю.А.** (Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк, Московская обл.). *Исследования термодинамических, упругих, сверхпроводящих и магнитных свойств веществ под давлением*.

5. **Дибур Е.М., Вентцель В.А., Вороновский А.Н.** (Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк, Московская обл.). *Квантовый транспорт при высоких давлениях*.

6. **Рыжов В.Н., Барабанов А.Ф., Магницкая М.В., Тареева Е.Е.** (Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк, Московская обл.). *Теоретические исследования конденсированных сред*.

7. **Бугаков В.И., Антанович А.А., Коняев Ю.С., Слесарев В.Н.** (Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк, Московская обл.). *Создание новых конструкционных и сверхтвердых материалов и инструментов на их основе*.

Краткое содержание докладов 1–6 публикуется ниже.

PACS numbers: **01.65.+g, 07.35.+k, 61.50.Ks**

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200810h.1095

**Институту физики высоких давлений  
им. Л.Ф. Верещагина РАН — 50 лет**  
(вступительное слово)

**С.М. Стишов**

Сегодня, 23 апреля 2008 г. мы празднуем 50-летний юбилей образования Института. На самом деле формальное подписание соответствующей бумаги Президиума Академии наук СССР, Совета министров СССР и ЦК КПСС было 23 мая 1958 г. Я думаю, что никто нас не осудит за это небольшое отклонение от формальной даты. Дело в том, что в конце мая состоится общее собрание Российской академии наук с весьма сложной программой. Но вернемся к нашему юбилею.

Иногда задаются вопросом, а для чего вообще создаются те или иные Институты? Кто-то скажет, что для решения важных научных задач и т.п. На самом деле это, наверное, некоторое заблуждение, потому что нет такой организации, такого учреждения, такого совета и таких людей, которые собрались бы и сказали, что есть проблема, есть талантливый человек, который может решить эту проблему, давайте для него создадим Институт, где он будет развивать эту тематику. Все это происходит совершенно не так. На самом деле Институт создается усилиями одного талантливого человека, или небольшой группы людей. Они являются инициаторами, они ходят по инстанциям, они организуют рекламные компании... Нужно понимать, что для того, чтобы организовать Институт, недостаточно иметь только научные таланты. Нужно обладать еще и весьма специальными талантами и, очевидно, Леонид Федорович Верещагин — основатель нашего Института — обладал этими талантами в полной мере. Я думаю, что историю создания или организации нашего Института следует начинать с периода, когда Л.Ф. Верещагин работал в



Рис. 1. Л.Ф. Верещагин у разработанного им гидрокомпрессора.

Харьковском физико-техническом институте, который сильно пострадал в 1939 г. Тогда часть людей посадили, часть расстреляли, и поэтому люди оттуда мигрировали, кто куда может. Работая в Харькове, Л.Ф. Верещагин разработал достаточно успешную машину для создания высоких давлений — гидрокомпрессор (рис. 1, 2). И с этой машиной Л.Ф. Верещагин приехал в Москву. Практически единственным местом, где нуждались в его знаниях и куда он мог устроиться на работу, в то время был Институт органической химии АН СССР, где работал тогда академик Н.Д. Зелинский. По его инициативе в ИОХе была организована Лаборатория сверхвысоких давлений, во главе которой и оказался Л.Ф. Верещагин. Затем наступила война, и тут компрессор очень пригодился. Высокие давления, получаемые с помощью этого компрессора, позволили автофретировать орудийные стволы, а также получать взрывчатые вещества повышенной мощности. В общем, Л.Ф. Верещагин участвовал в ряде оборонных работ, и здесь им были установлены вполне определенные связи, которые впоследствии ему, конечно, сильно помогли. В 1948 г. Лаборатория разработала технологию производства тефлона с использованием высоких давлений, которая была успешно внедрена в промышленность, за что группа сотрудников Лаборатории получила правительственные награды, а Л.Ф. Верещагин в 1951 г. получил Сталинскую премию за создание гидрокомпрессора. В 1954 г. была организо-

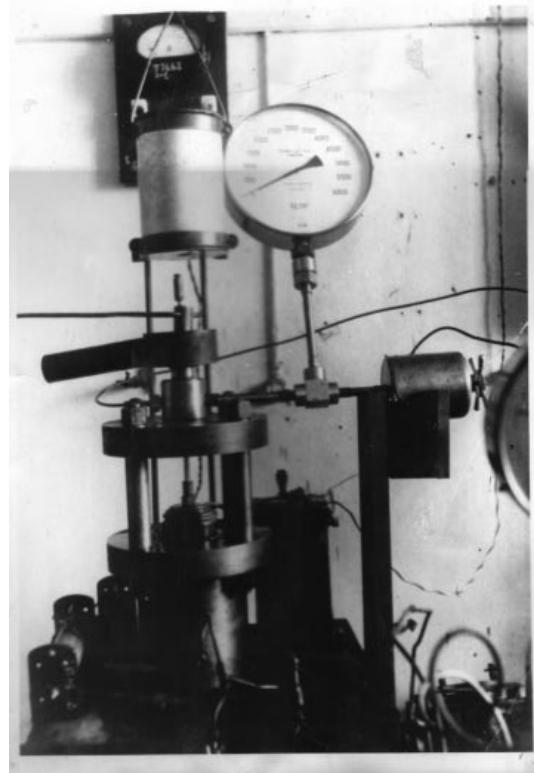


Рис. 2. Гидрокомпрессор для создания высоких давлений.

вана самостоятельная Лаборатория физики сверхвысоких давлений при Академии наук СССР. Вот здесь мы видим, с чего начиналась эта лаборатория (рис. 3). Это здание находится на задачах Института неорганической химии РАН. Это было складское помещение, и начиналась стройка, чтобы приспособить его под лабораторию. На фотографии Л.Ф. Верещагин и академик Н.Н. Андреев (тестя Л.Ф.). Очень скоро лаборатория получила статус института. Заметим, что при его образовании в 1958 г. у Института не было никаких крупных научных достижений. Соответственно, у Л.Ф. Верещагина возникла острая необходимость проявить себя в новом качестве. Он пробует развивать многие направления: гидроэжекторию, сверхзвуковые струи, даже пытался включиться



Рис. 3. Лаборатория физики сверхвысоких давлений АН СССР. Слева направо: Н.Н. Андреев, Л.Ф. Верещагин, неизвестный, Г.А. Севягин.

в проблему термоядерного синтеза и т.п., но все без особого успеха. И тут случилось следующее: в 1955 г. компания Дженерал Электрик и независимо шведская исследовательская лаборатория компании ASEA объявили об успешном синтезе алмаза. Любопытно, что, как стало недавно известным, этот кристаллик алмаза, который послужил предметом первой публикации Дженерал Электрик, оказался естественным алмазом, т.е. его использовали как затравку, а потом его же и нашли и результат тут же опубликовали. Затем, спустя 40 лет, эти люди, уже будучи пенсионерами, обнаружили этот алмаз в архивах, проанализировали и сказали, что они тогда ошиблись и это был естественный алмаз. Но, тем не менее, искусственный алмаз потом был действительно сделан в Дженерал Электрик.

В нашей стране задача синтеза алмаза в свое время была поручена Институту кристаллографии АН СССР, который долго не мог справиться с этой проблемой в силу многих, главным образом, субъективных, причин. Насколько я знаю, директор Института кристаллографии А.В. Шубников с удовольствием уступил эту тематику Л.Ф. Верещагину, к большому разочарованию членов собственной "алмазной" группы, которая была распущена.

Итак, эта тематика досталась Л.Ф. Верещагину, и, как ни странно, эта задача была быстро решена. Почему странно? Потому что на самом деле в это время в составе Института, я думаю, не было ни одного человека, который бы понимал хоть что-нибудь в материаловедении. Я имею в виду в первую очередь идентификацию материала (оптика, удельный вес, рентген и прочее). Все это было результатом специфики прежнего кадрового состава Института. Но в это же время в Институте стала появляться молодежь с хорошим образованием, игравшая все большую роль в алмазных делах.

Так или иначе, задача была решена, и весной 1960 г. Л.Ф. Верещагин объявил об успешном синтезе алмаза (рис. 4), а затем и кубического нитрида бора. Синтез алмаза и кубического нитрида бора оказался возможен благодаря созданию новой и весьма эффективной камеры высокого давления — "чечевицы", широко используемой и в настоящее время. Синтез алмаза и боразона в ИФВД положил начало созданию промышленности сверхтвердых материалов в Советском Союзе. Уже осенью 1960 г. началось внедрение разработанных технологий на различных предприятиях страны. В частности, созданное в Институте оборудование было

направлено в Киевское центральное конструкторско-технологическое бюро по твердым сплавам и инструментам, которое благодаря этому впоследствии было преобразовано в Институт сверхтвердых материалов АН УССР. Монтаж оборудования и обучение персонала проводили наши сотрудники.

Л.Ф. Верещагин, В.А. Галактионов и Ю.Н. Рябинин в 1961 г. получили Ленинскую премию за синтез алмаза. В 1963 г. Л.Ф. Верещагин стал Героем Социалистического Труда, а Институт был награжден орденом Трудового Красного Знамени. Наградили орденами и медалями многих сотрудников Института. Нужно сказать, что премия — вещь важная, но ее тоже нужно как-то организовывать, и она важна потому, что те люди, которые дают премии, потом сами попадают под магию премий, и человеку становится легче жить и легче руководить Институтом.

Как уже говорилось, вначале Институт находился в небольшом здании на Ленинском проспекте, а затем разместился в прежнем здании Института кристаллографии в Пыжевском переулке. В 1962 г. было принято решение о строительстве современного комплекса зданий в Пахре (ныне г. Троицк) — небольшом поселке на 40-м километре Калужского шоссе, где к этому моменту уже находился Институт земного магнетизма и распространения радиоволн АН СССР. В 1966 г. Институт переехал в Пахру (рис. 5). Параллельно предпринимались безуспешные попытки круто повернуть направление исследований в сторону полупроводников и даже лазеров. Наряду с этим проводились работы по изучению влияния высоких давлений на свойства металлов (был открыт электронно-топологический переход в цинке), исследованию фазовых переходов под давлением в элементарных веществах и соединениях, развивались рентгеноструктурные, ультразвуковые, оптические и низкотемпературные исследования при высоких давлениях.

После скоропостижной кончины Л.Ф. Верещагина в феврале 1977 г. обязанности директора института исполняли его заместители, сначала Е.Н. Яковлев, затем Ю.С. Коняев. С 1989 по 1991 гг. директором Института был академик А.А. Абрикосов, лауреат Нобелевской премии по физике 2003 г., с 1991 г. проживающий в США.

Ниже я приведу краткую сводку наших достижений, представляющих собой реальный вклад в мировую науку. Исчерпывающий обзор нашей деятельности будет дан в последующих докладах.

Важнейшие достижения Института:

- Изобретение камеры высокого давления типа "чечевица" и последующий синтез алмаза и кубического нитрида бора (Верещагин Л.Ф. и др., 1960 г.).

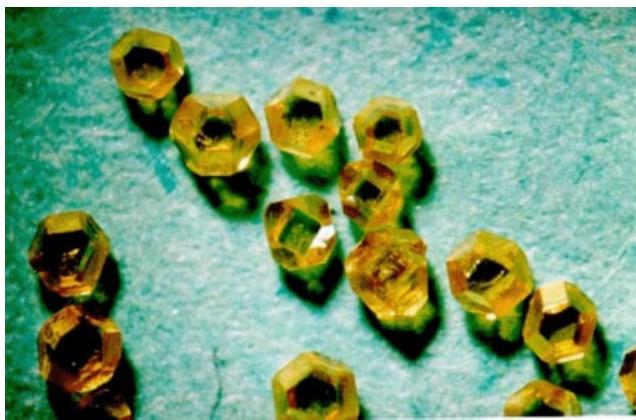


Рис. 4. Кристаллы алмаза, синтезированные при высоком давлении.



Рис. 5. Здание Института физики высоких давлений РАН в Красной Пахре.

- Синтез плотного кремнезема — вещества мантии Земли (Стишов С.М., Попова С.В., 1961 г.).
- Ультразвуковые исследования твердых тел при давлениях до 100 кбар (Воронов Ф.Ф. и др.).
- Изобретение камеры высокого давления типа "тороид" (Хвостанцев Л.Г. и др., 1977 г.).
- Фазовые переходы в жидкости (Бражкин В.В., Попова С.В., Волошин Р.Н., 1989 г.).
- Синтез сверхпроводящего алмаза (Екимов Е.А., Сидоров В.А., 2004 г.).

В основе большинства наших достижений лежит изобретение камеры высокого давления, известной под названием "чечвица". С ее помощью был синтезирован алмаз и кубический нитрид бора (см. рис. 3). Затем на этой же камере был сделан плотный кремнезем (рис. 6), который прославил наш Институт. Дело в том, что очень скоро плотный кремнезем, открытый в лаборатории Института, был найден в Аризонском метеоритном кратере (рис. 7) и назван в честь пишущего эти строки. Ввиду важнейшей роли кремнезема как главной составляющей земных и планетных недр и полудетективной ситуации, связанной с открытием его плотной модификации, эта история получила большой резонанс.

Ф.Ф. Воронов много сделал по ультразвуковым исследованиям. Л.Г. Хвостанцев с товарищами изобрел камеру высокого давления "тороид", которая сейчас является основным средством работы у нас, и не только у нас (рис. 8). В.В. Бражкин, С.В. Попова и Р.Н. Волошин

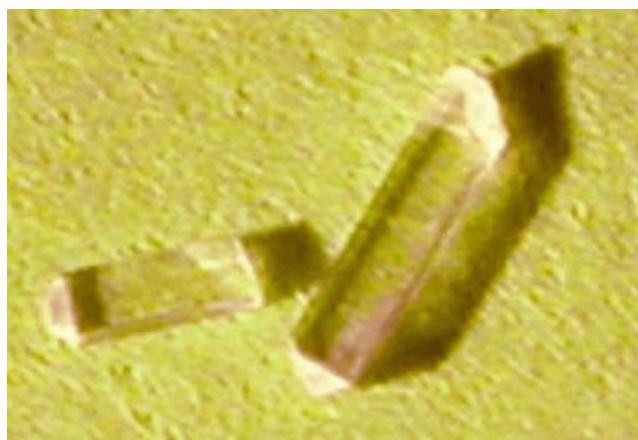


Рис. 6. Кристаллы плотного кремнезема (стишовита).



Рис. 7. Метеоритный кратер в Аризоне, США.



Рис. 8. Камеры высокого давления типа "тороид".

опубликовали важную статью о фазовом переходе в жидкости. Недавно был произведен синтез сверхпроводящего алмаза (рис. 9, 10). Эта деятельность сейчас широко развивается, это одно из крупнейших достижений в области физики твердого тела последних лет. Здесь

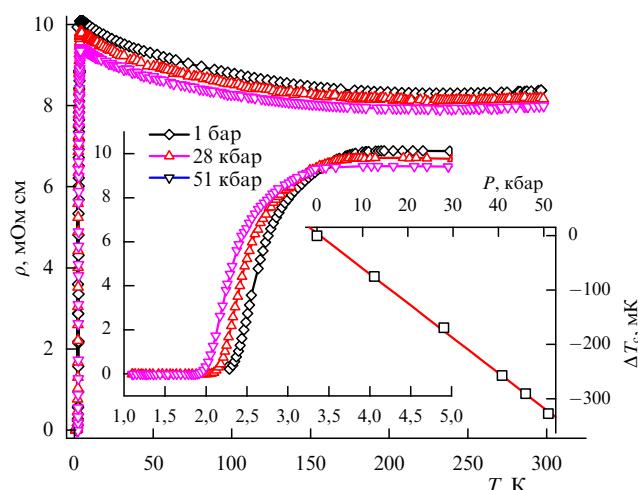


Рис. 9. Сверхпроводящий переход в алмазе, допированном бором.

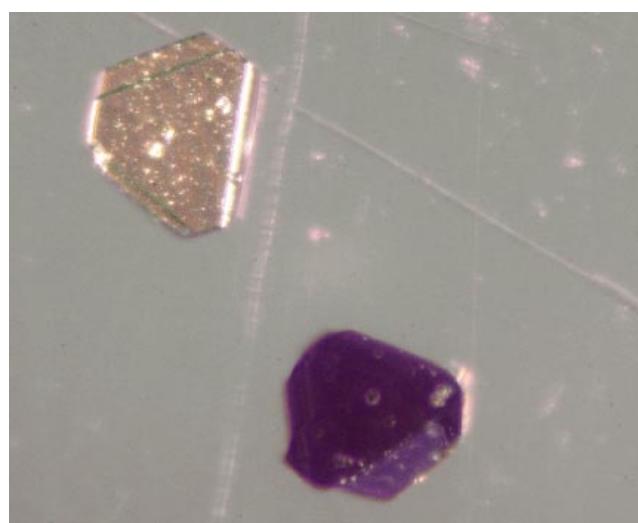


Рис. 10. Алмазы, допированные бором.

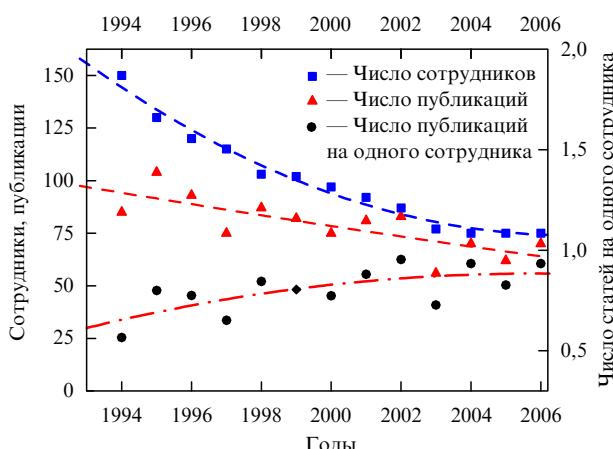


Рис. 11. Изменение численного состава научных сотрудников и количества публикаций в ИФВД РАН.

помимо самой физики есть достаточно прозрачные перспективы для применения.

В настоящее время в тематике Института наметилась тенденция увеличения доли фундаментальных исследований. Хотя материаловедение при высоких давлениях и создание аппаратуры высокого давления остаются одними из основных научных направлений ИФВД РАН, акцент в проводимых в Институте исследованиях смешается в сторону фундаментальных проблем физики конденсированного состояния, включая фазовые переходы при высоких давлениях, квантовые критические явления и сильно коррелированные электронные системы, термодинамику и кинетику фазовых переходов в неупорядоченных системах, физику наноразмерных форм углерода.

К сожалению, Институт не свободен от общих для академических институтов проблем. За последние 15 лет численный состав Института сократился более чем в 3 раза. На рисунке 11 представлена динамика изменения численного состава научных сотрудников Института, общего числа публикаций, а также числа публикаций в год на одного сотрудника с течением времени. Определенный оптимизм вызывает тот факт, что, как видно из рисунка, число публикаций на одного сотрудника заметно возросло. Очень мало научной молодежи — несмотря на наличие базовой кафедры Московского физико-технического института "Физика конденсированного состояния вещества в экстремальных условиях", академической аспирантуры, сотрудничества с Московским институтом стали и сплавов, физическим и химическим факультетами МГУ им. М.В. Ломоносова, приток научной молодежи оставляет желать лучшего.

PACS numbers: 01.65.+g, 07.35.+k, 64.70.Kb  
DOI: 10.3367/UFNr.0178.200810i.1099

## Аппараты высокого давления большого объема для физических исследований

Л.Г. Хвостанцев, В.Н. Слесарев

В докладе кратко описан отечественный путь развития техники высоких давлений (выше 5 ГПа) в больших объемах для физических исследований. Приведены тех-

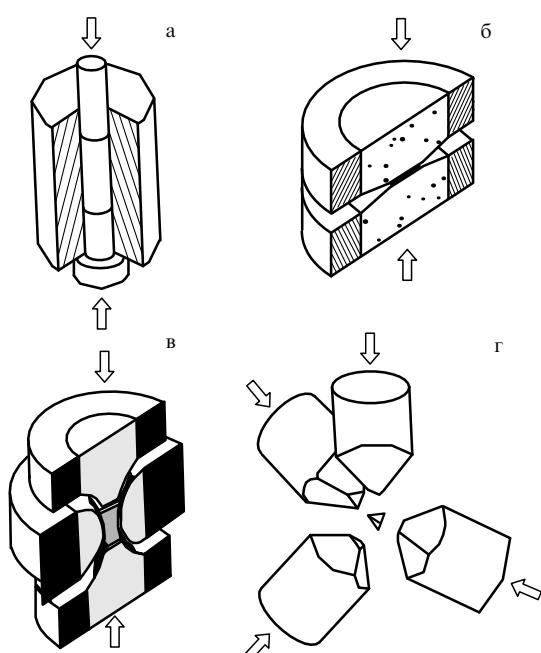
нические характеристики созданных камер высоких давлений "тороид" и "чечевица" и показаны их экспериментальные возможности для изучения структуры и свойств вещества в конденсированном состоянии. Дан ряд примеров исследований твердых и жидкых тел разными методами с применением этих камер. Отмечено эффективное использование камер "чечевица" и "тороид" в промышленности для синтеза сверхтвердых материалов.

Физика высоких давлений занимается изучением большой совокупности явлений в конденсированных средах в условиях сильного сжатия. С увеличением плотности твердых и жидких тел изменяются их физические свойства, кристаллическая и электронная структура, взаимное расположение атомов. Изучение этих явлений, в особенности в сочетании с низкими и высокими температурами, магнитными полями, дает ценные сведения для дальнейшего развития представлений о строении вещества в конденсированном состоянии. С другой стороны, они важны для решения главной проблемы материаловедения — получения новых материалов с уникальными свойствами. Последнее, в основном, связано с синтезом фаз высокого давления, образующихся в результате необратимых полиморфных превращений.

Круг изучаемых явлений определяется возможностями техники высоких давлений. Камеры высоких давлений характеризуются диапазоном рабочих давлений и температур, величиной рабочего объема. Большие объемы необходимы для получения более полной и достоверной информации, так как в большом объеме камеры могут быть созданы однородные поля давлений и температур, размещены исследуемые образцы необходимых размеров, различные датчики, в том числе давления и температуры, нагреватели, термоизоляция, катушки для магнитных полей.

Для достижения высоких давлений в тысячи и десятки тысяч атмосфер с начала XX века исследователи использовали два типа камер высокого давления: поршень — цилиндр и наковальни Бриджмена (рис. 1) [1, 2]. В обоих типах аппаратуры давление создается за счет уменьшения объема сжимаемого вещества. В камере поршень — цилиндр сжатие вещества может быть сколь угодно большим. Получение максимальных давлений ограничивается прочностью конструкционных материалов. Аппараты такого типа позволяют проводить исследования в больших объемах  $\sim 1 - 100 \text{ см}^3$  и более при давлениях, не превышающих, как правило,  $\sim 3 - 5 \text{ ГПа}$ . В наковальнях Бриджмен использовал предложенный им принцип сжимаемого уплотнения, заключающийся в том, что тонкая прокладка, помещенная в зазор между сближающимися частями аппарата, может удерживать высокое давление в рабочем объеме. Поскольку прокладка (сжимаемое уплотнение) неизбежно имеет малую толщину, то в данной камере объем сжимаемого вещества незначителен. Наковальни, изготовленные из твердого сплава, позволяют легко достичь уровня давлений  $\sim 10 \text{ ГПа}$  и выше, однако в очень малых объемах  $\sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ см}^3$  при толщине образца  $\sim 0,1 \text{ мм}$ .

Проблемы физики, геофизики и материаловедения, из которых самой важной была задача синтеза искусственных алмазов, требовали разработки камер большого объема ( $0,1 \text{ см}^3$  и более), способных выдерживать в течение длительного времени высокие давления ( $> 5 \text{ ГПа}$ ) и высокие температуры ( $> 1500^\circ\text{C}$ ). Эти



**Рис. 1.** Основные типы зарубежных камер высокого давления: (а) цилиндр – поршень, (б) наковальни Бриджмена, (в) белт, (г) многопуансонная камера.

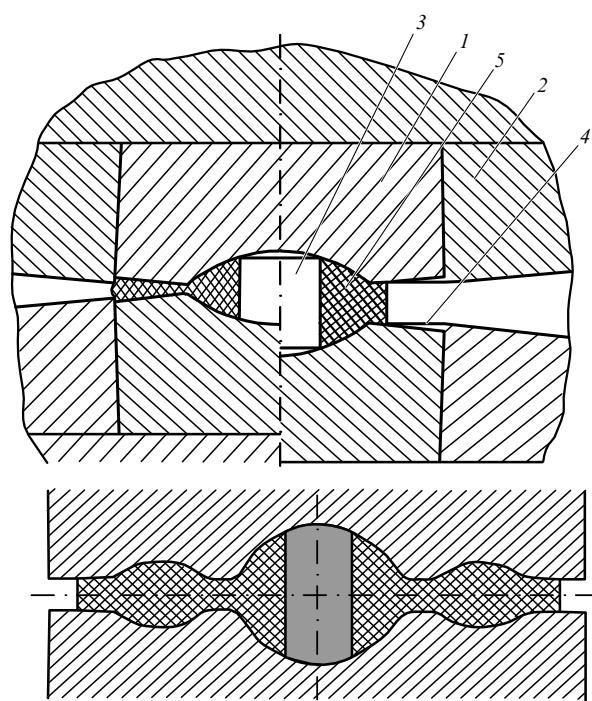
задачи решались разными путями, что привело в итоге к появлению множества аппаратов различных конструкций, сочетающих в себе в разных соотношениях идеи, заложенные в исходных вариантах — наковальнях и аппарате цилиндр – поршень.

На Западе было создано два основных типа аппаратов: камера "белт" и многопуансонные аппараты (см. рис. 1) [1, 2]. Именно с использованием камеры "белт" в "Дженерал Электрик" были впервые синтезированы алмазы. Оба типа камер позволили достичь давлений свыше 6 ГПа (в настоящее время до 8–10 ГПа) и до сих пор в США, Европе и Японии они являются основными для синтеза сверхтвердых материалов, а также применяются для физических и геофизических исследований. В настоящее время многоступенчатые камеры, основанные на камерах "белт" и многопуансонных аппаратах с использованием элементов из алмаза или кубического нитрида бора в качестве последней ступени, позволяют достичь давлений в 20–30 ГПа в сравнительно больших объемах ( $\sim 10 \text{ mm}^3$ ). Камеры цилиндр – поршень и наковальни Бриджмена также активно совершенствовались. Так, цилиндр – поршень с использованием новых материалов и всесторонней поддержкой позволяет получить давления до 5–7 ГПа в объеме  $\sim 10 \text{ cm}^3$  [3]. Создание камер с наковальнями из алмаза и применение прокладок из прочных металлов и сплавов позволили достичь давлений 300 ГПа [4], причем исследования в диапазоне 100 ГПа в настоящее время являются рутинной задачей. Однако исследуемые объемы в камере с алмазными наковальнями очень малы ( $\sim 10^{-6} – 10^{-9} \text{ см}^3$ ).

В России вот уже свыше 30 лет и в промышленности, и в научных исследованиях успешно используются аппараты типа "тороид" и "чечевица", которые в силу необычности своей конструкции долгое время практические не использовались исследователями в других странах [4]. Отечественный путь конструирования камер боль-

шого объема для создания давлений выше 5 ГПа базировался на идее наковален Бриджмена.

В 1958 г. в ИФВД АН СССР начала проводиться работа по созданию аппаратуры высокого давления большого объема в связи с задачей синтеза алмаза и кубического нитрида бора, возложенной на Институт. При изучении методики "наковален" возникла идея, заключающаяся в том, что сжимаемое уплотнение может работать не только при сжатии параллельными плоскостями, но и расходящимися поверхностями. Это дает возможность сконструировать камеру высокого давления большого объема с применением принципа сжимаемого уплотнения. Необходимое сближение частей камеры для сжатия большого объема может быть обеспечено созданием в нем отрицательных градиентов давления от центра к периферии. Эти соображения легли в основу при конструировании камеры "чечевица", в которой кольцевое уплотнение с приближенно конической формой сечения надежно удерживает давление в чечевицеобразной полости высокого давления. После тщательного изучения механизма работы камеры была создана конструкция, позволяющая устойчиво получать давления не менее 8 ГПа при температуре до 2300 К, которые могли поддерживаться в течение длительного времени (рис. 2). Таким образом были достигнуты параметры, необходимые для синтеза алмаза и кубического нитрида бора [5, 6]. Создание камеры "чечевица" практически явилось прорывом в новую область давлений и температур в стране. В 1960 г. в ИФВД на "чечевице" впервые в СССР были синтезированы алмаз и кубический нитрид бора. Данная камера имеет рабочие параметры по давлению и температуре, близкие к камере



**Рис. 2.** Камеры высокого давления. Вверху "чечевица": 1) пуансоны из твердого сплава; 2) поддерживающие стальные кольца; 3) рабочий объем; 4) выступающая часть кольца; 5) сжимаемое уплотнение из литографского камня; справа — исходное положение, слева — рабочее положение. Внизу "тороид": детали и материалы аналогичные.

"бельт", однако она была значительно дешевле западных камер и намного более проста в эксплуатации. Мощная алмазная промышленность, созданная в СССР и странах СЭВ, основывалась на использовании именно этой камеры высокого давления. "Чечевица" до настоящего времени применяется на производстве для синтеза абразивных порошков алмаза, кубического нитрида бора и композиционных сверхтвердых материалов.

На камере "чечевица" впервые в мире была получена комбинация давлений свыше 9 ГПа и температур 1500 °C в больших объемах, необходимая для синтеза плотной фазы кремнезема — стишовита [7]. Открытие стишовита позволяет получить непротиворечивую модель нижней мантии Земли. Экспериментально была показана роль фазовых переходов в формировании структуры Земли и планет. Это открытие является важнейшим вкладом в развитие наук о Земле.

Существует ряд конструкций "чечевицы" с разными объемами: с диаметрами углубления от 15 до 50 мм. В 1963 г. ИФВД совместно с промышленностью была сконструирована камера с рекордно большим объемом  $\sim 200 \text{ см}^3$  (диаметр углубления  $\sim 100 \text{ мм}$ ) и зоной высокой температуры  $\sim 60 \text{ см}^3$  на давление  $\sim 6 \text{ ГПа}$  и температуру  $\sim 1900 \text{ К}$  (рис. 3) [8]. Синтез абразивных алмазов, проведенный на этой камере, дал выход  $\sim 24 \text{ г}$  за один цикл.

Следующим шагом в развитии аппаратуры высокого давления большого объема было изобретение в ИФВД АН СССР камеры типа "тороид" [9], являющейся логическим продолжением идеи "чечевицы" (см. рис. 2). Отличием камеры "тороид" от предшествующих конструкций является наличие тороидального углубления вокруг центральной части на рабочей поверхности пулансонов. Давление, генерирующееся в области тора, выполняет две функции. Во-первых, оно резко снижает экструзию центральной части прокладки. Даже при максимальных давлениях зазор между наковальнями остается достаточно большим, чтобы ввести большое количество измерительных проводов. С другой стороны, давление в торе снижает величину сдвиговых напряжений в теле пулансона, что приводит к увеличению предельных давлений и ресурса камеры. Предельное давление в "тороиде" (как и в "чечевице") зависит от рабочего объема. В таблице даны величины предельных давлений

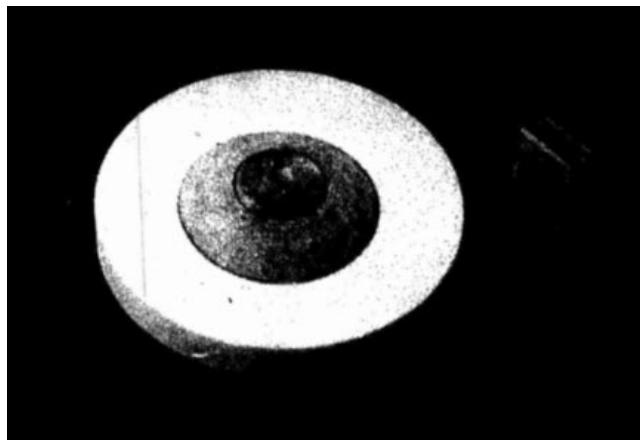


Рис. 3. Внешний вид ячейки высокого давления камеры "чечевица" с объемом  $\sim 200 \text{ см}^3$ .

**Таблица.** Максимальное давление  $P$  (в ГПа) в камерах типа "тороид" разных размеров.  $d$  — диаметр центрального углубления в мм

$d$	10	15	25	35	50
$P$	14	12	10	9	7

в "тороиде", изготовленном из твердого сплава высокого качества, в зависимости от диаметра центрального углубления.

Эти величины превышают соответствующие давления, достижимые в камерах "бельт" и в многопуансонных аппаратах сравнимого рабочего объема. В последнее время разработана конструкция на основе "тороида-15" (диаметр углубления  $\sim 15 \text{ мм}$ ) с предельным давлением 15–16 ГПа в объеме  $0,3 \text{ см}^3$ , что является рекордной комбинацией этих величин для одноступенчатых камер высокого давления из твердых сплавов [10]. Создан также ряд конструкций с применением не только твердых сплавов, но и других прочных материалов. Стальная камера "верх-низ тороид", на опорных поверхностях которой выполнены тороидальные углубления, позволяет получать давления до 7 ГПа в объемах  $\sim 10 \text{ см}^3$  и более [11]. Использование сверхтвердых материалов дает возможность достичь давлений в десятки ГПа в небольших объемах. "Тороид" (как и "чечевица") с центральной частью из синтетического алмаза типа карбонадо развивает давления до 35 ГПа в объеме  $0,1 \text{ мм}^3$  [12]. Давление  $\sim 25 \text{ ГПа}$  в объемах  $10 \text{ мм}^3$  удается достичь с использованием двухступенчатой камеры на базе камеры "тороид" со вставками из алмазных компактов [13]. Кроме давления и объема, важной характеристикой камеры является возможность получения максимальной информации в ходе эксперимента. В "тороиде" в зону высокого давления легко вводятся провода для электрических измерений. Электроводы сохраняются даже при многократных циклах подъема и сброса давления. Ввод в "тороид" десятка проводов для измерения физических свойств является вполне рутинной задачей (рис. 4).

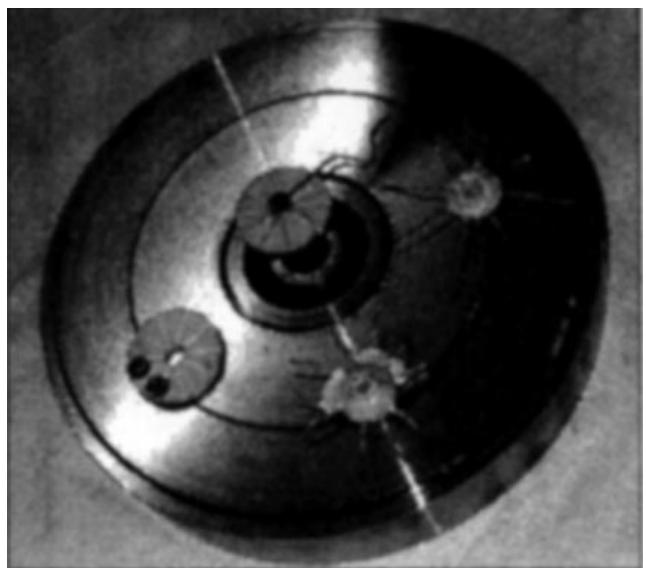


Рис. 4. Камера "тороид" с диаметром центрального углубления 15 мм; ячейки высокого давления с электроводами.

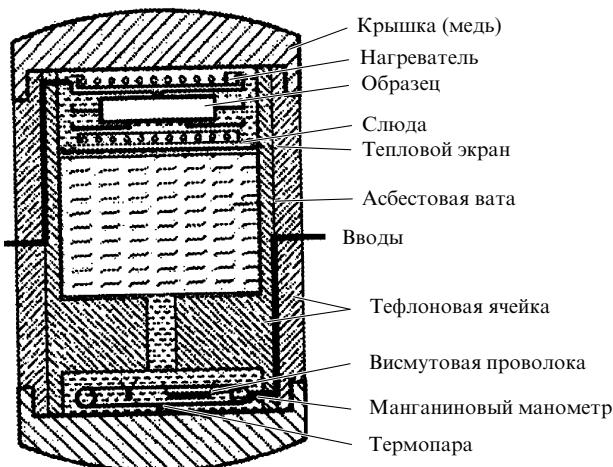


Рис. 5. Гидростатическая ячейка камеры "тороид".

Геометрия камер "чечевица" и "тороид" позволяет проводить структурные исследования при использовании прокладки, слабо поглощающей и рассеивающей падающее излучение (например, аморфный бор или бериллий — для рентгеновского излучения, сплавы Ti-Zr, Ti-Nb, алюминиевые сплавы, бронзы — для нейтронов). Созданная аппаратура позволяет изучать поведение твердых тел как при квазигидростатических давлениях, так и в условиях чисто гидростатического сжатия (рис. 5).

На протяжении более 40 лет в СССР, а затем в России, в Институте физики высоких давлений, в Институте физики твердого тела, Институте экспериментальной минералогии, Институте сверхтвердых материалов (Киев, Украина), Институте физики Дагестана и в ряде других научных центров проводятся исследования различных свойств и структуры веществ под давлением с использованием этих камер. Вследствие конструктивных особенностей камера "чечевица" применяется преимущественно для синтеза, в том числе в промышленности, в то время как большинство электрических измерений и структурных исследований выполнено на камере "тороид". "Тороид" также применяется для синтеза (при более высоких давлениях) новых фаз и сверхтвердых материалов (алмазы типа "карбонадо", композит ПТНБ).

В ИФВД РАН синтезировано много новых фаз высокого давления в различных системах [14–16]. Получены новые углеродные фазы из фуллеритов и карбонитов с уникальными свойствами [17, 18], новые магнитные и сверхпроводящие материалы [19]. Синтезированы полупроводниковые и сверхпроводящие алмазы [20, 21, 37]. Выращен ряд крупных монокристаллов фаз высокого давления, таких как алмаз, фазы Mg<sub>2</sub>Sn, Mg<sub>2</sub>Ge, Mg<sub>2</sub>Si с несоизмеримой структурой [22], плотные фазы кремнезема, коззит [23] и стишовит [24], фазы TiO<sub>2</sub> [25] (рис. 6).

За это время проведено множество физических исследований разными методами. Упругие свойства сотен веществ были исследованы ультразвуковым методом в широкой области температур и давлений [26, 27]. Систематические исследования упругих свойств веществ в окрестности фазовых переходов под давлением позволили прояснить механизмы полиморфных и изоморфных превращений. Измерение линейных размеров образца с помощью миниатюрных тензодатчиков позволило

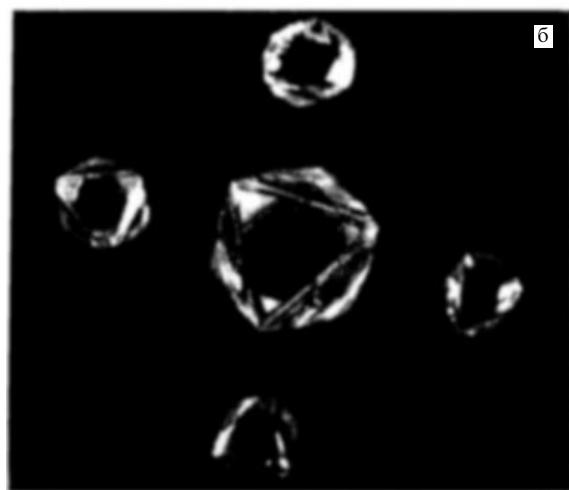


Рис. 6. Монокристаллы фаз высокого давления, синтезированные в ИФВД РАН: (а) стишовит, кристалл размером около 3 мм; (б) полупроводниковые алмазы, кристалл в центре размером 1,2 мм.

проводить уникальные исследования релаксационных явлений и превращений в порошковых системах из ультрадисперсных частиц [28, 29], в стеклах и аморфных твердых телах [30, 31] (см. рис. 4). В последние годы тензометрическая методика измерения сжимаемости веществ была усовершенствована и может использоваться для измерений при высоких температурах [32]. Применение термического анализа и дифференциального термического анализа позволило выполнить цикл исследований термодинамических аномалий при высоком давлении, включая фазовые переходы между кристаллическими фазами в различных классах материалов при высоких температурах (до 2000 К) и плавление веществ [33, 34]. Использование термобарического анализа (ТБА) и ДТА наряду с измерениями электросопротивления позволило впервые изучить превращения в расплавах простых веществ [35]. Камеры с центральными пуансонами из керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поддержанные кольцами из бериллиевой бронзы, использовались для исследования спектров ЭПР и магнитных измерений [36]. Выполнен широкий спектр электрофизических исследований мате-

риалов под давлением. Проводились измерения электросопротивления [40–42], в том числе методом ван дер Пау [43], термоэдс [44, 45], холловского сопротивления [46, 47], теплопроводности [48]. Проведены циклы исследований превращений под давлением в полупроводниках различных классов [49, 50], в том числе в соединениях с переменной валентностью [51, 52].

Специальные модификации миниатюрных камер "чечвица" и "тороид" активно использовались для рентгеноструктурных исследований [38, 39]. Были изучены структуры и фазовые превращения в десятках веществ при давлениях до 20 ГПа в широкой области температур. Миниатюрные камеры широко применялись для низкотемпературных исследований, в том числе для изучения сверхпроводимости под давлением [53, 54]. Активно проводятся исследования магнитной восприимчивости и магнитных превращений под давлением, а также теплоемкости (в том числе и при низких температурах) с использованием различных вариантов камер. Миниатюрные камеры "тороид" из немагнитных сплавов в настоящее время используются для комплексного изучения квантовых фазовых переходов при сверхнизких температурах [55, 56]. Начато активное использование "тороидов" с наковальнями из твердого сплава и алмазных композитов для нейтронных исследований с использованием нейтронного источника в Объединенном институте ядерных исследований [57, 58].

Как в ИФВД РАН, так и за рубежом продолжаются работы по использованию камер "чечвица" и "тороид" с центральными наковальнями из композитов на основе алмаза и кубического нитрида бора, что позволяет проводить исследования структуры и свойств веществ в относительно большом объеме (несколько кубических миллиметров) в мегабарном диапазоне давлений.

На Западе камеры, созданные в России, начали активно применяться лет 10–15 назад. Многочисленные исследования, проведенные в России на камерах "тороид" и "чечвица", продемонстрировали ряд их преимуществ над зарубежными камерами. В Великобритании, Франции, США, Японии на камере "тороид" проводятся нейтронографические, рентгенографические, ультразвуковые исследования. Камеры "тороид" и "конак" (модификация "чечвицы") используются для синтеза новых материалов.

Подводя итоги, можно заключить, что камеры "тороид" и "чечвица" дают возможность проводить структурные исследования, измерения разнообразных физических свойств веществ в конденсированном состоянии, синтезировать новые фазы высокого давления в широком диапазоне давлений и температур. Они также весьма эффективны в промышленном производстве сверхтвердых материалов.

## Список литературы

- Swenson C A *Physics at High Pressure* (Solid State Phys., Vol. 11) (New York: Academic Press, 1960) [Свенсон К *Физика высоких давлений* (М.: ИЛ, 1963)]
- Bradley C C *High Pressure Methods in Solid State Research* (New York: Plenum Press, 1969) [Брэдли К *Применение техники высоких давлений при исследовании твердого тела* (М.: Мир, 1972)]
- Джавадов Л Н *ПТЭ* (6) 94 (1996) [Dzhavadov L N *Instrum. Exp. Tech.* **39** 861 (1996)]
- Khvostantsev L G, Slesarev V N, Brazhkin V V *High Pressure Res.* **24** 371 (2004)
- Верещагин Л Ф, Слесарев В Н, Иванов В Е "Простая конструкция аппаратуры для создания давлений до 100000 кг/см<sup>2</sup>", в сб. *Отчет ИФВД АН СССР* (Троицк: ИФВД АН СССР, 1960)
- Слесарев В Н, Дисс. ... канд. физ.-мат наук (М.: ИФЗ АН СССР, 1963)
- Стишов С М, Попова С В *Геохимия* (10) 837 (1961)
- Верещагин Л Ф и др., Авт. свид. СССР № 29199 (1964)
- Khvostantsev L G, Vereshchagin L F, Novikov A P *High Temp. High. Press.* **9** 637 (1977)
- Циок О Б, Хвостантцев Л Г *ЖЭТФ* **120** 1438 (2001) [Tsiok O B, Khvostantsev L G *JETP* **93** 1245 (2001)]
- Khvostantsev L G *High Temp. High. Press.* **16** 165 (1984)
- Evdokimova V V et al. *High Temp. High. Press.* **8** 705 (1976)
- Bilyalov Ya R, Kaurov A A, Tsvyashchenko A V *Rev. Sci. Instrum.* **63** 2311 (1992)
- Popova S V *Phys. Scripta* **T1** 131 (1982)
- Бенделиани Н А *ДАН СССР* **219** 851 (1974)
- Dyuzheva T I, Bendeliani N A, Kabalkina S S *J. Less-Common Met.* **133** 313 (1987)
- Бражкин В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 805 (2002) [Brazhkin V V et al. *JETP Lett.* **76** 681 (2002)]
- Демишиев С В и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 984 (2003) [Demishev S V et al. *JETP Lett.* **78** 511 (2003)]
- Цвященко А В и др. *Письма в ЖЭТФ* **68** 864 (1998) [Tsvyashchenko A V et al. *JETP Lett.* **68** 908 (1998)]
- Ревин О Г, Слесарев В Н *Сверхтвердые материалы* (2) 29 (1982)
- Ekimov E A et al. *Nature* **428** 542 (2004)
- Bolotina N B et al. *J. Alloys Comp.* **278** 29 (1998)
- Дюжева Т И и др. *Кристаллография* **43** 554 (1998) [Dyuzheva T I et al. *Crystallogr. Rep.* **43** 511 (1998)]
- Lityagina L M et al. *J. Cryst. Growth* **222** 627 (2001)
- Dyuzheva T I, Lityagina L M, Bendeliani N A *J. Alloys Comp.* **377** 17 (2004)
- Voronov F F *Adv. Space Res.* **1** 147 (1981)
- Voronov F F *High Temp. High. Press.* **9** 657 (1977)
- Bredikhin V V et al. *Europhys. Lett.* **18** 111 (1992)
- Tsiok O B et al. *Phys. Rev. B* **51** 12127 (1995)
- Tsiok O B, Brazhkin V V, Lyapin A G, Khvostantsev L G *Phys. Rev. Lett.* **80** 999 (1998)
- Brazhkin V V, Lyapin A G, Tsiok O B *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7** 347 (1998)
- Елькин Ф С, Циок О Б, Хвостантцев Л Г *ПТЭ* (1) 112 (2003) [Yelkin F S, Tsiok O B, Khvostantsev L G *Instrum. Exp. Tech.* **46** 101 (2003)]
- Бенделиани Н А, Верещагин Л Ф *Журн. физ. хим.* **6** 1631 (1969)
- Sidorov V A *Appl. Phys. Lett.* **72** 2174 (1998)
- Brazhkin V V, Lyapin A G *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 6059 (2003)
- Алаева Т И и др. *ПТЭ* (5) 206 (1972)
- Ревин О Г, Слесарев В Н *ФТП* **16** 2219 (1982)
- Верещагин Л Ф, Кабалкина С С *Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении* (М.: Наука, 1979)
- Vereshchagin L F, Kabalkina S S *High Temp. High. Press.* **7** 637 (1975)
- Верещагин Л Ф, Атабаева Э Я, Бенделиани Н А *ФТТ* **13** 2452 (1971)
- Khvostantsev L G, Sidorov V A *Phys. Status Solidi A* **82** 389 (1984)
- Khvostantsev L G, Nikolaev N A *Phys. Status Solidi A* **77** 161 (1983)
- Sidorov V A et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 3262 (1994)
- Khvostantsev L G, Sidorov V A *Phys. Status Solidi A* **46** 305 (1978)
- Khvostantsev L G, Nikolaev N A *Phys. Status Solidi A* **51** K57 (1979)
- Рахманова А В и др. *ФТТ* **20** 3178 (1978)
- Моллаев А Ю и др. *Физика и техника высоких давлений* **13** 29 (2003)
- Vereshchagin L F, Khvostantsev L G, Sidorov V A *High Temp. High. Press.* **9** 628 (1977)
- Khvostantsev L G, Sidorov V A *Phys. Status Solidi A* **64** 379 (1981)
- Khvostantsev L G, Sidorov V A *Phys. Status Solidi A* **89** 301 (1985)
- Гаврилюк А Г и др. *ФТТ* **28** 2135 (1986) [Gavrilyuk A G et al. *Sov. Phys. Solid State* **28** 1192 (1986)]
- Сидоров В А и др. *ФТТ* **33** 1271 (1991)
- Ильина М А, Ицкевич Е С *ФТТ* **21** 2321 (1979)

54. Ильина М А, Ицкевич Е С, Дижур Е М *ЖЭТФ* **61** 2057 (1971) [Il'ina M A, Itskevich E S, Dizhur E M *Sov. Phys. JETP* **34** 1263 (1972)]
55. Sidorov V A et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 157004 (2002)
56. Sidorov V A et al. *Phys. Rev. B* **67** 224419 (2003)
57. Глазков В П и др. *ЖЭТФ* **121** 1321 (2002) [Glazkov V P et al. *JETP* **94** 1134 (2002)]
58. Глазков В П и др. *Письма в ЖЭТФ* **74** 455 (2001) [Glazkov V P et al. *JETP Lett.* **74** 415 (2001)]

PACS numbers: **01.65.+g**, 61.50.Ks, 64.70.Kb  
DOI: 10.3367/UFNr.0178.200810j.1104

## Структурные фазовые переходы в сильно сжатом веществе и синтез фаз высокого давления

С.В. Попова, В.В. Бражкин, Т.И. Дюжева

Настоящий доклад посвящен исследованиям структурных фазовых превращений под давлением, проводимым в Институте физики высоких давлений РАН. Условно данную деятельность можно подразделить на изучение превращений под давлением в кристаллах *in situ* (главным образом, методом рентгеновской дифракции) и синтез новых фаз, метастабильных при нормальном давлении. Отдельного рассмотрения заслуживает изучение твердофазной аморфизаций и превращений в неупорядоченных средах (жидкости, стекла) под давлением. По каждому из этих направлений опубликовано более сотни статей, и здесь мы кратко упомянем лишь несколько ярких, на наш взгляд, результатов таких исследований.

Пионерские работы по изучению влияния высокого давления на кристаллическую структуру веществ методом рентгеновской дифракции были выполнены в ИФВД РАН в 1950–1960-е гг. в группе С.С. Кабалкиной с использованием камеры цилиндр–поршень с бериллиевыми окнами. Максимальные давления в такой камере составляли 2 ГПа, что недостаточно для исследований фазовых переходов в большинстве простых неорганических веществ. Однако для органических молекулярных соединений данный диапазон давлений является весьма значительным. В ИФВД РАН были изучены сжимаемость и полиморфизм в парафинах, мочевине и изоморфных углеводородах группы линейных полифенилов [1]. Заметным прорывом в области рентгеновских исследований при высоких давлениях стало создание в 1960-е гг. рентгеновских камер высокого давления типа "чечевица" с наковальнями из твердого сплава и использованием аморфного бора в качестве передающей давление среды, прозрачной для рентгена. Данные камеры позволяли проводить исследования при давлениях до 16–18 ГПа. В этом диапазоне давлений обнаружены структурные фазовые переходы во многих элементарных веществах и простых соединениях. Заслуживает внимания обнаружение и изучение структурных превращений в Ga, Si, Ge, Sb, Bi, соединениях  $A^{III}B^{VI}$  (CdS, CdSe, CdTe),  $MF_2$  ( $M = Mn, Co, Ni, Zn$ ),  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ) [1]. Следующим этапом в развитии рентгеновских исследований под давлением является создание камеры высокого давления с алмазными наковальнями с рабочим диапазоном до 50 ГПа. С помощью таких камер был изучен полиморфизм гидридов переходных металлов ( $TiH_2, ScH_2, ZrH_2$ )

[2–4], фазовые переходы в соединениях  $A^{III}B^{VI}$  ( $TiS, TiSe, InS, InTe$ ) [5, 6], а также превращения в трифтторидах металлов ( $LaF_3, CeF_3$ ) [7]. Отдельного упоминания заслуживает обнаружение и исследование "коллапса" сжимаемости в соединениях  $UO_3, ReO_3$  [8, 9].

Другой подход к исследованию фазовых переходов и полиморфизма под давлением *ex situ* — это метод закалки фаз высокого давления, в том числе и новых соединений, метастабильных в нормальных условиях. Одной из первых метастабильных фаз, полученных в ИФВД РАН, был стишовит — сверхплотная фаза кремнезема со структурой типа рутила [10]. Возможность существования структур с шестерной координацией атомов кремния по отношению к атомам кислорода имеет огромное значение для понимания внутреннего строения Земли и планет. В последующие годы в Институте был проведен большой цикл работ по исследованию полиморфизма соединений  $AX_2$  — фторидов, сульфидов, селенидов и теллуридов простых и переходных металлов [11]. Полученные данные подтверждают кристаллохимические соображения о том, что при сжатии должны возникать структуры, в которых реализуются все более плотные упаковки атомов и молекул с соответствующим увеличением координационного числа. При анализе влияния давления на синтез новых соединений в бинарных системах сравнение координационных чисел исходных компонентов и их соединений не слишком целесообразно. В этом случае более адекватно использовать "объемный" фактор — давление способствует реакциям соединения, происходящим с уменьшением удельного объема. Заметим, что эффекты так называемого "химического сжатия" в соединениях могут быть очень значительными. Так, экстраполированный объем, приходящийся на атомы Si и Ge в бинарных соединениях, соответствует сверхплотным модификациям Si и Ge, стабильным лишь при мегабарных давлениях. В качестве интересных примеров новых соединений, синтезированных под давлением, упомянем германиды вольфрама и карбиды рения. В системе W–Ge при атмосферном давлении нет промежуточных фаз, в то время как под давлением до 8 ГПа из смеси элементов были синтезированы 4 метастабильные фазы: две — состава  $W_5Ge_3$  и две — состава  $WGe_2$  [12]. В системе Re–C при нормальном давлении также отсутствуют промежуточные фазы, в то время как при 4 ГПа из смеси элементов при нагревании образуется фаза  $ReC$  с гексагональной структурой (типа  $\gamma'$ -MoC), а при давлении выше 10 ГПа кристаллизуется сверхтвердая фаза  $ReC$  с кубической структурой типа  $NaCl$  [13, 14]. Ряд интересных результатов был получен при исследовании полиморфизма гидроксилодержащих соединений на примере систем  $M_2O_3–H_2O$  ( $M = Fe, Al, Sc, La$ ) [15]. В зависимости от  $P, T$ -условий синтеза были получены соединения  $MO(OH)$  и  $M(OH)_3$  с различными структурами [15]. Данные результаты чрезвычайно важны для решения проблемы существования воды в связанном состоянии в мантии Земли. Для соединений  $MF_3$  ( $M = Sc, La, Y$ ) установлена последовательность структурных превращений (тип  $ReO_3 \rightarrow$  тип  $YF_3 \rightarrow$  тип  $LaF_3$ ) [15]. При этом первый тип превращений в трифтторидах (тип  $ReO_3 \rightarrow$  тип  $YF_3$ ) сопровождается рекордным скачком удельного объема ( $\sim 53\%$ ).

Некоторые группы веществ, синтезированных при высоких давлениях, имеет смысл рассмотреть отдельно.

Это относится, например, к синтезированным под давлением новым сверхпроводникам. Так, в ИФВД РАН в 1970-е гг. с помощью синтеза под давлением было впервые получено в объемном виде соединение  $Nb_3Ge$  с рекордной в то время температурой сверхпроводящего перехода  $T_c = 22,3$  К [16]. Используя высокие давления, удалось синтезировать ряд новых сверхпроводящих полупорочных карбидов редкоземельных элементов [17]. Многие модификации высокого давления имеют не только достаточно высокие значения  $T_c$ , но и высокие значения критических магнитных полей и токов [17, 18]. Заслуживает упоминания синтез метастабильной сверхпроводящей ( $T_c = 10$  К) фазы высокого давления  $TaN$  с кубической структурой типа  $NaCl$  [18]. Необходимо отметить, что объемные однофазные образцы высокотемпературного сверхпроводника  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$  с рекордно высокой критической температурой ( $T_c = 132$  К при нормальном давлении) также был синтезирован под давлением сотрудниками МГУ и ИФВД РАН [19]. Настоящим событием физики сверхпроводников и физики конденсированных сред в целом стал синтез при высоких давлениях сверхпроводящего алмаза, легированного бором [20]. Исключительные механические и тепловые свойства алмаза наряду с достаточно высокими значениями  $T_c \sim 7$  К и верхнего критического поля  $\sim 5$  Тл делают сверхпроводящий алмаз одним из наиболее перспективных материалов для электроники будущего.

Особое место занимает изучение углеродных материалов. В Институте на протяжении всех 50 лет его существования проводились всесторонние исследования перехода графит — алмаз. В последние годы в ИФВД РАН активно исследуются фазовые переходы под давлением в новых метастабильных углеродных модификациях — фуллеритах  $C_{60}$  и карбинах [21]. На пути трансформации в стабильные фазы углерода (графит и алмаз) эти углеродные состояния испытывают ряд превращений в промежуточные по энергии формы углерода. Так, фуллерит  $C_{60}$  испытывает одно-, двух- и трехмерную полимеризацию молекул  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах, а при дальнейшем росте давления и (или) температуры фуллериты трансформируются в объемные аморфные состояния [22]. Ряд углеродных модификаций, полученных из фуллеритов, обладают уникальными механическими свойствами [23].  $P, T$ -обработка карбидов приводит к синтезу метастабильных аморфных фаз углерода с интересными электрон-транспортными свойствами [24].

Для поликристаллических образцов новых материалов, полученных с использованием высоких давлений, зачастую не удается провести расшифровку кристаллической структуры и детальное исследование физических свойств. В связи с этим особенно актуальным является выращивание крупных монокристаллов фаз высокого давления, метастабильных при нормальных условиях. В последние годы в ИФВД РАН в этой области получены заметные результаты. Выращены крупные (размером в несколько мм) монокристаллы фаз высокого давления кремнезема (коэсит и стишовит), фазы высокого давления  $TiO_2$ ,  $FeO(OH)$  и др. [25, 26]. Необходимость выращивания монокристаллов для корректного определения кристаллической структуры ярко проявилась при исследовании фаз высокого давления  $Mg_2X$  ( $X = Sn, Ge, Si$ ). Оказалось, что эти модификации кристаллизуются в

структуратах с несоизмеримыми кристаллическими решетками, что, конечно, не могло быть установлено по данным порошковой дифракции [27].

Традиционно термин "структурные превращения" принято относить к кристаллическим веществам. Однако при высоком давлении, как было показано в целом ряде экспериментальных работ, выполненных в ИФВД РАН, изменение структуры ближнего порядка в расплавах и стеклах может происходить не только постепенно, в широком диапазоне  $P, T$ -условий, но и достаточно резко. В этом случае изменение структуры ближнего порядка сопровождается "скачком" объема и физических свойств, подобно переходам первого рода в кристаллах. Такие переходы найдены как в элементарных расплавах (серы, селен, иод [28]), так и в расплавах бинарных соединений (например,  $As_4S_4$  [29]).

Влияние высокого давления на структуру материала имеет и еще один аспект: сжатие может приводить к разупорядочению кристаллической структуры. Это явление, известное как твердофазная аморфизация, исследовано в цикле работ, выполненных в ИФВД РАН, совокупность которых позволила установить закономерности этого процесса. Исследование твердофазной аморфизации стишовита при нагревании позволило изучить кинетику данного процесса, в частности, было установлено, что энергия активации процесса аморфизации является низкой по сравнению с энергией активации процесса диффузии [30]. Эти результаты, наряду с обнаруженным смягчением сдвигового модуля при твердофазной аморфизации льдов  $H_2O$  и  $D_2O$  [31], позволили построить модель твердофазной аморфизации. Заметим, что твердофазная аморфизация фаз высокого давления является единственным процессом, позволяющим получить объемные образцы аморфных тетраэдрических полупроводников на основе  $Si$ ,  $Ge$  и соединений  $A^{III}B^V$  [32].

Исследование фазовых превращений в стеклах ( $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ ) [33] позволило установить широкий интервал давлений и температур для данных превращений и необычную логарифмическую кинетику переходов [34]. В настоящее время в Институте активно продолжаются работы по изучению структуры ближнего порядка и физических свойств расплавов под давлением [35]. Обнаружение превращений в стеклах и расплавах еще раз демонстрирует общность явления структурных фазовых переходов в конденсированных средах при сжатии.

Авторы признательны С.М. Стишову за плодотворные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-02-00014, 07-02-01275) и Программы Президиума РАН.

## Список литературы

1. Верещагин Л Ф, Кабалкина С С *Рентгеноструктурные исследования при высоком давлении* (М: Наука, 1979) с. 79, 81, 86, 94, 89, 150
2. Дюжева Т И и др. *ФТТ* **33** 2763 (1991)
3. Башкин И О, Дюжева Т И, Литягина Л М, Малышев В Ю *ФТТ* **35** 3104 (1993) [Bashkin I O, Dyuzheva T I, Litaygina L M, Malyshev V Yu *Phys. Solid State* **35** 1528 (1993)]
4. Litaygina L M, Dyuzheva T I *J. Alloys Comp.* **179** 69 (1992)
5. Demishev G B, Kabalkina S S, Kolobyanina T N, Dyuzheva T I, Losev V G, in *High Pressure Sciences and Technology: Proc. XI AIRAPT Intern. Conf.* Vol. 1 (Ed. N V Novikov) (Kiev: Naukova Dumka, 1989) p. 137

6. Kabalkina S S, Losev V G, Gasanly N M *Solid State Commun.* **44** 1383 (1982)
7. Дюжева Т И и др. *Неорганические материалы* **39** 1384 (2003) [Dyuzheva T I et al. *Inorganic Mater.* **39** 1198 (2003)]
8. Dyuzheva T I, Bendeliani N A, Brazhkin V V, Kuznetsov L M *J. Alloys Comp.* **315** 59 (2001)
9. Дюжева Т И и др. *ДАН СССР* **298** 100 (1988) [Dyuzheva T I et al. *Sov. Phys. Dokl.* **33** 1 (1988)]
10. Стишов С М, Попова С В *Геохимия* (10) 837 (1961)
11. Ицкевич Е С, Попова С В *Вестн. АН СССР* **9** 59 (1980)
12. Popova S V *Phys. Scripta* **T1** 131 (1982)
13. Popova S V, Boiko L G *High Temp. High Press.* **3** 237 (1971)
14. Попова С В, Фомичева Л Н, Хвостанцев Л Г *Письма ЖЭТФ* **16** 609 (1972) [Popova S V, Fomicheva L N, Khvostantsev L G *JETP Lett.* **16** 429 (1972)]
15. Бенделiani Н А, Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук (М.: МГУ, Хим. фак., 1982)
16. Верещагин Л Ф и др. *Письма ЖЭТФ* **26** 536 (1977) [Vereshchagin L F et al. *JETP Lett.* **26** 394 (1977)]
17. Хлыбов Е П, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: МГУ, Физ. фак., 1985)
18. Казаков С М, Ицкевич Е С, Богачева Л Н *Письма ЖЭТФ* **58** 340 (1993) [Kazakov S M, Itskevich E S, Bogacheva L N *JETP Lett.* **58** 343 (1993)]; Бойко Л Г, Попова С В *Письма ЖЭТФ* **12** 101 (1970) [Boiko L G, Popova S V *JETP Lett.* **12** 70 (1970)]
19. Kuzemskaya I G et al. *J. Superconduct.* **11** 117 (1998)
20. Ekimov E A et al. *Nature* **428** 542 (2004)
21. Бражкин В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 805 (2002) [Brazhkin V V et al. *JETP Lett.* **76** 681 (2002)]
22. Brazhkin V V, Lyapin A G, Popova S V, Voloshin R N, Antonov Yu V, Lyapin S G, Kluev Yu A, Naletov A M, Mel'nik N N *Phys. Rev. B* **56** 11465 (1997)
23. Brazhkin V V, Lyapin A G, Popova S V, Klyuev Yu A, Naletov A M *J. Appl. Phys.* **84** 219 (1998)
24. Демишиев С В и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 984 (2003) [Demishev S V et al. *JETP Lett.* **78** 511 (2003)]
25. Dyuzheva T I, Litaygina L M, Bendeliani N A *J. Alloys Comp.* **377** 17 (2004)
26. Дюжева Т И и др. *Кристаллография* **51** 370 (2006) [Dyuzheva T I et al. *Crystallogr. Rep.* **51** 342 (2006)]
27. Bolotina N B et al. *J. Alloys Comp.* **278** 29 (1998)
28. Brazhkin V V, Popova S V, Voloshin R N *Physica B* **265** 64 (1999)
29. Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 145701 (2008)
30. Попова С В, Бражкин В В, Волошин Р Н, Гримсдич М УФН **122** 4486 (2002) [Popova S V, Brazhkin V V, Voloshin R N, Grimsditch M *Phys. Usp.* **45** 445 (2002)]
31. Стальгорова О В, Громницкая Е Л, Бражкин В В *Письма в ЖЭТФ* **62** 334 (1995) [Stal'gorova O V, Gromnitskaya E L, Brazhkin V V *JETP Lett.* **64** 356 (1995)]
32. Brazhkin V V, Lyapin A G, Popova S V, Voloshin R N *Phys. Rev. B* **51** 7549 (1995)
33. Brazhkin V V, Lyapin A G *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 6059 (2003)
34. Tsio O B, Brazhkin V V, Lyapin A G, Khvostantsev L G *Phys. Rev. Lett.* **80** 999 (1998)
35. Brazhkin V V et al. (Eds) *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances* (NATO Science Ser. II, Vol. 81) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002)

PACS numbers: 61.50.Ks, 62.50.+p, 74.70.-b  
DOI: 10.3367/UFNr.0178.200810k.1106

## Исследования термодинамических, упругих, сверхпроводящих и магнитных свойств веществ под давлением

Л.Н. Джавадов, Е.Л. Громницкая,  
Г.Н. Степанов, Ю.А. Тимофеев

В работе приведено краткое описание методических разработок ИФВД РАН и некоторые результаты.

### 1. Метод импульсно-адиабатической модуляции давления

Первые измерения температурного отклика системы при адиабатическом изменении давления были выполнены, по-видимому, Джоулем [1]. Однако систематические исследования этим методом возобновились лишь спустя более 100 лет [2–9], что можно объяснить сложностью подобного эксперимента при использовании инерционной регистрирующей аппаратуры. Изэнтропическое сжатие может быть реализовано модернизированной аппаратурой высокого давления, предназначенный для создания статического давления. Однако реализация этого процесса для интервала давлений  $> 100$  МПа затруднительна, поскольку предполагает приложение/снятие довольно большого усилия за время, на которое накладываются ограничения: безударность сжатия с одной стороны и отсутствие теплообмена с другой (гидростатичность и условие постоянства энтропии  $S = \text{const}$ ). Кроме этого, необходимо также учитывать необходимую релаксацию напряжений в элементах аппаратуры высокого давления. Альтернативой является модуляционный метод — измерение производной  $(\partial T / \partial P)_S$ . В этом случае сравнительно легко обеспечить необходимые условия, хотя, в ущерб информативности, при наличии фазового перехода первого рода небольшая амплитуда модуляции давления может оказаться недостаточной для изменения концентрации фаз от 0 до 1. Среди разнообразных конструкций аппаратов высокого давления, по-видимому, только аппарат типа цилиндр — поршень позволяет управлять давлением, хотя и в этом случае остаются ограничения, обусловленные трением уплотнения поршня. В ИФВД РАН использован малоинерционный вариант управления усилием. Фронт импульса нагружения при низком давлении не превышает 10 мс. Статическое усилие передается на поршень через пружину, а дополнительное усилие для модуляции давления прикладывается непосредственно к поршню [5]. Установка позволяет регистрировать температурный отклик образца при резком изменении давления на величину до  $\pm 50$  МПа. Максимальное давление 3 ГПа, допустимый интервал температур 273–700 К. Среда, передающая давление, — жидкость. Критерием адиабатичности является наличие отсечки на кривой  $\Delta T(t)$ .

При расчете термодинамических функций по результатам адиабатических экспериментов предполагается, что система находится в равновесном состоянии и характерные времена релаксационных процессов, таких как диффузионный механизм образования точечных дефектов (вакансии, межузельные атомы), меньше, чем время измерения. Очевидно, в этом случае должно выполняться условие:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, \Delta P > 0} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S, \Delta P < 0}.$$

Формально, задача сводится к решению дифференциального уравнения

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = J_S(T, P),$$

в котором  $J_S(T, P)$  — некоторая аналитическая функция, описывающая результаты измерения. Искомую адабату  $T_S(T_0, P)$  для начальной (при  $P = 0$ ) температуры  $T = T_0$  находят в результате решения этого уравнения,

© Л.Н. Джавадов, Е.Л. Громницкая,  
Г.Н. Степанов, Ю.А. Тимофеев 2008

которое может быть выполнено численным методом. Зная семейство адиабат и граничные условия, например, температурную зависимость энтропии при нормальном давлении  $S(T, 0)$ , легко рассчитать  $T - P$ -зависимость таких величин, как энтропия  $S$ , теплоемкость  $C_P$  и тепловое расширение  $(\partial V / \partial T)_P$ . Если в дополнение к этим данным известна барическая зависимость объема при некоторой температуре  $T_r$ , можно рассчитать уравнение состояния:

$$V(T, P) = V(T_r, P) + \int_{T_r}^T \frac{J_S(T, P) C_P(T, P)}{T} dT.$$

Если  $C_V$  является некоторой функцией  $(T/\Theta)$ , а  $\Theta$  зависит только от объема, на адиабате также постоянно отношение  $(T/\Theta)$ , а следовательно, и  $C_V$ . В этом случае, зная  $J_S(T_r, P)$ , легко рассчитать барическую зависимость характеристической температуры  $\Theta$ .

На рисунке 1 представлены результаты измерений для Li, Na, K. Как видно, значения производной  $(\partial T / \partial P)_S$  в смешанном состоянии (т.е. в состоянии смеси твердого тела и жидкости) приближаются к соответствующей производной линии плавления  $dT/dP$ . Соотношение между величинами  $(\partial T / \partial P)_S$  и наклона линии плавления,  $dT/dP$ , позволяет сделать заключение, что адиабатическое сжатие должно приводить к кристаллизации жидкого Na и к плавлению твердого Li.

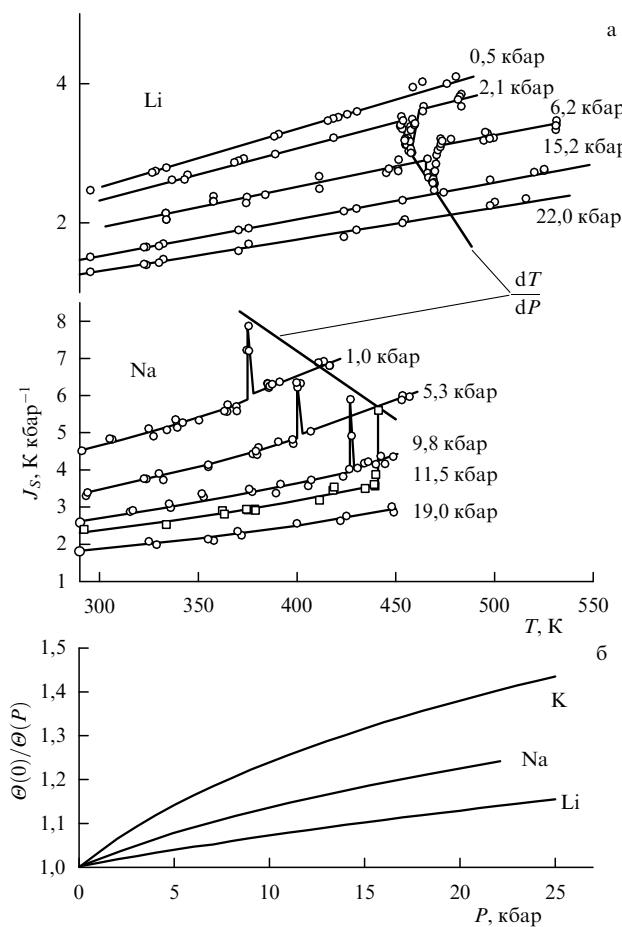


Рис. 1. (а) Температурная зависимость  $J_S = (\partial T / \partial P)_S$  для лития и натрия при различных давлениях. (б) Барическая зависимость характеристической температуры  $\Theta$  для Li, Na и K.

## 2. Упругие свойства твердых тел при высоких давлениях

Ультразвуковая методика, разработанная и применяемая в ИФВД РАН, позволяет вести непрерывное наблюдение за изменением состояния вещества при различных термодинамических условиях, получать барические и термические зависимости упругих характеристик, что также дает информацию и для построения фазовых диаграмм. Следует отметить, что ультразвук успешно используется и для тестирования новых веществ, синтезируемых в ИФВД РАН, что позволяет усовершенствовать технологический процесс их изготовления.

Разработка для ультразвуковых исследований модификации камеры типа "тороид" с катгинитовым контейнером в качестве ячейки высокого давления (рис. 2) ("тороид" с плоским дном) дала возможность проводить исследования до 9 ГПа при комнатной температуре, в том числе и на монокристаллах [10, 11]. Давление в каждом эксперименте определялось по скачкам электросопротивления при фазовых переходах в редких металлах Bi, Tl, Ba. В качестве пьезодатчиков использовались кварцевые пластины несущей частоты 5 и 10 МГц. С использованием этой камеры был исследован большой класс веществ, таких как щелочные металлы, монокристаллы полупроводников, щелочные галоиды, соединения группы  $A^{III}B^{V}$  и др. [12–17]. Отметим ряд наиболее интересных результатов.

Впервые при электронном изоструктурном  $\gamma - \alpha$  переходе (0,75 ГПа) было обнаружено смягчение продольных акустических мод фононного спектра церия, в то же время при структурном  $\alpha - \alpha'$  переходе (5,1 ГПа) наблюдалось смягчение поперечных акустических мод церия [12]. Найденное смягчение акустических мод в фононном спектре  $\gamma$ - и  $\alpha$ -церия объясняет, в соответствии с представлениями Линдемана, особенности фазовой диаграммы церия — отрицательный наклон кривой плавления.

Впервые были определены упругие характеристики церия до 5,0 ГПа [16] и выявлены аномалии в упругих свойствах при переходах CsI–CsII–CsIII–CsIV. Сжатие

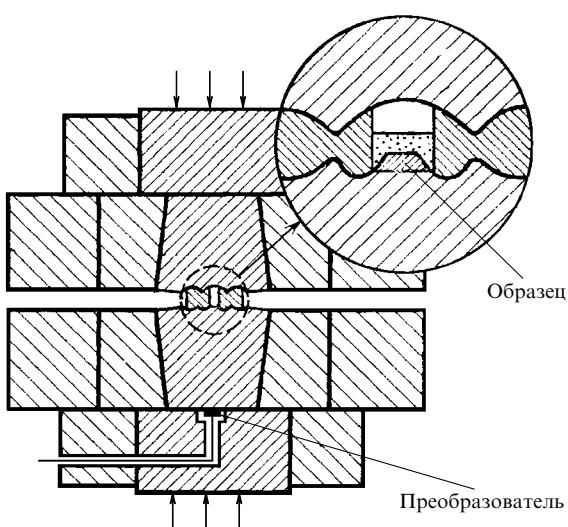


Рис. 2. Модифицированная камера типа "тороид" для ультразвуковых исследований.

цезия при высоких давлениях приводит к существенному уменьшению объема ( $\sim 50\%$  при 5 ГПа) и вызывает ряд интересных и ярких явлений, связанных с изменениями его кристаллической и электронной структуры. Наблюдалось появление мягкой сдвиговой моды в фононном спектре цезия в предпереходной области CsI (ОЦК) – CsII (ГЦК). Выявлены аномалии в зависимостях модуля объемной упругости, модуля сдвига и их производных по давлению и параметру решетки от сжатия при  $P > 1,4$  ГПа, что свидетельствует о происходящем изменении характера электронов проводимости ( $s-d$ -переход) и подтверждает известные теоретические расчеты. Установлено, что электронно-структурному превращению CsII – CsIII предшествует аномальная сжимаемость ГЦК фазы, а также смягчение продольных и поперечных акустических мод фононного спектра цезия.

Следующим шагом в модернизации ультразвуковой методики стало освоение широкого температурного диапазона. Был разработан низкотемпературный ультразвуковой пьезометр, который работает в диапазоне давлений 0–3 ГПа и температур 77–360 К и до сих пор является, насколько нам известно, уникальным [18]. Барические и температурные зависимости скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн определяются с помощью аппаратуры "Акустомер-1", разработанной также в нашем Институте. Точность измерения времени пробега составляет 0,001 мкс, а пути пробега — 0,005 мм. Хладоагентом является жидкий азот либо его пары. Температура определяется с помощью медь-константановых термопар с точностью  $\pm 1$  К.

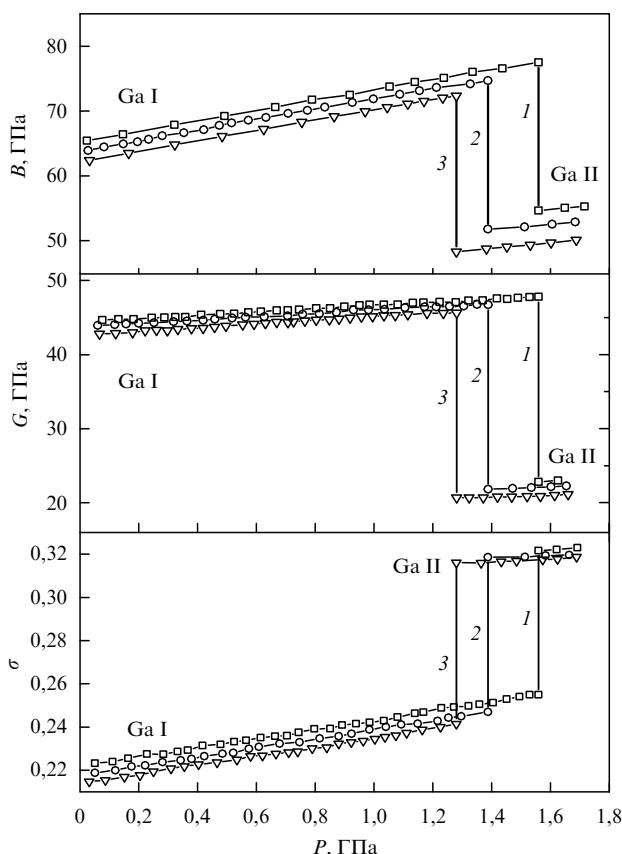


Рис. 3. Барические зависимости объемного модуля  $B$ , модуля сдвига  $G$  и коэффициента Пуассона  $\sigma$  для галлия при различных температурах:  $T = 247$  К (1),  $T = 259,5$  К (2),  $T = 268$  К (3).

В дальнейшем на этой установке были проведены исследования упругих свойств льдов ( $H_2O$  и  $D_2O$ ), металлического галлия и поликристаллического фуллерита при высоких давлениях и различных температурах, а также ряда других веществ. Остановимся на исследованиях льда и галлия.

Лед  $H_2O$  имеет одну из наиболее сложных фазовых диаграмм: наблюдается не менее 12 кристаллических и ряд аморфных модификаций. На основе наших экспериментальных данных впервые получено экспериментальное подтверждение механической неустойчивости кристаллической решетки льда при твердофазной аморфизации под давлением и значительно дополнена фазовая диаграмма льда. Обнаружены изотопические различия в поведении температурных зависимостей упругих свойств (модуля объемной упругости)  $H_2O$  и  $D_2O$  [19, 20].

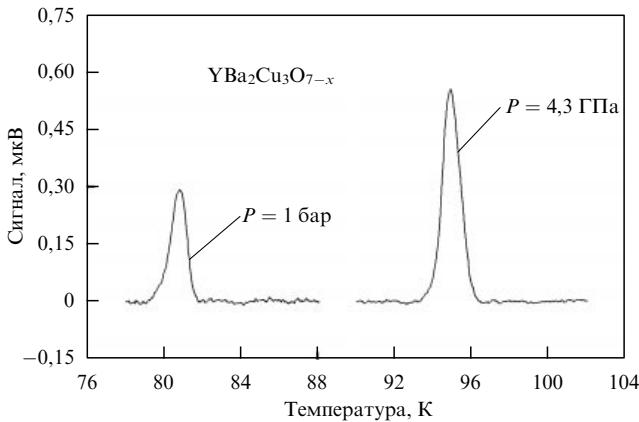
Исследования галлия, который является редким примером вещества с сосуществованием ковалентного и металлического типов связи в одной фазе GaI, выявили необычно высокое значение производной модуля объемной упругости по давлению и рост коэффициента Пуассона с давлением, что нами было связано с ослаблением ковалентности GaI при сжатии. При ультразвуковых исследованиях было также обнаружено необычное поведение упругих модулей при фазовом превращении GaI – GaII. Сильное падение объемного модуля (30 %) и модуля сдвига (55 %), а также увеличение коэффициента Пуассона от "ковалентного" ( $\approx 0,22$ ) до "металлического" ( $\approx 0,32$ ) являются свидетельством исчезновения ковалентности и превращения Ga в обычный металл (рис. 3) [21].

### 3. Регистрация сверхпроводимости в камере с алмазными наковальнями методом лазерной модуляции температуры образца

Предлагается модуляционный метод разделения фонового сигнала и сигнала от сверхпроводящего образца. В основе этого метода лежит периодическое разрушение сверхпроводящего состояния образца вблизи сверхпроводящего перехода, приводящее к амплитудной, низкочастотной модуляции высокочастотного сигнала (10 кГц), осуществляемое путем периодического, незначительного нагрева образца лазерным излучением, модулированным по амплитуде на низкой частоте (25 Гц) и сфокусированным на образец.

Регистрация сигнала осуществляется следующим образом. Высокочастотный выходной сигнал системы катушек индуктивности, находящихся в камере высокого давления, поступает в компенсационный блок для уменьшения фоновой компоненты, затем на высокочастотный усилитель (10 кГц) и синхронный детектор, где происходит выделение низкочастотной компоненты сигнала (25 Гц). Низкочастотный сигнал поступает на усилитель, затем на низкочастотный синхронный детектор для выделения постоянной составляющей, поступающей в компьютер для накопления и обработки данных. При регистрации таким способом сверхпроводящий переход представлен пиком на зависимости амплитуды низкочастотного сигнала от температуры.

Результаты эксперимента на образце  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  представлены на рис. 4. Два пика соответствуют атмосферному давлению и давлению 4,3 ГПа. Температура сверхпроводящего перехода определялась по положению максимума пика. При атмосферном давлении  $T_c$

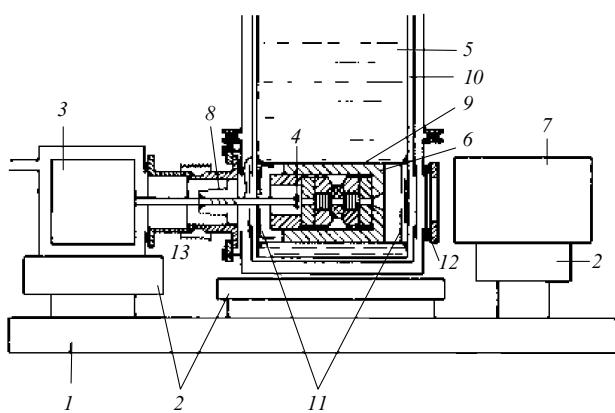


**Рис. 4.** Сверхпроводящие переходы в сверхпроводнике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , зарегистрированные методом лазерной модуляции температуры исследуемого образца.

равнялась 80,8 К и 94,8 К при давлении 4,3 ГПа. Такое изменение температуры сверхпроводящего перехода с давлением соответствует барическому коэффициенту, равному  $3,3 \text{ К ГПа}^{-1}$ , что находится в согласии с литературными данными [22].

#### 4. Установка для исследования эффекта Мёссбауэра под давлением при низких температурах

В некоторых случаях, например, при изучении влияния давления на величину магнитных полей на ядрах, может быть существенно понижение температуры исследуемого вещества. Основными частями установки (рис. 5) являются вибратор 3, который обеспечивает доплеровское сканирование энергии источника  $\gamma$ -лучей 4, криостат 5, камера высокого давления 6, детектор  $\gamma$ -излучения 7. Камера 6 обеспечивает юстировку взаимного расположения алмазных наковален и фиксацию усилия, приложенного к ним. Излучение источника 4 проходит через наковальни вдоль их оси. Алмазные наковальни при их общей толщине  $\sim 4$  мм пропускают  $\sim 80\%$  падающего на них  $\gamma$ -излучения изотопа  $^{119m}\text{Sn}$  с энергией квантов 23,8 кэВ. Если диаметр рабочей площадки алмазных наковален  $\sim 0,3$  мм, то металлическая прокладка между наковальнями, изготовленная из W или Re и играющая также роль коллиматора, имеет толщину  $\sim 0,03$  мм.

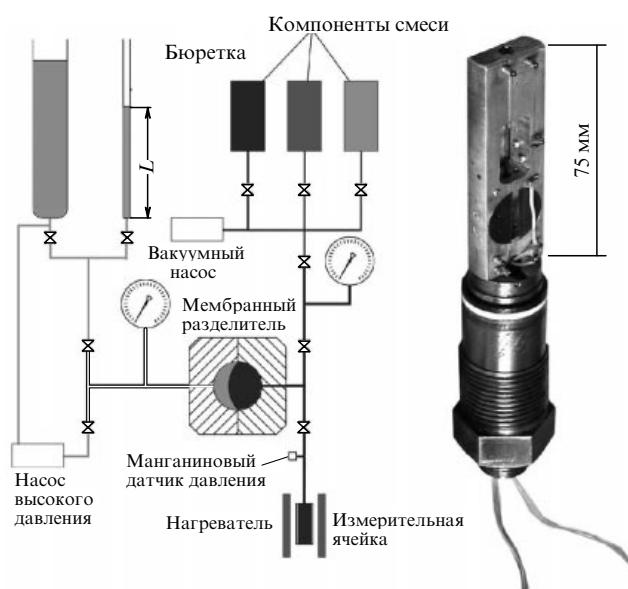


**Рис. 5.** Схема низкотемпературного мёссбауэровского спектрометра для исследований в алмазной ячейке.

Диаметр отверстия в прокладке  $\sim 0,1$  мм. Две алмазные наковальни и прокладка являются стенками камеры высокого давления, отверстие в прокладке — ее рабочий объем. В рабочий объем помещается слой исследуемого вещества и рубиновое зерно размером  $\sim 10$  мкм для измерения давления по сдвигу  $R_1$ -линий люминесценции рубина [23]. Для передачи давления на образец рабочий объем можно заполнить, например, полиэтилсиликсановой жидкостью ПЭС-5. Линии люминесценции рубина  $R_1$  и  $R_2$  остаются разрешенными до 80 ГПа. Хорошее разрешение линий  $R_1$  и  $R_2$  не свидетельствует, однако, об идеальной гидростатичности давления, так как в центре рабочего объема и у его стенки давление отличается на  $\sim 10\%$ . Для работы при разумных экспозициях (обычно не менее 7 сут) необходимо применять источники 4 с высокой интенсивностью, поглотители обогащать мёссбауэровскими изотопами. Источник 4, совершающий колебательные движения, должен находиться в непосредственной близости от основания алмазной наковальни для обеспечения большого телесного угла, в котором проходит  $\gamma$ -излучение. Охлаждение камеры 6 производится в криостате. В нижнюю часть сосуда для жидкого гелия впаяна медная трубка 9. Камера 6, смазанная по боковой поверхности вакуумной смазкой для улучшения теплообмена, помещается в трубке 9. В трубке 9 устанавливаются медные экраны 11 с отверстиями. Один из них припаян к трубке 9 легкоплавким припоем, второй съемный. Отверстия в экране 11 и в "азотной юбке" криостата заклеиваются тонкой алюминиевой фольгой. В конструкции отсутствуют охлаждаемые вакуумно-плотные окна для прохода  $\gamma$ -излучения, что существенно повышает надежность криостата по вакуумным течам. Колеблющийся источник 4 располагается в вакуумном пространстве криостата. Области высокого вакуума (теплоизоляции криостата) и низкого вакуума (расположения вибратора) 3 разделены мягким сильфоном. Фланец 13 уплотняется после юстировки источника относительно камеры 6. При этом положение источника 4 относительно камеры 6 не меняется. Источник 4 при юстировке нужно расположить так, чтобы учесть уменьшение длины гелиевого сосуда при заливке в него гелия или азота, т.е. при комнатной температуре источник 4 располагается выше рабочего состояния на  $\sim 2$  мм. Итак, для проведения эксперимента необходимо создать давление, поместить камеру 6 в криостат, произвести юстировку и уплотнение фланца 13. Откачать криостат. Предварительное охлаждение криостата и камеры 4 жидким азотом продолжается не менее 24 ч, поскольку камера 4 охлаждается через вакуумный промежуток. Емкость сосуда для жидкого гелия составляет 3 л. Испарение гелия происходит в течение 3 сут. При длительных экспозициях производится подлив гелия. Температура камеры 4 после заливки гелия составляла 4,5 К. Более низкие температуры до 2,5 К могут быть получены путем откачки паров гелия. Высокостабильное движение источника и накопление информации обеспечивалось при помощи специальных электронных приборов, работающих по схеме Канклайта [24].

#### 5. Установка для измерения плотности и кинетических свойств конденсированных газов

Установка позволяет смешивать газы и жидкости в заданной пропорции и измерять температурную и барическую зависимости плотности, вязкости, теплопровод-



**Рис. 6.** Принципиальная схема установки для определения уравнения состояния и кинетических свойств конденсированных газов.

ности, электропроводности. Допустимый интервал давлений и температур: 0–150 МПа и 0–150 °C.

Проблема, с которой приходится сталкиваться при определении уравнения состояния газов, — большая сжимаемость и возможность неконтролируемой утечки через скользящие уплотнения. В настоящей работе эта задача решается с помощью мембранного разделителя и контролирования объема в той части мембранного разделителя (жидкость), который связан с насосом высокого давления (рис. 6). В этом случае при выпуске исследуемого вещества в мембранный разделитель увеличение объема можно определить по количеству вытесненной из разделителя жидкости. Оценка объема при сбросе давления предпочтительней, чем при накачке, поскольку при накачке возможна утечка рабочей жидкости в уплотнении штока насоса.

Для измерения давления использован манганиновый датчик, точнее, четыре отрезка проволоки, включенных в мостовую схему, расположенные в одном корпусе в "холодной" зоне, вне нагревателя. Два элемента моста (по диагонали) расположены в зоне высокого давления, два других — в зоне нормального давления. Такой вариант подключения позволяет вдвое увеличить чувствительность по сравнению с одним манганиновым датчиком в зоне высокого давления и значительно уменьшить температурную зависимость, поскольку все элементы моста находятся при одной и той же температуре.

Наличие насоса и мембранного разделителя позволяют подготовить смесь заданной концентрации в измерительной ячейке. В процессе заправки давление в ячейке возрастает до максимального значения (при комнатной температуре). Предварительно для выбранной рабочей жидкости регистрируется зависимость от давления объема вытесненной жидкости при сбросе давления при незаполненной измерительной ячейке:  $L_0(P)$ . Регистрация этой же зависимости  $L_1(P)$  при заполненной измерительной ячейке позволяет определить объем, занимаемый исследуемым веществом, в зависимости от давле-

ния, т.е. функцию  $\rho(T_0, P)$ . Для определения уравнения состояния смеси  $\rho(T, P)$  данные по изотермической сжимаемости при комнатной температуре дополняются измерениями температурной зависимости давления при разогреве измерительной ячейки в изохорических условиях при различных начальных давлениях.

В измерительной ячейке расположены датчики для измерения вязкости, теплопроводности и электропроводности. Для измерения вязкости использован метод вибрационного вискозиметра — регистрация частоты и затухания свободного колебания стержня после ударного возбуждения. Ударное возбуждение осуществляется подачей на один из двух электромагнитов прямоугольного импульса тока. Регистрируемый сигнал пропорционален углу отклонения стержня. Для измерения теплопроводности используется метод нагретой проволочки. Измерение электропроводности осуществляется по току между двумя пластинами, на которые подается напряжение.

### Список литературы

1. Joule J P *Philos. Mag.* **17** 364 (1859)
2. Boehler R, Getting I C, Kennedy G C *J. Phys. Chem. Solids* **38** 233 (1977)
3. Джавадов Л Н, Кротов Ю И *ФТТ* **22** 1245 (1980) [Dzhavadov L N, Krotov Yu I *Sov. Phys. Solid State* **22** 728 (1980)]
4. Boehler R, Ramakrishnan H J. *Geophys. Res.* **85** (B12) 6996 (1980)
5. Джавадов Л Н, Кротов Ю И *ПТЭ* (3) 168 (1985)
6. Джавадов Л Н *ФТТ* **27** 3310 (1985) [Dzhavadov L N *Sov. Phys. Solid State* **27** 1993 (1985)]
7. Джавадов Л Н *Журн. физ. хим.* **61** 1106 (1987)
8. Dzhavadov L N *High Temp. High Press.* **21** 401 (1989)
9. Джавадов Л Н *ФТТ* **47** 2223 (2005) [Dzhavadov L N *Phys. Solid State* **47** 2315 (2005)]
10. Воронов Ф Ф, Григорьев С В *Бюлл. изобрет. СССР* (2) 142 (1972)
11. Khovostanov L G, Vereshchagin L F, Novikov A P *High Temp. High Press.* **9** 637 (1977)
12. Воронов Ф Ф, Гончарова В А, Стальгрова О В *ЖЭТФ* **76** 1351 (1979) [Voronov F F, Goncharova V A, Stal'gorova O V *Sov. Phys. JETP* **49** 687 (1979)]
13. Voronov F F *Adv. Space Res.* **1** 147 (1981)
14. Гончарова В А, Чернышева Е В, Воронов Ф Ф *ФТТ* **25** 3680 (1983) [Goncharova V A, Chernysheva E V, Voronov F F *Sov. Phys. Solid State* **25** 2118 (1983)]
15. Goncharova V F, Chernysheva E V *Semicond. Sci. Technol.* **4** 114 (1989)
16. Воронов Ф Ф, Стальгрова О В, Громницкая Е Л *ЖЭТФ* **122** 90 (2002) [Voronov F F, Stal'gorova O V, Gromnitskaya E L *JETP* **95** 77 (2002)]
17. Громницкая Е Л, Стальгрова О В *ЖЭТФ* **106** 1453 (1994) [Gromnitskaya E L, Stal'gorova O V *JETP* **79** 785 (1994)]
18. Стальгрова О В и др. *ПТЭ* **39** (6) 115 (1996) [Stal'gorova O V et al. *Instrum. Exp. Tech.* **39** 880 (1996)]
19. Gromnitskaya E L et al. *Phys. Rev. B* **64** 094205 (2001)
20. Ляпин А Г и др. *ЖЭТФ* **121** 335 (2002) [Lyapin A G et al. *JETP* **94** 283 (2002)]
21. Gromnitskaya E L et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 165503 (2007)
22. Wijngaarden R J *High Press. Res.* **3** 105 (1990)
23. Mao H K et al. *J. Appl. Phys.* **49** 3276 (1978)
24. Kankeleit E *Rev. Sci. Instrum.* **35** 194 (1964)

PACS numbers: 01.65.+g, 71.18.+y, 72.20.-g  
 DOI: 10.3367/UFN.0178.200810l.1111

## Квантовый транспорт при высоких давлениях

Е.М. Дижур, В.А. Вентцель, А.Н. Вороновский

В отличие от других областей физики конденсированного состояния, которые можно классифицировать либо по объектам исследования (например, физика полупроводников), либо по природе изучаемых явлений (магнетизм), физика высоких давлений характеризуется общим методом исследования — использованием давления для изучения физических свойств различных объектов.

Использование измерений зависимости транспортных свойств электронов от давления в исследованиях физических моделей конденсированного состояния началось в Лаборатории электрических и гальваниомагнитных явлений под руководством А.И. Лихтера, образованной в составе Института физики высоких давлений РАН с самого его основания в 1958 г.

Основание Института по времени совпало с бурным развитием исследований энергетического спектра электронов в металлах. Именно в эти годы заявила о своих достижениях в теории твердого тела школа И.М. Либшица, именно тогда началось повсеместное экспериментальное изучение поверхности Ферми нормальных металлов. Пionерская работа сотрудников ИФВД, связанная с приложением высоких давлений к таким исследованиям, была опубликована уже в 1963 г. [1]. В этой работе были получены экспериментальные данные по удельному сопротивлению, постоянной Холла и магнетосопротивлению графита под давлением до 1 ГПа при температурах от комнатной до 450 К. Сравнение экспериментальных данных с аналитическими выражениями, описывающими гальваниомагнитные свойства графита, позволили разделить эффекты, связанные с решеткой (время релаксации) и с электронами проводимости, и уточнить параметры энергетического спектра, положенные в основу теоретической модели.

Следующий важный шаг был сделан, когда в Группе осцилляционных явлений (впоследствии Лаборатория энергетических спектров квазичастич), руководимой Е.С. Ицкевичем, удалось наблюдать изменение характера зависимости магнетосопротивления в кадмии, которое свидетельствовало о теоретически предсказанном ранее топологическом превращении поверхности Ферми (ПФ) [2]. Позднее возникновение нового сечения ПФ в кадмии наблюдалось непосредственно при измерении эффекта де Гааза – ван Альфена под давлением до 2 ГПа [3].

Цинк и кадмий очень близки с точки зрения электронных свойств, фактически они отличаются только отношением осей  $c/a$ . Под давлением это отношение у кадмия стремится к отношению  $c/a$  цинка. Поэтому имело смысл исследовать свойства обоих этих металлов. Модель поверхности Ферми цинка и кадмия в приближении почти свободных электронов очень близка к реально существующей. Из-за наличия узких энергетических щелей происходит магнитный пробой этих щелей в магнитном поле, и в результате возникает очень сложная картина сечений поверхности Ферми в зависимости от ориентации и величины приложенного магнитного

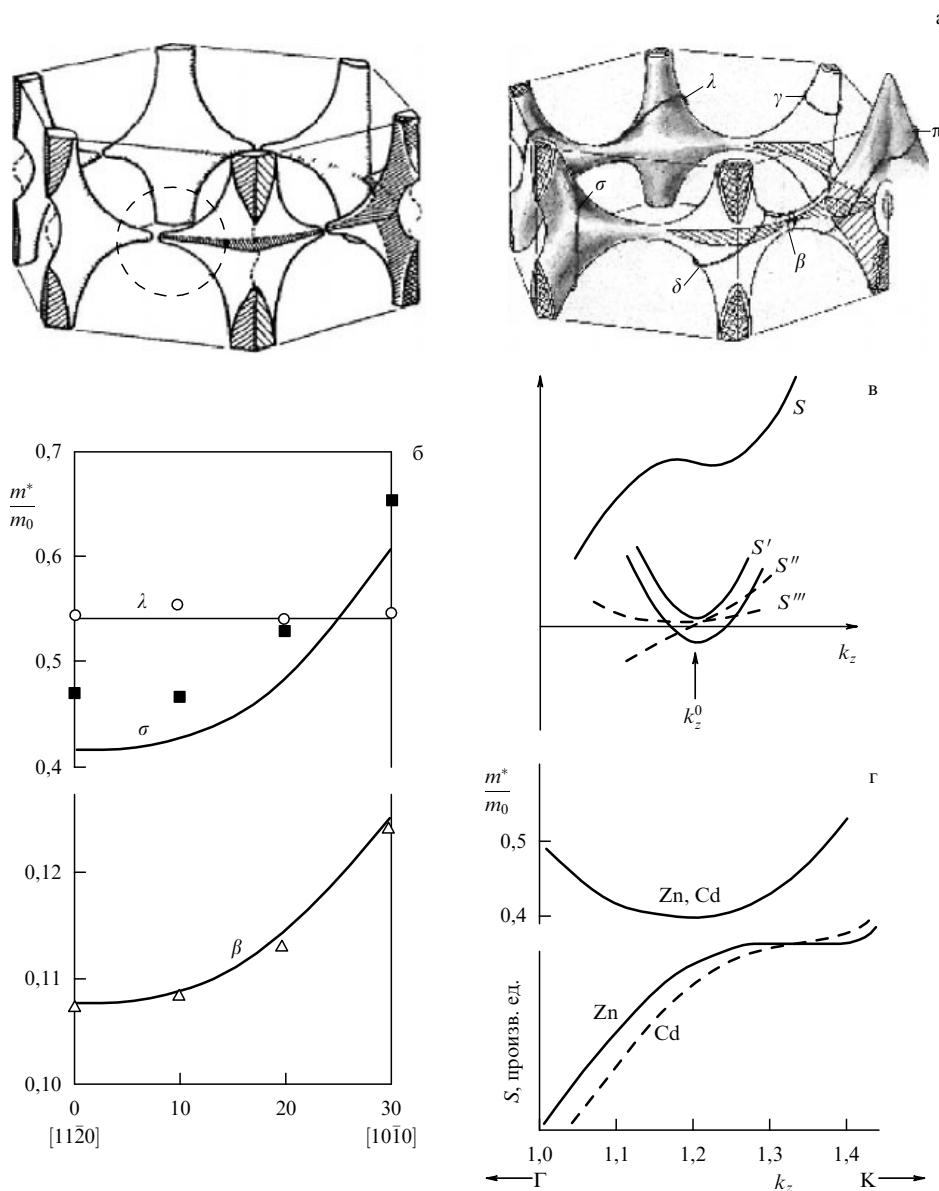
поля. Вычисления зонной структуры показывают, что при использовании нелокального приближения с учетом влияния d-зоны в третьей и четвертой зонах исчезают очень большие электронные части поверхности Ферми, расположенные вблизи точки L зоны Бриллюэна. Для получения правильной картины зонной структуры проводились систематические исследования при нормальных и высоких давлениях. Принципиальный вопрос о существовании или отсутствии электронных частей ПФ вблизи точки L был решен в пользу их отсутствия (что подтвердило нелокальную модель) только из анализа величины и знака барических коэффициентов для сечений ПФ, которые могли бы быть отождествлены с наблюдавшимися частотами осцилляций.

Прямая информация о виде поверхности Ферми, а также о ее деформации под давлением, может быть получена из осцилляционных явлений. Аппаратура, разработанная для измерения эффекта де Гааза – ван Альфена в импульсных и стационарных магнитных полях при воздействии гидростатического давления [4], позволила в условиях истинной гидростатики измерять сдвиг фазы осцилляций, непосредственно связанный с барическим коэффициентом площади сечения ПФ  $d \ln S/dP$ . С помощью методики прецизионного измерения эффективной массы  $m^*$  было обнаружено, что эффективная масса нового сечения поверхности Ферми Cd, возникающего под давлением, существенно отличается от величины  $m^*$ , полученной методом циклотронного резонанса [5]. Предполагалось, что это новое сечение аналогично сечению  $\sigma$  "монстра" в цинке (рис. 1). Подробное исследование эффективных масс для сечения  $\sigma$  в цинке показало, что при измерении с помощью разных методик эффективные массы для всех других сечений совпадают, в то время как для масс, связанных с сечением  $\sigma$ , наблюдается отличие.

Анализ всех связанных с этим расхождением явлений привел к выводу, что сечение "монстра"  $\sigma$  является особым сечением поверхности Ферми. Была предложена теория эффекта де Гааза – ван Альфена для особых сечений [6], из которой следует, что такое сечение не экстремально при значении квазимпульса  $p_z = p_z^0$  (первая производная площади сечения  $S$  не равна нулю), но обращается в нуль вторая производная от  $S$ . Для такого особого сечения выражение Либшица – Косевича для осциллирующего магнитного момента претерпевает существенные изменения. В частности, появляется осциллирующий член в виде функции Эйри

$$\text{Ai}\left[\left(\frac{nc}{e\hbar H}\right)^{2/3} \left(\frac{2}{S'''}\right)^{1/3} S'\right]$$

(здесь  $n$ ,  $e$  — электронные плотность и заряд,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света,  $H$  — магнитное поле,  $S'$  и  $S'''$  — 1-я и 3-я производные площади сечения). При положительном аргументе функция Эйри экспоненциально затухает, а при отрицательном осциллирует, т.е. ее поведение определяется знаком произведения  $S'''S'$ . В цинке знак этого произведения отрицательный, сечение  $\sigma$  хорошо наблюдается и демонстрирует немонотонную зависимость амплитуды осцилляций от магнитного поля. В кадмии при нормальных условиях  $S'''S' > 0$ , под давлением "монстр" деформируется и произведение  $S'''S'$  становится отрицательным. Расчеты показывают, что эффективная масса экстремальна не при тех значениях квазимпульса, при которых реализуется особое сечение. В эффекте де Гааза – ван Альфена измеряется



**Рис. 1.** (а) Поверхность Ферми кадмия (слева) и цинка (справа) при нормальном давлении. Под давлением у ПФ кадмия появляется перемычка (в области, отмеченной кружком). (б) Сравнение эффективных масс, измеренных по эффекту де Гааза – ван Альфена (символы) и по циклотронному резонансу (сплошные линии) для разных участков ПФ. (в) Особое сечение  $S(k_z)$  и его производные. (г) Особые сечения и их эффективные массы.

масса, связанная с наблюдаемым особым сечением, а в циклотронном резонансе наблюдается экстремальная эффективная масса. Отсюда и различие этих масс (см. рис. 1).

Переход, связанный с изменением топологии поверхности Ферми, можно назвать электронным фазовым переходом 2,5 рода, и появление новой ветви в электронной плотности состояний при таком переходе приводит к тому, что особенности наблюдаются в поведении всех кинетических явлений. Одним из наиболее чувствительных и сравнительно простых методов исследования этих явлений оказалось измерение термо-ЭДС под давлением, позволяющее различить типы переходов. Как показали измерения температурных зависимостей продольной и поперечной термо-ЭДС кадмия в температурном интервале 4–300 К под давлением до 3 ГПа [7], при

$P < 1,2$  ГПа две кривые более или менее подобны друг другу, а при  $P > 2$  ГПа кривая поперечной термо-ЭДС имеет положительную аномалию знака. Наблюдался положительный всплеск величины термо-ЭДС, обусловленный переходом 2,5 рода — возникновением дырочной перемычки.

Работы по фазовым переходам 2,5 рода не только доказали их наличие, но и послужили стимулом к расширению арсенала измерительных методик, адаптированных к условиям высоких давлений, а это, в свою очередь, привело к расширению спектра объектов исследования и способствовало внедрению техники высоких давлений как инструментального метода изучения наиболее актуальных проблем физики твердого тела. Эти методические разработки, помимо уже упоминавшихся резистивных, гальваномагнитных и термоэлект-

рических измерений, включали туннельные, электронно-оптические и нейтронографические измерения под давлением.

Исследования туннельных контактов Pb/Al, Sn/Al, In/Al, проведенные при низких температурах под давлением, позволили установить, какая из существовавших в то время моделей наиболее адекватно описывает связь между критической температурой и непосредственно измеряемой шириной сверхпроводящей щели [8].

С методической точки зрения можно разделить диапазон давлений, в котором проводятся низкотемпературные исследования электронного транспорта, на две области: до 3 ГПа — гидростатическое давление, и область более высоких давлений — "квазигидростатика" (до  $P$  порядка мегабар). В наших исследованиях используются, соответственно, два типа камер: камера фиксированного давления типа цилиндр–поршень и камера типа "тороид", нагружаемая (при комнатной температуре) с помощью мини-пресса, помещенного непосредственно в криостат. Для камер первого типа адаптация наиболее современных измерительных мето-

дов к условиям высоких давлений относительно проста, но в диапазоне до 3 ГПа круг задач по необходимости ограничен выбором объектов, в которых влияние давления достаточно заметно. В первую очередь к таким объектам относятся полупроводниковые и полуметаллические системы, где изменение энергетических зон под давлением сопоставимо по масштабу с энергией Ферми носителей.

С этой точки зрения характерным является поведение полупроводников с тетраэдрическими связями, к которым относятся Ge, Si, соединения  $A^{III}B^V$ , почти все  $A^{II}B^{VI}$  и некоторые  $A^{I}B^{VII}$ . Зона проводимости этих полупроводников является многодолинной и состоит из сфероида с центром в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, шести эллипсоидов с центрами в точках X и восьми полуэллипсоидов в точках L. У всех этих листов ПФ соответствующие долины под давлением смещаются по энергии почти одинаково с коэффициентами соответственно 10, -1 и 5 мэВ кбар<sup>-1</sup>, но при нормальном давлении их относительное расположение по энергии варьируется (рис. 2). Так, например, у GaAs щель прямая (минимум в точке  $\Gamma$ ),

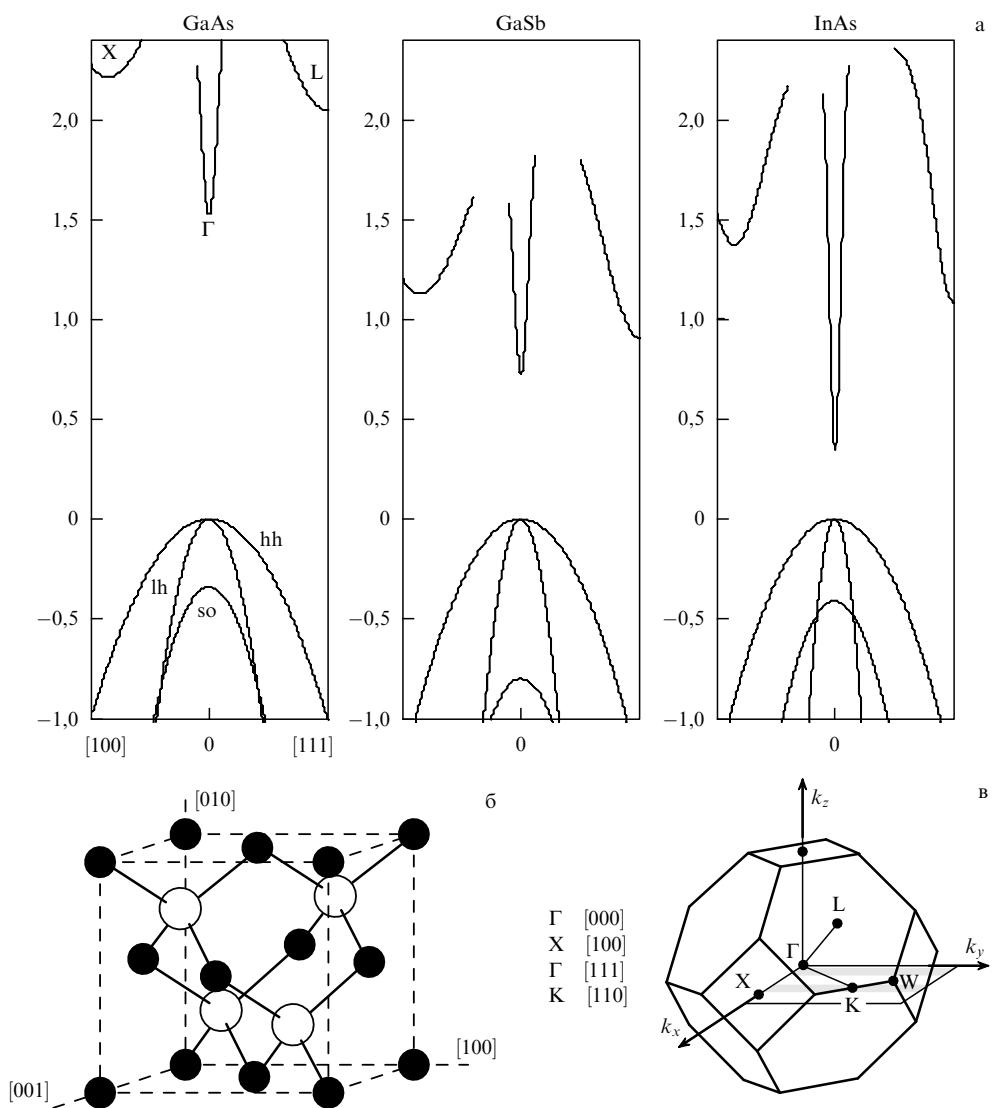
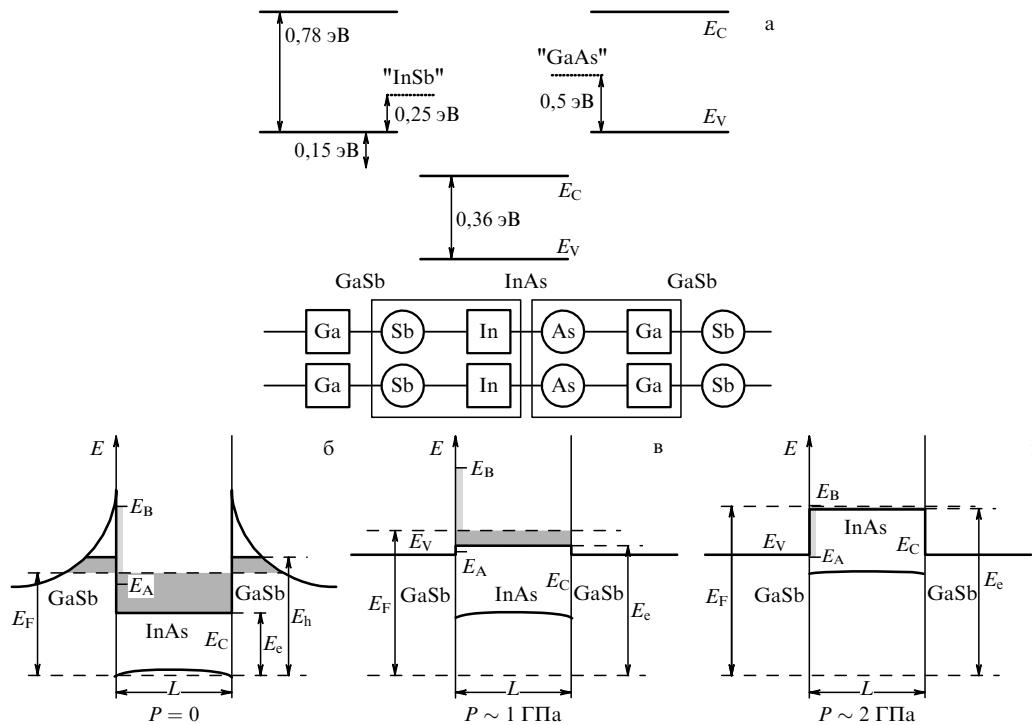


Рис. 2. (а) Влияние давления на зонную структуру некоторых соединений  $A^{III}B^V$ ; lh и hh — соответственно зоны легких и тяжелых дырок, so — зона, отщепившаяся в результате спин-орбитального взаимодействия. (б) Элементарная ячейка GaAs; ● — Ga, ○ — As. (в) Точки высокой симметрии в первой зоне Бриллюэна.



**Рис. 3.** (а) Расположение краев зон в системе GaSb/InAs/GaSb с квантовой ямой и формирование двух типов интерфейса. (б–г) Схема влияния давления и поверхностных донорных состояний на концентрацию носителей.  $E_V$  и  $E_C$  — валентная зона и зона проводимости;  $E_B$  и  $E_A$  — зоны связывающих и антисвязывающих состояний;  $E_e$  и  $E_h$  — 1-я зона размерного квантования электронов и дырок, соответственно;  $E_F$  — уровень Ферми.

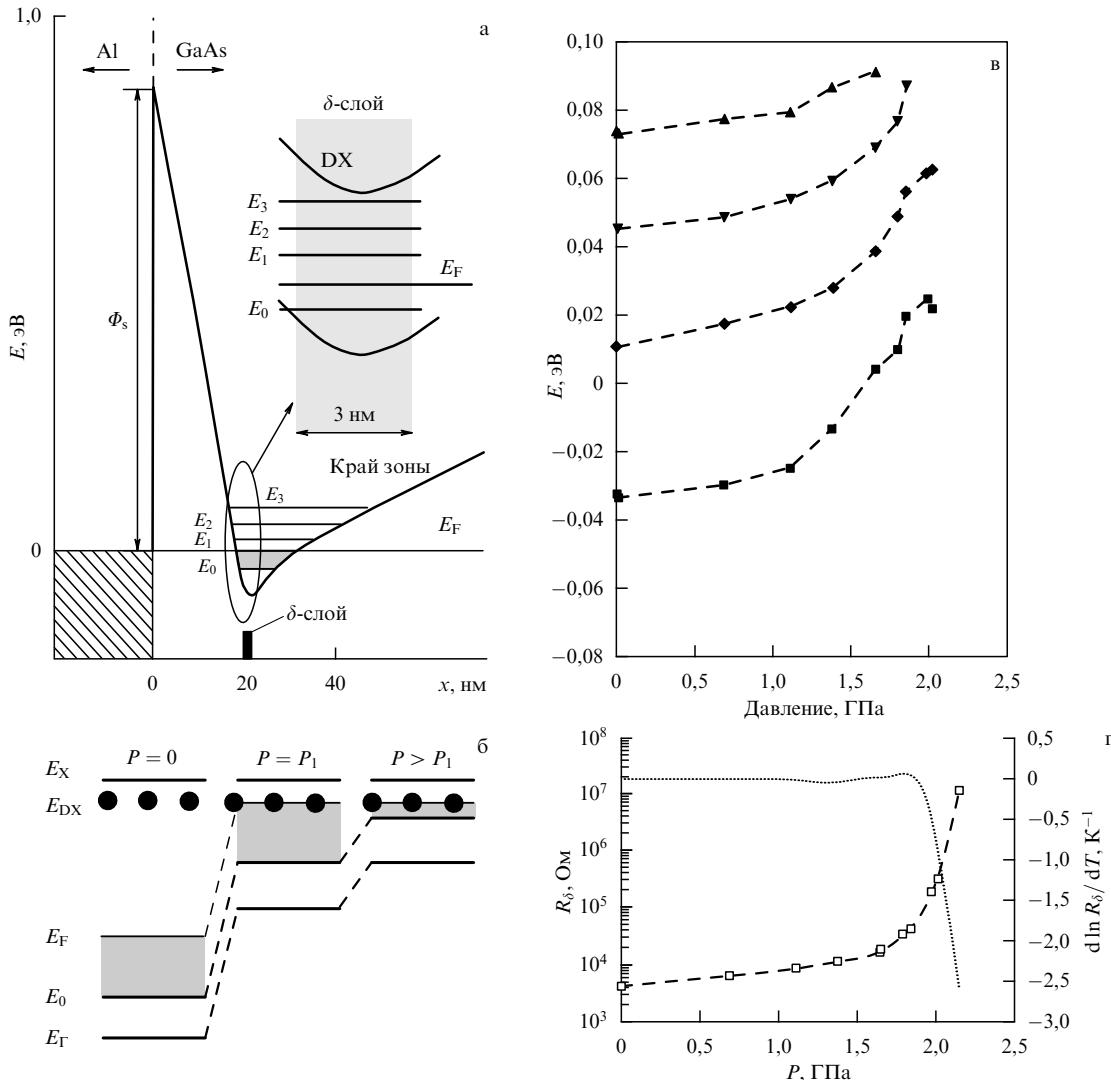
а Ge и Si соответственно "L-долинный" и "X-долинный" полупроводники с непрямой щелью. В результате, прикладывая давление порядка 2 ГПа, можно, например, привести зонную структуру Ge к виду, соответствующему Si.

Это обстоятельство было использовано в туннельных исследованиях Ge под давлением, в которых были определены микроскопические константы Гроенайзена для фононных ветвей в направлениях [111] и [100] [9].

Широкие перспективы открыло применение высоких давлений к исследованию двумерного электронного газа в квантовых ямах на основе гетеропереходов GaSb/InAs/GaSb. В такой квантовой яме без давления край зоны проводимости InAs располагается ниже края валентной зоны GaSb, поэтому в этой системе возникают пространственно разделенные электронно-дырочные слои, причем концентрация электронов в яме больше концентрации дырок в барьерах благодаря ионизации поверхностных состояний на интерфейсе. Приложение давления приводит к тому, что дно ямы поднимается и сначала исчезают дырки, а по мере приближения дна ямы к уровню поверхностных состояний, электронная концентрация уменьшается до нуля (рис. 3). Такой переход от "полуметаллического" состояния с двумя типами носителей к "полупроводниковому" с одним типом носителей и далее к состоянию изолятора проявлялся под давлением в осцилляциях магнитосопротивления. Кроме того, поскольку, в зависимости от порядка нанесения слоев в методе молекуларно-лучевой эпитаксии можно было формировать два различных типа интерфейса — "GaAs" и "InSb" — из измерений под давлением удалось определить спектры поверхностных состояний для обоих типов интерфейса [10].

Описанная возможность изменять концентрацию носителей с помощью приложения высокого давления без изменения степени легирования была использована далее при исследованиях двумерной электронной системы в GaAs с приповерхностным слоем б-легирования кремнием [11]. Это оказалось возможным благодаря тому, что примеси замещения — Si, Sn, Te — формируют так называемые DX-центры, положение которых привязано к X-долине зоны проводимости. Электроны в квантовой яме в результате сближения Г-долины с уровнем DX-центров локализуются на последних, и их концентрация уменьшается, что приводит к возрастанию роли взаимодействия и к увеличению корреляционных эффектов (рис. 4). Такой кроссовер от металлического к диффузионному режиму проводимости сопровождается появлением щели в плотности состояний на уровне Ферми, как было показано одновременными измерениями сопротивления б-слоя и спектров нормального туннелирования в б-слой. Следует отметить, что, в отличие от магнитотранспортных измерений, туннелирование позволяет не только регистрировать положение заполненных уровней размерного квантования, но и определять зависимость от давления положения незаполненных вышележащих уровней размерного квантования.

Интересную возможность предоставляет давление в качестве инструмента для изменения эффективной размерности при исследованиях одномерных систем семейства  $MX_3$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}; X = \text{S}, \text{Se}$ ). Вещества данной группы представляют собой сильно анизотропные трехмерные (3D) проводники, состоящие из проводящих цепочек, слабо связанных ван-дер-ваальсовским взаимодействием. В отличие от 3D металлов, электронные

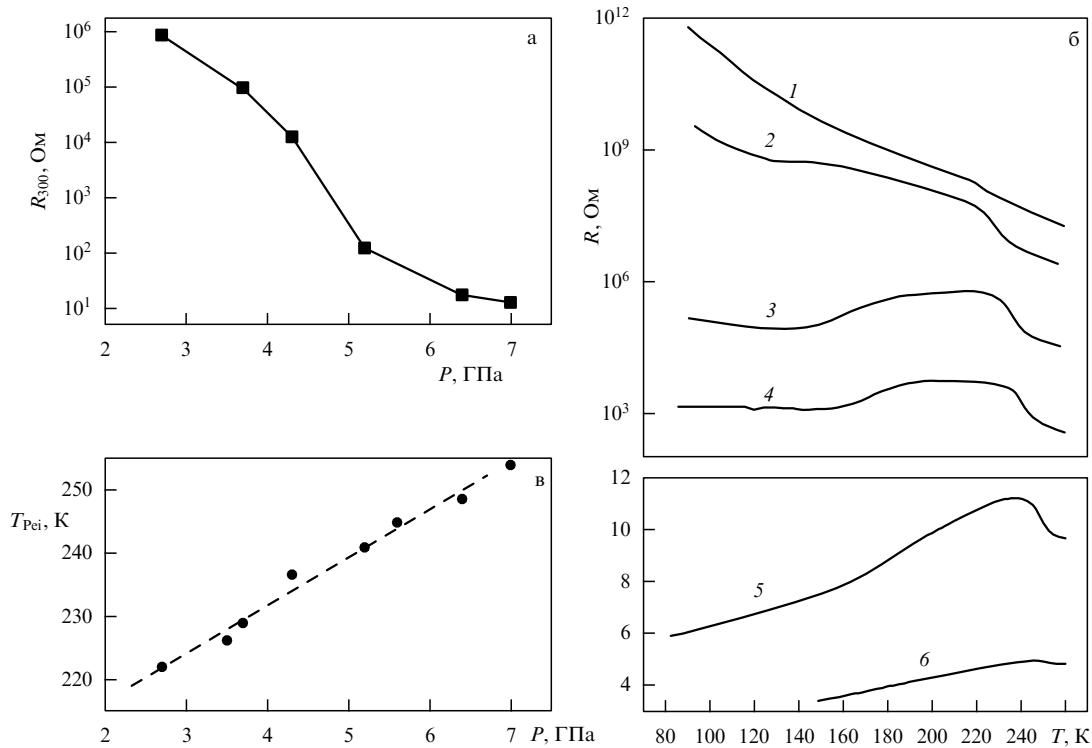


**Рис. 4.** (а) Профиль потенциала вблизи интерфейса и система уровней размерного квантования. (б) Изменение относительного расположения характерных энергетических уровней под давлением;  $E_X$  — край X-долины,  $E_{DX}$  — уровень DX-центров,  $E_F$  — уровень Ферми,  $P_1$  — давление, при котором уровень Ферми выходит на уровень DX-центров,  $E_0$  — край нижней подзоны размерного квантования,  $E_{1,2,3}$  — последующие зоны размерного квантования,  $\Phi_s$  — высота потенциального барьера,  $E_\Gamma$  — край зоны проводимости ( $\Gamma$ -долина). (в) Барическая зависимость положения подзон размерного квантования, полученная из туннельных спектров. (г) Зависимость сопротивления  $R_\delta$  (—□—) и температурного коэффициента сопротивления  $\delta$ -слоя (пунктир) от давления.

свойства которых хорошо описываются теорией фермий-жидкости Ландау, в одномерной (1D) системе одноэлектронные возбуждения отсутствуют, и элементарными возбуждениями являются коллективные зарядовые и спиновые моды. Такое состояние называется жидкостью Латтингджа. С другой стороны, в квазиодномерных проводниках обычно электрон-фононное взаимодействие приводит к пайерлсовскому фазовому переходу, в результате которого возникает состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП). Было известно, что соединения семейства  $MX_3$  обладают существенно различными электронными свойствами. Так,  $TaSe_3$  является металлом; в  $NbSe_3$  происходят переходы с образованием ВЗП, однако этот материал сохраняет металлическую проводимость в области низких температур; в  $TaS_3$  образование ВЗП при температуре 220 К приводит к полной диэлектризации электронного спектра;  $NbS_3$  и при низкой, и при комнатной температуре проявляет диэлектрические свойства. Таким образом, "усиление" металличес-

кого характера проводимости происходит в последовательности:  $NbS_3 \rightarrow TaS_3 \rightarrow NbSe_3 \rightarrow TaSe_3$ .

Проведенные в Институте радиоэлектроники РАН измерения температурной и полевой зависимости проводимости квазиодномерных проводников  $TaS_3$  и  $NbSe_3$  с поперечным сечением размером в десятки-сотни нм обнаружили переход от металлического поведения при комнатной температуре (3D поведение) к неметаллическому поведению ниже 50 – 100 К (1D поведение) как с исчезновением состояния с ВЗП, так и с его сохранением, причем уменьшение сечения нитевидных кристаллов способствовало ослаблению металлического характера проводимости. Поэтому для нас представляло интерес исследовать влияние давления на проводимость квазиодномерного "изолятора"  $NbS_3$  с тем, чтобы уменьшить расстояние между цепочками и проверить существующие представления о физических механизмах проводимости. Согласно этим представлениям, примеси в одномерных цепочках образуют туннельные барьеры, которые разби-



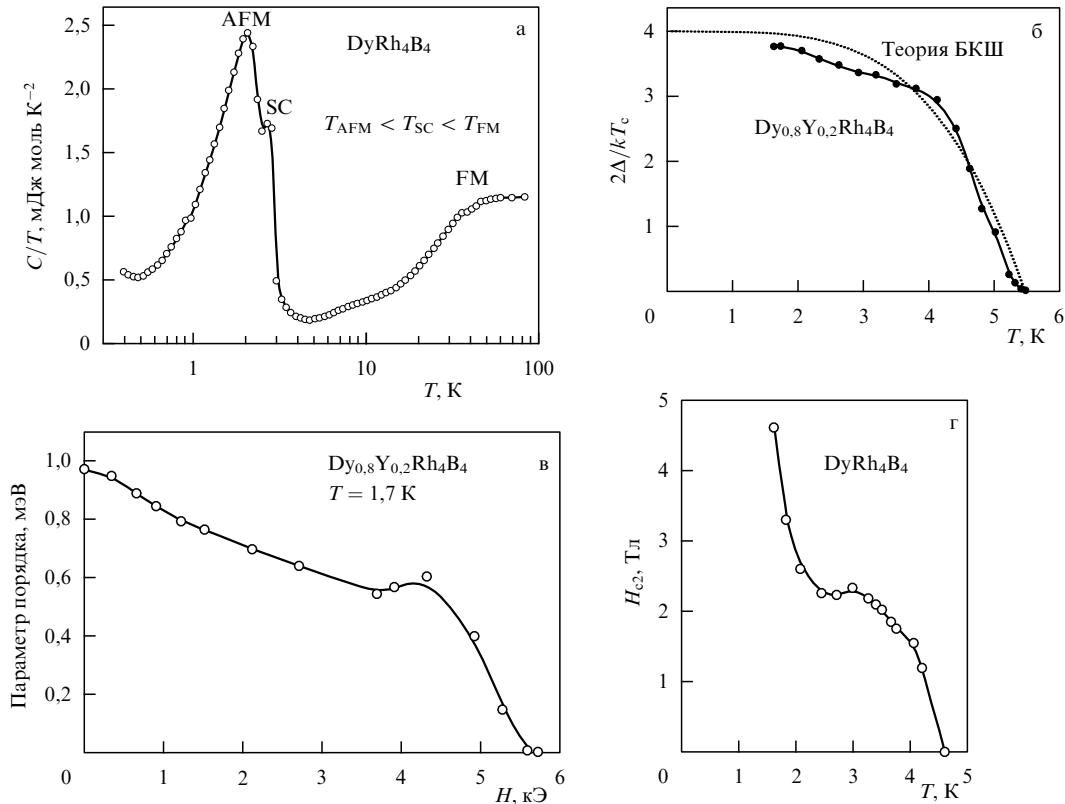
**Рис. 5.** (а) Зависимость сопротивления  $\text{NbS}_3$  при комнатной температуре от давления. (б) Температурная зависимость сопротивления  $\text{NbS}_3$  при давлениях 2,7 ГПа (1), 3,7 ГПа (2), 4,3 ГПа (3), 5,2 ГПа (4), 6,4 ГПа (5) и 7,0 ГПа (6). (в) Барическая зависимость температуры пайерлсовского перехода. Пунктирная кривая соответствует  $T^* \approx 7,5P + 202$ .

вают цепочки на сегменты, а состояние с жидкостью Латтингдера может существовать, если интеграл перескока электронов между цепочками меньше, чем энергия размерного квантования в сегментах цепочек между примесями. Так как с увеличением давления интеграл перескока должен возрастать, разумно было ожидать, что с ростом давления должно происходить исчезновение ВЗП и переход к 3D поведению. Такое поведение, действительно, было впервые экспериментально обнаружено в нитевидных кристаллах соединения  $\text{NbS}_3$  [12], проводимость которого при комнатной температуре возрастает более чем на 5 порядков при приложении квазигидростатического давления 6 ГПа, а температурный коэффициент сопротивления меняет знак. Кроме того, на температурной зависимости сопротивления наблюдается скачок, напоминающий пайерлсовский переход, положение которого линейно зависит от температуры (рис. 5).

В области квазигидростатических давлений возникновение структурных фазовых переходов позволяет расширить класс экспериментально исследуемых объектов за пределы реально существующих в нормальных условиях материалов. Основное содержание работы в этом направлении [13] связано с обнаружением и исследованием сверхпроводящих фаз высокого давления "природных" сверхпроводников: таллия, свинца, диселенида ниобия, а также ряда веществ, не проявляющих сверхпроводящих свойств при нормальном давлении: висмута, сурьмы, системы сплавов висмут–сурьма, бария, некоторых полупроводников и полупроводниковых соединений (теллур, теллурид висмута, кремний и германий, антимониды галлия и индия). Критическая температура сверхпроводящего перехода для фаз высокого

давления перечисленных веществ зависит от типа и исходной концентрации носителей тока. Как показали исследования под давлением [14], магнетосопротивление является чувствительным индикатором при регистрации фазовых переходов, даже в тех случаях, когда скачок удельного электросопротивления мал или вообще отсутствует. Это, в свою очередь, позволяет из гальваномагнитных измерений определять зависимость концентрации носителей тока в каждой из фаз высокого давления.

К этому же направлению можно отнести изучение свойств метастабильных фаз высокого давления при нормальном давлении. Применение высоких давлений при синтезе позволяет реализовать участки фазовой диаграммы, недоступные при атмосферном давлении. Иногда только таким образом удается получать определенные соединения. В частности, благодаря высокому парциальному давлению кислорода или другого металлоида, удается добиться стабилизации катионов в сильно окисленном состоянии. Если переход между фазами высокого и низкого давления сопровождается существенной структурной перестройкой (например, возникновением или разрывом связей), то можно получить метастабильную фазу в "закаленном" состоянии, перед снятием давления предварительно охладив соединение, устойчивое при высоком давлении. К таким веществам, в частности, относятся соединения с перовскитной структурой с большими координационными числами для катионов, соединения с высоким содержанием кислородных связей, а также соединения, фаза высокого давления которых обладает более высокой симметрией. Это, например, сверхпроводник  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  с рекордной для 1970-х гг. критической температурой  $T_c$  и высоко-



**Рис. 6.** (а) Температурная зависимость теплоемкости  $\text{DyRh}_4\text{B}_4$ . FM, AFM и SC обозначают точки ферромагнитного, антиферромагнитного и сверхпроводящего переходов. (б) Сравнение измеренной температурной зависимости энергетической щели с теорией БКШ. (в) Полевая зависимость параметра порядка в  $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ . (г) Температурная зависимость второго критического поля для  $\text{DyRh}_4\text{B}_4$ .

температурные сверхпроводники на основе ртути, обладающие на сегодня наиболее высокими  $T_c$ . Применение высоких давлений при синтезе композитных материалов позволяет также значительно повысить такую важную характеристику сверхпроводящих материалов, как плотность критического тока.

Одной из наиболее интересных и важных задач в физике конденсированного состояния является изучение существования сверхпроводимости и магнетизма — двух коллективных макроскопических квантовых явлений. Температурная зависимость теплоемкости синтезированных в ИФВД РАН метастабильных фаз высокого давления магнитных сверхпроводников  $(\text{Dy}, \text{Y})\text{Rh}_4\text{B}_4$  указывает на наличие трех фазовых переходов: антиферромагнитного, сверхпроводящего и ферромагнитного, причем  $T_{\text{AFM}} < T_{\text{SC}} < T_{\text{FM}}$  [15].

Температурная зависимость энергетической щели как по форме, так и по величине заметно отличается от предсказанной теорией БКШ. Обнаружено также, что полевая зависимость энергетической щели, как и характеристика зависимости второго критического поля, также существенно нетипичны: в определенном интервале внешнее магнитное поле не подавляет, а, напротив, увеличивает число сверхпроводящих носителей. Все это позволяет высказать предположение об ином механизме сверхпроводимости, возможно, с участием триплетного спаривания (рис. 6).

В настоящем докладе перечислена лишь часть реализованных возможностей, которые предоставляет применение высоких давлений в качестве инструмента для изучения электронного транспорта в системах, где про-

являются эффекты взаимодействия между квазичастицами электронной, фононной и спиновой подсистем (свойства которых, в свою очередь, могут существенно зависеть от наличия дефектов кристаллической решетки), а также применение высоких давлений для синтеза таких материалов. Арсенал измерительных методик включает резистивные, тунNELьные, гальваномагнитные, термоэлектрические, электронно-оптические и нейтронографические измерения под давлением. Эти работы составляют основное направление исследований Лаборатории низких температур, генетически связанный с упомянутыми выше подразделениями ИФВД, они проводятся в тесном контакте с Институтом радиоэлектроники РАН и Лабораторией сильных магнитных полей Польской академии наук при поддержке РФФИ и Программы Президиума РАН.

### Список литературы

- Архипов Р Г и др. *ЖЭТФ* **44** 1964 (1963) [Arkhipov R G et al. Sov. Phys. JETP **17** 1321 (1963)]
- Ицкевич Е С, Вороновский А Н *Письма в ЖЭТФ* **4** 226 (1966) [Itskovich E S, Voronovskii A N JETP Lett. **4** 154 (1966)]
- Ицкевич Е С, Гапотченко А Г, Вороновский А Н, Буд'ко С Л *ЖЭТФ* **86** 778 (1984) [Itskovich E S, Gapotchenko A G, Voronovskii A N, Bud'ko S L Sov. Phys. JETP **59** 454 (1984)]
- Вентцель В А и др. *ЖЭТФ* **65** 2445 (1973) [Venttsel' V A et al. Sov. Phys. JETP **38** 1220 (1974)]; Бударин А Г, Вентцель В А, Руднев А В *ЖЭТФ* **75** 1706 (1978) [Budarin A G, Venttsel' V A, Rudnev A V Sov. Phys. JETP **48** 858 (1978)]
- Бударин А Г, Вентцель В А, Руднев А В *ФНТ* **12** 312 (1986) [Budarin A G, Venttsel' V A, Rudnev A V Sov. J. Low Temp. Phys. **12** 177 (1986)]

6. Вентцель В А, Кочкин А П, Руднев А В *ФНТ* **13** 484 (1987) [Venttsel' V A, Kochkin A P, Rudnev A V *Sov. J. Low Temp. Phys.* **13** 273 (1987)]
7. Крайденов В Ф, Ицкевич Е С *ФТТ* **37** 405 (1995)
8. Заваринский Н В, Ицкевич Е С, Вороновский А Н *ЖЭТФ* **60** 1408 (1971) [Zavaritskii N V, Itskevich E S, Voronovskii A N *Sov. Phys. JETP* **33** 762 (1971)]
9. Вороновский А Н, Дижур Е М, Ицкевич Е С *ЖЭТФ* **77** 1119 (1979) [Voronovskii A N, Dizhur E M, Itskevich E S *Sov. Phys. JETP* **50** 564 (1979)]
10. Вороновский А Н, Дижур Е М, Ицкевич Е С, Каширская Л М, Стредлинг Р А *ФТТ* **39** 723 (1997) [Voronovskii A N, Dizhur E M, Itskevich E S, Kashirskaya L M, Stradling R A *Phys. Solid State* **39** 637 (1997)]
11. Дижур Е М, Вороновский А Н, Федоров А В, Котельников И Н, Дижур С Е *Письма в ЖЭТФ* **80** 489 (2004) [Dizhur E M, Voronovskii A N, Fedorov A V, Kote'nikov I N, Dizhur S E *JETP Lett.* **80** 433 (2004)]
12. Дижур Е М, Ильина М А, Зайцев-Зотов С В *Письма в ЖЭТФ* **86** 141 (2007) [Dizhur E M, Il'ina M A, Zaitsev-Zotov S V *JETP Lett.* **86** 132 (2007)]
13. Ильина М А, Ицкевич Е С *ФТТ* **17** 154 (1975)
14. Вентцель В А и др. *ФТТ* **20** 3178 (1978)
15. Бурханов Г С и др. *Неорганические материалы* **41** 676 (2005) [Burkhanov G S et al. *Inorganic Mater.* **41** 585 (2005)]

PACS numbers: 71.15.-m, 74.20.-z, 75.10.-b  
 DOI: 10.3367/UFNr.0178.200810m.1118

## Теоретические исследования конденсированных сред

В.Н. Рыжов, А.Ф. Барабанов,  
 М.В. Магницкая, Е.Е. Тареева

Доклад посвящен краткому описанию основных направлений исследования конденсированных систем, проводившихся в Теоретическом отделе Института физики высоких давлений РАН за 50 лет существования института.

В 1960-е годы сотрудники Теоретического отдела ИФВД РАН одними из первых в нашей стране начали применять первоосновные (независимые от эксперимента, т.е. без использования подгоночных параметров) методы компьютерных расчетов для изучения физических свойств и фазовых превращений в твердых телах, в том числе при высоких давлениях. Эти исследования проводятся, как правило, в тесном сотрудничестве с экспериментаторами, причем сравнение теории и эксперимента используется для выяснения физических причин наблюдаемых явлений. Наряду с известными материалами исследуются новые фазы высокого давления, впервые полученные в ИФВД РАН. Начиная с 1960–1970 гг. теоретиками ИФВД РАН развивались и совершенствовались соответствующие расчетные методы на основе теории функционала плотности, такие как методы присоединенных плоских волн, Корринги–Кона–Ростокера и их различные модификации и обобщения.

В работах Р.Г. Архипова, Е.С. Алексеева и А.П. Кочкина [1] изучалась взаимосвязь электронной структуры и фазовых превращений в простых металлах под давлением при  $T = 0$ . В этих ранних расчетах использовался приближенный метод сферических ячеек Вигнера–Зейтца, в котором элементарная ячейка заменяется равновеликой сферой. Был получен фазовый переход с изменением объема в K, Rb и Cs, который объяснялся в

терминах электронного s–d-перехода, т.е. изменения взаимного расположения s- и d-зон при сжатии. Недавно это направление вновь стало актуальным в связи с исследованиями новых низкосимметричных фаз высокого давления в простых металлах, открытых благодаря совершенствованию экспериментальной техники. В настоящее время в ИФВД РАН с помощью современных теоретических методов (в частности, метода первоосновного псевдопотенциала) не только проводятся точные расчеты структурных последовательностей в простых металлах под давлением при  $T = 0$ , но и исследуются  $P$ – $T$  фазовые диаграммы при конечных температурах  $T \neq 0$  на основе вычисления фононных спектров методом линейного отклика [2].

М.В. Магницкой совместно с группой зарубежных исследователей [3] выполнены расчеты электронных и фононных спектров, а также электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) для недавно открытой металлической фазы высокого давления серы S-IV, в которой наблюдается несоизмеримая модуляция положений атомов в направлении [010] (волна зарядовой плотности, ВЗП). Первопринципный расчет позволил получить правильное решение кристаллической структуры модулированной фазы S-IV. Переход в ВЗП-состояние можно рассматривать как искажение более плотной фазы S-V (кристаллическая структура типа  $\beta$ -Ро). Расчет показал, что при понижении давления в структуре  $\beta$ -Ро происходит смягчение одной из поперечных фононных мод на векторе  $\mathbf{q}_{CDW}$ . При дальнейшем снижении давления до 135 ГПа частота данной моды зануляется,  $\omega(\mathbf{q}_{CDW}) = 0$ , что отвечает неустойчивости фазы S-V относительно перехода в фазу S-IV, где этот нестабильный фонон "заморожен" в виде ВЗП. Положение минимума фононной моды очень хорошо согласуется с экспериментальным вектором модуляции  $\mathbf{q}_{CDW}$ . Чтобы проанализировать роль взаимодействия электронов с мягкой модой, были вычислены вклады различных фононных мод в матричные элементы ЭФВ. Установлено, что вклад мягкой моды имеет максимальное значение на векторе  $\mathbf{q}_{CDW}$ . Это означает, что наблюдаемый экспериментально при  $p \approx 150$  ГПа скачок температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от 14 до 17 К, по-видимому, обусловлен возрастанием при  $p > p_{CDW}$  плотности электронных состояний на уровне Ферми и появлением большого вклада в  $T_c$  от взаимодействия электронов с мягкой модой. Этот скачок, а также последующее возрастание  $T_c$  в интервале до  $P \approx 200$  ГПа, объясняются конкуренцией между частотой мягкой моды  $\omega(\mathbf{q}_{CDW})$  и константой электрон-фононного взаимодействия [3].

В 1970-е годы, благодаря усовершенствованию методов расчета, в ИФВД РАН начались широкие теоретические исследования переходных и редкоземельных металлов, интерметаллических соединений и сплавов. Подробно изучались магнитные фазовые переходы под давлением, а также такие вопросы, как сплавообразование и устойчивость фаз, гальваномагнитные эффекты, оптические и фотоэмиссионные спектры и др. Следует отметить исследования магнитных свойств в двойных и тройных соединениях со структурой фаз Лавеса  $AB_2$ , включая новые магнитные соединения 3d-металлов Fe, Co и Ni с кальцием, впервые синтезированные при высоком давлении в ИФВД РАН [4]. Широкую известность получили работы Н.И. Куликова и др., в которых изучалось влияние давления на свойства магнитоупорядо-

доченных металлов и сплавов, в том числе со сложными — несоизмеримыми и неколлинеарными — антиферромагнитными (АФМ) структурами, например, хром и его сплавы, иттрий и его сплавы, системы Pt<sub>3</sub>Fe, FeRh и др. [5]. Здесь чрезвычайно плодотворным оказалось использование модели экситонного диэлектрика в сочетании с результатами зонных расчетов. Это позволило в рамках единого подхода описать возникновение различных АФМ упорядочений как следствие наличия конгруэнтных участков на поверхности Ферми. Кроме того, для хрома, в котором АФМ упорядочение можно охарактеризовать как несоизмеримую волну спиновой плотности, было изучено влияние ЭФВ, разрушающего АФМ состояние [6]. Целый ряд публикаций Н.И. Куликова и др. был посвящен развитию и применению метода когерентного потенциала для неупорядоченных систем. Подробно исследовалась взаимосвязь структурного разупорядочения и магнитных свойств для различных бинарных сплавов переходных металлов, а также для разупорядоченных сплавов 3d-металлов с Si, Al и др. [7].

Наконец, также в 1970-е гг. оформляется еще одно важное направление — исследование соединений переходных и редкоземельных металлов с легкими элементами, таких как карбиды, нитриды, гидриды и т.п. Первопринципные расчеты проводились Е.С. Алексеевым и др. в тесном контакте с экспериментаторами ИФВД РАН, которые синтезировали и исследовали эти соединения при высоких давлениях. Указанные материалы изучались как перспективные конструкционные материалы (например, тугоплавкие и твердые WC, ReC) и как возможные высокотемпературные сверхпроводники (NbN, TaN и др.). Теоретически исследовались структурные переходы, химическая связь, сверхпроводимость, электросопротивление и др. свойства [8]. В серии работ Н.И. Куликова с соавторами по гидридам были исследованы фазовые переходы в системе металл — водород и в простейшем приближении были оценены константы электрон-фононного взаимодействия и критические температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  [9].

Как известно, недавно были открыты новые фононные сверхпроводники с промежуточными критическими температурами Y<sub>2</sub>C<sub>3</sub> ( $T_c = 18$  К), MgB<sub>2</sub> ( $T_c = 40$  К) и сложные борокарбиды ( $T_c = 15$ –23 К). Это вызвало оживление интереса к соединениям металлов с легкими элементами (H, B, C, N, O). В недавних работах М.В. Магницкой и А.Е. Каракозова в сотрудничестве с группой из Физического института им. П.Н. Лебедева были рассчитаны фононные спектры, ЭФВ и сверхпроводящие свойства для ряда кубических карбидов и нитридов переходных металлов с общей химической формулой  $AB$ , в том числе при высоких давлениях [10]. Для наиболее изученного экспериментально карбида NbC вычисленные из первых принципов оптические и кинетические характеристики, обусловленные ЭФВ, очень хорошо согласуются с экспериментом, что говорит о высокой точности расчетов и позволяет использовать их результаты для анализа факторов, ответственных за величину  $T_c$  в соединениях этого класса. Помимо NbC, влияние высокого давления на сверхпроводящие свойства подробно изучалось также для кубических нитридов ZrN и HfN, для которых имеются экспериментальные данные при высоких давлениях. Теоретические плотности фононных состояний ZrN и HfN находятся в разумном качественном согласии с рамановскими спект-

рами, измеренными при различных давлениях в диапазоне до 32 ГПа. Спектральная плотность ЭФВ для ZrN и HfN и барическая производная критической температуры  $dT_c/dp$  для ZrN хорошо согласуются с имеющимися результатами измерений соответственно при  $p \approx 0$  и при низких давлениях. При низких давлениях  $T_c$  в ZrN снижается (при более высоких давлениях измерения не проводились). Из проведенных расчетов следует, что при дальнейшем сжатии  $T_c$  снижается линейно, а при  $p > 10$  ГПа зависимость  $T_c(p)$  становится нелинейной с замедлением падения  $T_c$ . Показано, что понижение  $T_c$  при сжатии является следствием уменьшения константы ЭФВ  $\lambda$ , которое обусловлено в основном возрастанием фононных частот, а не факторами, связанными с электронным спектром.

Были проанализированы причины относительно низких  $T_c$  в кубических карбидах и нитридах по сравнению, например, с MgB<sub>2</sub>. В большинстве исследованных соединений взаимодействие электронов легких атомов с высокоэнергетическими оптическими фононами оказалось довольно слабым по причине низкой парциальной плотности электронных состояний легкого элемента  $B$  на уровне Ферми,  $N_B(E_F)$ . Типичным примером здесь является NbC. Однако в соединениях с высокой  $N_B(E_F)$ , например, в гипотетическом кубическом карбиде иттрия YC (в настоящее время в стехиометрическом составе не синтезирован)  $T_c$  также оказалась низкой. Установлено, что взаимодействие электронов углерода с оптическими фононами в YC тоже слабое. Но не из-за низкой  $N_B(E_F)$ , как в NbC, а из-за того, что электронные состояния на  $E_F$  не гибридизованы и представляют собой почти чистые p-состояния углерода. Это приводит к малым матричным элементам ЭФВ и соответственно, к низкой  $T_c$ . Повидимому, гибридизация p-состояний на атомах C (или N) с s- или d-состояниями в сочетании с высокой  $N_B(E_F)$  (и, как следствие, высокие  $T_c$ ) возможна лишь в карбидах и нитридах с более сложными кристаллическими структурами [10].

Начиная с 1964 г. проводились исследования по микроскопическому описанию фазовых переходов с помощью классических методов статистической механики. Речь идет о сверхпроводящем фазовом переходе, ориентационных переходах в молекулярных кристаллах, теории плавления в двух и трех измерениях, переходе Костерлица — Таулесса, переходах в системах типа сплавовых стекол и переходе жидкость — стекло и жидкость — жидкость в реальных системах.

Так, Е.Е. Тареевой был разработан подход, в котором сверхпроводимость описывается в приближении сильно связанных электронов, удачно приспособленном для описания эффектов давления. В рамках этого подхода была, например, рассчитана [11] зависимость от давления изотопического эффекта в сверхпроводниках (частично подтвержденная позднее экспериментально). Для описания фазовых переходов с изменением симметрии было создано направление, связанное с использованием математической теории ветвлений решений нелинейных интегральных уравнений (теории Ляпунова — Шмидта). Одним из важных результатов здесь было впервые полученное на микроскопическом уровне объяснение правил Ландау для изменения симметрии при фазовом переходе второго рода [12].

Этот подход, основанный на теории ветвлений, был с успехом применен далее для описания ориентационного

упорядочения в молекулярных кристаллах. Было получено детальное микроскопическое описание перехода в четырехподрешеточную ферроквадрупольную фазу в твердом молекулярном водороде [13]. Позднее этот подход был распространен на более сложные объекты, в частности, на ориентационный переход в фуллерене, где он дал очень хорошие результаты в полном согласии с экспериментом (по температуре перехода, типу упорядочения, роду перехода и соотношению долей преимущественных взаимных ориентаций — так называемых Р- и Н-состояний) [14].

Для описания различных вариантов нарушения пространственной симметрии в работах В.Н. Рыжова и Е.Е. Тареевой был предложен подход, основанный на использовании уравнений для условных многочастичных функций распределения классической статистической механики [23, 28, 29]:

$$F_{s+1}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0) = \frac{F_{s+1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_s^0)}{F_s(\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_s^0)}.$$

Здесь  $F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$  — обычная  $s$ -частичная функция распределения. Условные функции удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{\rho F_{s+1}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0)}{z} &= \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^s \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k^0) + \right. \\ &+ \sum_{k \geq 1} \frac{\rho^k}{k!} \int S_{k+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{k+1}) \times \\ &\times F_{s+1}(\mathbf{r} | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0) \dots F_{s+1}(\mathbf{r}_{k+1} | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{k+1} \left. \right\}. \end{aligned}$$

Здесь  $z$  — активность,  $\rho$  — плотность,  $S_{k+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{k+1})$  — неприводимые майеровские диаграммы,  $\beta = 1/k_B T$ .

Рассматривая нарушение симметрии одночастичной функции, можно получить описание перехода жидкость — кристалл. На этой основе был предложен и развит принципиально новый подход к теории кристаллизации [15–17], который затем стал широко известен как метод функционала плотности в теории кристаллизации. Существенно, что в рамках этого метода, зная только прямую корреляционную функцию жидкости, можно получить температуру кристаллизации, скачок объема при переходе и выбрать тип получающейся решетки. В настоящее время именно этот метод является основным для расчета кривых плавления, и с его помощью, в частности, были проведены конкретные расчеты для ряда модельных систем, а также для кривой плавления молекулярного водорода [18] и, позднее, для фуллера [19].

В 1990-е годы теория плавления трехмерных систем была обобщена на случай двух измерений [20, 21]. Важными составляющими микроскопической теории двумерного плавления являются описание ориентационного упорядочения связей в простых жидкостях в терминах нарушения изотропии двухчастичной функции распределения и учет флуктуаций. Были выведены микроскопические формулы для модулей упругости и модуля Франка двумерных систем, которые были использованы при построении теории двухстадийного плавления. На основе построенной теории оказалось возможным определить, для каких потенциалов плавление в двух измерениях происходит посредством двух непрерывных пере-

ходов, а для каких посредством одного перехода первого рода [22–27].

С этими работами по двумерному плавлению тесно связаны проведенные в 1990-е годы исследования по статистической механике системы вихрей в тонкой сверхпроводящей пленке. В этих работах был развит микроскопический подход, который позволил описать переход типа Костерлица — Таулесса, рассмотрено взаимодействие вихрей в тонкой пленке конечной толщины и ряд других вопросов [30–36]. С помощью развитого метода были получены хорошие конкретные результаты для экспериментально исследованной пленки ниobia, система вихрей в которой проходит через гексатическую фазу, занимающую существенную область на Н–Т фазовой диаграмме ( $H$  — внешнее магнитное поле).

Вскоре после появления первых классических работ по теории спиновых стекол Е.Е. Тареева с соавторами предложили ряд обобщений теории на более сложные системы. Так, была построена картина квадрупольного стекла в смеси орто- и параводорода. Принципиально, что был получен плавный, без фазового перехода, рост параметра порядка с понижением температуры, что и наблюдается в эксперименте [37]. Позднее была построена теория перехода в состояние ориентационного стекла в молекулярном параводороде под давлением, когда систему можно рассматривать как смесь молекул с  $J = 0$  и  $J = 2$  [38]. Полученные результаты находятся в количественном согласии с экспериментом. Интересные результаты, также находящиеся в количественном согласии с экспериментом, были получены и по ориентационному стеклу в фуллере. В частности, впервые удалось теоретически получить в широком интервале температур и давлений соотношение долей Р- и Н-состояний [39].

Интересное применение методы теории спиновых стекол нашли и при описании перехода жидкость — стекло в кластерной модели. Такое описание оказалось возможным благодаря тому, что с помощью метода функций распределения удалось показать, что ориентационное взаимодействие кластеров в зависимости от их размеров меняет знак [40, 41].

Указанные исследования сложных систем типа спиновых стекол, а также проведенные исследования ряда моделей, в частности, детальное исследование модели Поттса [42–45], позволили сформулировать целый ряд закономерностей (универсальность) в поведении стекол в зависимости от наличия или отсутствия отражательной симметрии и построить последовательную теорию неизинговых спиновых стекол.

Фазовые переходы 1-го рода в кристаллах при изменении внешних параметров достаточно хорошо исследованы как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения. Напротив, изучение фазовых превращений в неупорядоченных конденсированных средах — жидкостях и аморфных твердых телах — при изменении давления и температуры находится, скорее, на начальной стадии. В качестве модели для описания перехода жидкость — жидкость (и, в некоторой степени, перехода в аморфных твердых телах) В.Н. Рыжовым и С.М. Стишовым [46, 47] была рассмотрена система с чисто отталкивательным потенциалом "коллапсирующих твердых сфер" (потенциал твердых сфер, к которому добавлена отталкивательная ступенька). Для вычисления термодинамических функций была использована термодина-

мическая теория возмущений второго порядка, при этом в качестве возмущения рассматривалось отношение высоты ступеньки к температуре, а в качестве нулевого приближения рассматривалась система твердых сфер. Свойства последней вычислялись в приближении Перкусса–Йевика. Заметим, что рассматриваемая теория аналогична теории Ван-дер-Ваальса для перехода жидкость–газ. В рамках предложенной теории были вычислены термодинамические функции системы, включая свободную энергию и изотермы. Оказалось, что на изотермах в области низких температур и высоких плотностей существуют петли Ван-дер-Ваальса, соответствующие переходу жидкость–жидкость. Используя правило Максвелла, была вычислена линия перехода жидкость–жидкость, а также коэффициент поверхностного натяжения между различными жидкими фазами вдоль этой линии. Было показано, что линия перехода заканчивается в критической точке. Характерным свойством семейства изотерм для потенциала "коллапсирующих твердых сфер" является их пересечение в области низких плотностей. Подобное свойство означает, что в некоторой области температур и плотностей коэффициент температурного расширения становится отрицательным. Заметим, что подобное аномальное поведение характерно для ряда жидкостей, в том числе для воды. Линия перехода лежит ниже линии плавления и может наблюдаться только в метастабильной области, подобно тому, что, по-видимому, имеет место для переохлажденной воды. Однако изменение параметров потенциала может, в принципе, сдвинуть линию перехода в область стабильности системы. Вычисление кривой плавления системы с потенциалом "коллапсирующих твердых сфер" с помощью критерия Хансена–Верле показывает, что в окрестности линии перехода жидкость–жидкость кривая плавления в координатах давление–температура проходит последовательно через максимум и минимум, прежде чем выходит на прямую, характерную для потенциала твердых сфер. Заметим, что добавление к потенциалу "коллапсирующих твердых сфер" притягивающей части в некоторой области параметров приводит к появлению второй критической точки, соответствующей переходу жидкость–газ [48].

В теоретическом отделе Института А.Ф. Барабановым с сотрудниками более 30 лет разрабатывается актуальная тема сильно коррелированных систем, к которым относятся, в частности, системы с тяжелыми фермионами, с переменной валентностью, мanganиты, магнитные полупроводники и соединения, которые при додировании проявляют высокотемпературную сверхпроводимость (ВТСП). Подобные соединения, содержащие достаточно локализованные f- или d-электроны, не описываются традиционной зонной теорией, основанной на одночастичном подходе, и микроскопическая теория таких систем в настоящее время далека от завершения. Для них остаются открытыми фундаментальные вопросы о характере спектра носителей тока и спектра магнитной подсистемы, их взаимного влияния в зависимости от температуры, числа носителей и размерности системы, вопросы о характере нормального состояния и возможности сверхпроводящего, а также об аномальном поведении кинетических коэффициентов.

По упомянутой тематике в отделе были получены новые результаты и развиты новые подходы. В частности, была построена диаграммная техника для регуляр-

ной модели Андерсена [49–51]. Для модели в высоком порядке по гибридизационному взаимодействию было точно выявлено наличие больших логарифмов  $\ln(D/T)$  и  $\ln(D/\varepsilon_f)$ , где  $D$  — ширина зоны проводимости,  $\varepsilon_f$  — положение локализованного уровня относительно химического потенциала. Развитая техника позволила рассмотреть фазовые переходы в системах с переменной валентностью (в частности, в церии под давлением) с учетом упомянутых логарифмов [51, 52]. Были построены бесподрешеточные состояния RVB-типа для низкоразмерных систем [53–55] и исследовано движение носителей на RVB-подложке (resonant valence bond (RVB) — резонансная валентная связь).

После открытия ВТСП были проведены исследования спектра носителей в двумерном  $S = 1/2$  додированном антиферромагнетике. Здесь были заложены основы подхода спинового полярона малого радиуса и исследован кинематический механизм сверхпроводящего спаривания с учетом сильных корреляций [55–57]. Для корректного описания спиновой подсистемы была развита самосогласованная сферически симметрическая теория двумерного (2D) антиферромагнетика [58–60]. В частности, для спиновых возбуждений было учтено затухание [61]. Это позволило аналитически получить скейлинговый закон

$$\frac{\chi_{2D}(\omega, T)}{\chi_{2D}(\omega, T \rightarrow 0)} = f\left(\frac{\omega}{T}\right),$$

$$\chi_{2D}(\omega, T) = \int d\mathbf{q} \operatorname{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega, T)$$

спиновой восприимчивости для слабододированных купратов [62]:

$$f\left(\frac{\omega}{T}\right) = \pi \Theta \left[ \left( \frac{\omega}{T} \right)^2 - \beta^2 \right] + \arctan \left\{ \frac{\alpha \omega / T}{[\beta^2 - (\omega / T)^2]} \right\}$$

и обосновать линейность щели  $\Delta = \beta T$  и затухания  $\gamma = \alpha T$  по температуре.

Экспериментальные данные для не спин-волнового поведения (nonSW) магнитной восприимчивости  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  купратов в сверхпроводящем состоянии (scs) были воспроизведены на основе сферически-симметричного самосогласованного подхода для фрустрированной модели Гейзенберга с учетом резонансного с scs вида поляризационного оператора [63]:

$$\chi''_{scs}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\Gamma F_{\mathbf{q}}}{Z^2 + \Gamma^2},$$

$$\Gamma = \gamma \omega + M''_{scs}(\mathbf{q}, \omega) = \gamma \omega + \frac{\lambda \omega \Phi_{\mathbf{q}}}{(\omega^2 - \varepsilon^2)^2 + \lambda^2 \omega^2},$$

$$Z = \omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2 - M'_{scs}(\mathbf{q}, \omega);$$

$$M'_{scs}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\Phi_{\mathbf{q}}(\omega^2 - \varepsilon^2)}{(\omega^2 - \varepsilon^2)^2 + \lambda^2 \omega^2}.$$

Это позволило объяснить:

а) возникновение нижней ветви спиновых возбуждений (несоизмеримых пиков), которая отщепляется от резонансного Q-пика (энергия резонанса 40 мэВ близка к наблюдаемому значению);

б) сильное уменьшение спектрального веса в окрестности точки ( $\tilde{q}_{x, \text{nonSW}} \approx 0,065 \text{ г.л.и.}$ ,  $\omega_0 \approx \varepsilon \approx 60-80 \text{ мэВ}$ ).

Эта окрестность отвечает экспериментально наблюдаемой, так называемой "темной области" (dark region), находящейся вблизи точки ( $\tilde{q}_x = \tilde{q}_y \approx 0,1$  г.л.у.,  $\omega_0 \approx 50$  мэВ). Здесь сокращение г.л.у. (reduced lattice unit) означает, что векторы  $\mathbf{q}$  определены по отношению к приведенной решетке:

в) следы так называемой "молчашей зоны" (silent band) лежащей в узкой области по  $\tilde{q}_x$  вблизи  $\tilde{q}_{x,\text{nonSW}}$ : если по положению максимумов  $\chi''_{\text{scs}}(\mathbf{q}, \omega)$  по  $\omega$  (при фиксированных  $\mathbf{q}$ ) ввести для верхней ветви "эффективный" спектр  $\tilde{\omega}_{\text{scs}}^+(\mathbf{q})$ , то при возрастании  $q$  спектр  $\tilde{\omega}_{\text{scs}}^+(\mathbf{q})$  будет иметь перегиб, а интенсивность максимумов  $\chi''_{\text{scs}}[\mathbf{q}, \tilde{\omega}_{\text{scs}}^+(\mathbf{q})]$  будет иметь минимум.

Была развита теория зарядовых возбуждений в дипированном антиферромагнетике с учетом рассеяния спинового полярона на спиновых флуктуациях [64, 65] в рамках различных сильно коррелированных моделей: модели Эмери, регулярной s-d-модели и модели Хаббарда. Полученные результаты проще всего прояснить в случае регулярной s-d-модели с гамильтонианом вида

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{h} + \hat{J} + \hat{I}, \quad \hat{h} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\gamma}^+ a_{\mathbf{k}\gamma}, \\ \hat{I} &= \frac{1}{2} I(1-p) \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{g}} S_{\mathbf{R}+\mathbf{g}}^z S_{\mathbf{R}}^z + \frac{1}{2} I p \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{d}} S_{\mathbf{R}+\mathbf{d}}^z S_{\mathbf{R}}^z, \\ \hat{J} &= \frac{J}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \gamma_1}^+ S_{\mathbf{q}}^z \hat{\sigma}_{\gamma_1 \gamma_2}^z a_{\mathbf{k} \gamma_2}, \end{aligned}$$

где  $\hat{h}$  описывает затравочные ферми-носители и содержит спектр  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  "голых" дырок;  $\hat{I}$  отвечает антиферромагнитному (АФМ) фruстрированному взаимодействию между спинами  $S = 1/2$ ;  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{d}$  — вектора первых и вторых ближайших соседей,  $I_1 = (1-p)I$  и  $I_2 = pI$  — соответствующие константы АФМ обмена,  $p$  — параметр фрустрации ( $0 \leq p \leq 1$ ).

Слагаемое  $\hat{J}$  описывает взаимодействие носителей с подсистемой локализованных спинов  $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$  ( $\hat{\sigma}^z$  — матрицы Паули, по дважды повторяющимся декартовым  $\alpha$  и спиновым  $\gamma_1, \gamma_2$  индексам везде подразумевается суммирование). При характерных значениях  $J \approx 0,1$  эВ гамильтониан  $\hat{J}$  отвечает сильному взаимодействию голой дырки со спиновой подсистемой.

Минимальным "хорошим" узельным набором служит следующий набор базисных операторов:

$$\varphi_{\mathbf{r}\sigma}^{(1)} = a_{\mathbf{r}\sigma}, \quad \varphi_{\mathbf{r}\sigma}^{(2)} = \left(\frac{3}{4}\right)^{-1/2} S_{\mathbf{r}}^z \hat{\sigma}_{\sigma\sigma_1}^z a_{\mathbf{r}\sigma_1},$$

$$\langle [\varphi_{\mathbf{r}\sigma}^{(j)}; \varphi_{\mathbf{r}\sigma}^{(j)+}]_+ \rangle = \delta_{i,j},$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho}^0 \hat{A}\}, \quad \hat{\rho}^0 = Z_0^{-1} \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{T}\right).$$

Операторы  $\varphi_{\mathbf{r}\sigma}^{(1)}, \varphi_{\mathbf{r}\sigma}^{(2)}$  дают полный набор однодырочных локальных спин-поляронных операторов. При этом  $\varphi_{\mathbf{r}\sigma}^{(2)}$  является аналогом одноузельного синглетного состояния, а  $\varphi_{\mathbf{r}\sigma}^{(1)}$  — аналогом триплетного. Уже в базисе локальных операторов затравочная зона  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  расщепляется на две зоны, причем спектральный вес голой дырки в нижней зоне значительно отличается от единицы. Дальнейший учет затухания спинового полярона в нижней зоне позволяет описать возникновение псевдошели вблизи границы магнитной зоны Бриллюэна.

Теория описывает также известную кинковую (kink) структуру спектральной плотности и закрытие псевдошели при увеличении дипирования.

Для описания аномальной кинетики (электросопротивления  $\rho(T)$  и коэффициента Холла  $R(T)$ ) получено кинетическое уравнение, основанное на поляронном подходе, и развит многомоментный метод решения, позволяющий учесть сильнейшую анизотропию рассеяния дырок на спиновых флуктуациях [66]. Рассмотрение в рамках одного подхода адекватно описывает и диэлектрический режим, и режим малого дипирования, и случай дипирования, близкого к оптимальному. Показано [67], что в столкновительный член

$$\begin{aligned} P_{ll_1}^{s,s_1} &= J^2 \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} [F_l^s(\mathbf{k}) - F_{l_1}^s(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \times \\ &\times [F_{l_1}^{s_1}(\mathbf{k}) - F_{l_1}^{s_1}(\mathbf{k} + \mathbf{q})] Z_{\mathbf{k}}^{(s)} Z_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(s_1)} \times \\ &\times n_F(E_{\mathbf{k}}^{(s)}) \left[ 1 - n_F(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(s_1)}) n_B(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(s)} - E_{\mathbf{k}}^{(s_1)}) \right] \times \\ &\times \chi''(\mathbf{q}, E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(s_1)} - E_{\mathbf{k}}^{(s)}) \end{aligned}$$

должны входить характеристики (энергии  $E_{\mathbf{k}}^{(s)}$ , вычеты  $Z_{\mathbf{k}}^{(s)}$ ) именно полярных зон. Это приводит к адекватному описанию аномальной температурной зависимости сопротивления и эффекта Холла в купратах.

Осуществленное более 10 лет назад экспериментальное наблюдение явления конденсации Бозе–Эйнштейна в разреженных парах металлов открыло новые возможности для исследования макроскопических квантовых явлений в вырожденных системах. Как правило, эти системы состоят из нескольких десятков тысяч атомов, собирающихся в ограниченное облако вблизи минимума внешнего потенциала. Характерной их чертой является разреженность и пространственная неоднородность. На первом этапе атомы охлаждаются с помощью лазерного охлаждения. Затем атомы частично испаряются из ловушки. Поскольку атомы с большей энергией испаряются более энергично, испарение приводит к охлаждению газа. В результате удается получить температуру порядка сотен нК и наблюдать бозе-конденсацию.

Современное теоретическое описание разреженного бозе-газа в ловушках базируется на знаменитой работе Н.Н. Боголюбова 1947 г., в которой было показано, что слабое отталкивание качественно меняет спектр возбуждений системы. Главным пунктом приближения Боголюбова явилось выделение из вторично-квантованного  $\psi$ -оператора аннигиляции бозонов его классической части, описывающей конденсат. Используемое для описания поведения бозе-конденсата в ловушках уравнение Гросса–Питаевского получается с помощью обобщения теории Боголюбова на пространственно-неоднородный случай. Это уравнение, имеющее вид нелинейного уравнения Шредингера, является классическим по своей сущности, хотя и содержит в явном виде квантовую постоянную.

Целый ряд новых интересных эффектов в поведении бозе-конденсатов в ловушках проявляется в экспериментах со смесями ультрахолодных газов. В работах В.Н. Рыжова и Е.Е. Тареевой с соавторами [68–77] были рассмотрены некоторые задачи, связанные с поведением таких смесей, а именно, разделение фаз и

вихревые состояния в бинарных смесях конденсатов для случаев совмещенных и сдвинутых центров ловушек, а также устойчивость бозе-системы в бозе-ферми-смеси с притяжением между бозонами и фермionами. Полученные результаты хорошо описывают экспериментальные данные по смеси конденсатов, состоящих из атомов рубидия в двух спиновых состояниях, и смеси бозонных атомов рубидия и ферми-атомов калия.

Во-первых, был рассмотрен двухкомпонентный бозе-конденсат с совмещенными ловушками, компоненты которого соответствуют двум внутренним состояниям спина атомов рубидия [69, 70]. Показано, что взаимодействие между конденсатами приводит к разделению фаз — образованию оболочек. Рассчитаны критические угловые скорости вращения конденсата, необходимые для порождения устойчивых вихревых состояний. Исследована зависимость картины от концентраций частиц в конденсатах. Далее была рассмотрена та же задача, но при исходно сдвинутых центрах ловушек [71, 72]. Показано, что результирующий сдвиг центров масс конденсатов оказывается существенно больше за счет взаимодействия конденсатов, что соответствует экспериментальным результатам. Исследована устойчивость вихрей внешнего и внутреннего конденсатов в зависимости от смещения минимумов потенциалов ловушек по оси вращения.

Интерес к поведению смеси бозонов и фермionов в первую очередь диктуется возможностью получения вырожденных ферми-систем и обнаружения в них сверхпроводимости. Однако поведение смеси бозонов и фермionов представляет и самостоятельный интерес. Например, в силу принципа Паули взаимодействие спин-поляризованных фермionов в s-волновом приближении отсутствует, поэтому эффективное охлаждение ферми-систем за счет испарения возможно или при наличии опосредованного взаимодействия с фермionной подсистемой в другом спиновом состоянии, или за счет взаимодействия с бозонной подсистемой в ферми-бозе-смеси.

В работах В.Н. Рыжова и Е.Е. Тареевой было получен эффективный гамильтониан, описывающий поведение бозе-компоненты в смеси фермionов и бозонов, и проанализирована устойчивость системы для случая притяжения между бозонами и фермionами [73–77]. Используя тот факт, что в силу отсутствия взаимодействия между фермionами в s-волновом приближении действие квадратично по фермionным операторам, можно формально точно провести интегрирование по ферми-полям, получив эффективное действие, зависящее от числа фермionов и температуры, в которое входят только бозонные поля. В квазиклассическом приближении Томаса–Ферми был получен явный вид эффективного действия, которое может быть разложено в ряд по бозонному полю. Показано, что взаимодействие с фермionами уменьшает эффективное взаимодействие между бозонами, соответствующее четвертому порядку разложения. В случае притяжения между бозонами и фермionами поведение системы определяется отрицательным членом шестого порядка по бозонному полю. В этом случае, по аналогии с системой бозонов с притяжением, для оценки энергии системы можно использовать вариационный принцип с гауссовой волновой функцией бозонов. Поведение системы определяется конкуренцией между положительной кинетической эн-

гией нулевых колебаний, обусловленной существованием ловушки, положительной энергией межбозонного отталкивания и отрицательной энергией за счет члена шестого порядка по бозонному полу. Последний член растет по абсолютной величине с ростом числа фермionов и приводит к увеличению плотности бозонов в центре ловушки. При некотором критическом значении числа бозонов суммы положительной кинетической энергии и энергии межбозонного отталкивания недостаточно, чтобы стабилизировать систему, что в конечном итоге приводит к коллапсу бозонной компоненты. Критическое число бозонов зависит от числа фермionов и температуры. Результаты вычислений применены для описания системы, состоящей из атомов  $^{40}\text{K}$  (фермionы) и  $^{87}\text{Rb}$  (бозоны), при этом получено хорошее согласие с экспериментом. Кроме того, была исследована структура и устойчивость вихревых состояний в этой системе в рамках вариационного подхода и приближения Томаса–Ферми. Показано, что при наличии вихря коллапс системы происходит при более высоких значениях числа бозонов. Рассмотрена зависимость критических скоростей образования вихрей от числа бозонов и фермionов. С помощью численного решения обобщенного уравнения Гросса–Питаевского, соответствующего эффективному гамильтониану, показано, что приближение Томаса–Ферми позволяет описать поведение и коллапс системы с очень высокой точностью.

Кроме того, на основе эффективного гамильтониана для бозонной подсистемы в смеси вырожденных бозе- и ферми-газов в гармонической ловушке найдено смещение критической температуры бозе-газа в зависимости от числа бозонов и фермionов. Показано, что наличие ферми-компоненты приводит к качественно новому характеру закона смещения по сравнению с результатом для одиночного взаимодействующего бозе-газа в ловушке: зависимость критической температуры бозе-конденсации  $T_C$  от числа бозонов  $N_B$  будет иметь другую кривизну при наличии ферми-компоненты [78].

В целом можно заключить, что за 50 лет существования Теоретического отдела ИФВД РАН в отделе проводились исследования по широкому спектру наиболее интересных направлений в физике конденсированного состояния вещества, при этом были получены результаты, соответствующие мировому уровню, а в ряде случаев и определяющие этот уровень. Сотрудники Отдела активно занимаются преподавательской деятельностью, что позволило подготовить целый ряд способных молодых исследователей, защитивших кандидатские и докторские диссертации и в настоящее время работающих в Отделе. Все это позволяет с достаточным оптимизмом смотреть в будущее Теоретического отдела ИФВД РАН.

Авторы благодарны за поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты 07-02-00280 и 08-02-00781) и программам Президиума РАН.

## Список литературы

- Алексеев Е С, Архипов Р Г *ФТТ* **4** 1077 (1962) [Alekseev E S, Arkhipov R G *Sov. Phys. Solid State* **4** 795 (1962)]; Архипов Р Г *ЖЭТФ* **49** 1601 (1965) [Arkhipov R G *Sov. Phys. JETP* **22** 1095 (1966)]; Архипов Р Г, Алексеев Е С, Kochkin A P *ФТТ* **10** 2202 (1968) [Arkhipov R G, Alekseev E S, Kochkin A P *Sov. Phys. Solid State* **10** 1725 (1969)]

2. Максимов Е Г, Магнитская М В, Фортов В Е *УФН* **175** 793 (2005) [Maksimov E G, Magnitskaya M V, Fortov V E *Phys. Usp.* **48** 761 (2005)]
3. Degtyareva O et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 155505 (2007)
4. Magnitskaya M et al. *Phys. Rev. B* **49** 1113 (1994); Цвященко А В и др. *Письма в ЖЭТФ* **68** 864 (1998) [Tsvyashchenko A V et al. *JETP Lett.* **68** 908 (1998)]
5. Kulikov N I. *J. Phys. F: Met. Phys.* **15** 1139 (1985); Kulikov N I et al. *Phys. Rev. B* **36** 929 (1987)
6. Kulikov N I, Tugushev V V *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** L809 (1981); Куликов Н И, Тугушев В В *УФН* **144** 643 (1984) [Kulikov N I, Tugushev V V *Sov. Phys. Usp.* **27** 954 (1984)]
7. Tatarchenko A F, Kulikov N I *Phys. Rev. B* **50** 8266 (1994); Kulikov N I et al. *Phys. Rev. B* **59** 6824 (1999); *Phys. Rev. B* **66** 014206 (2002)
8. Alekseev E S, Arkhipov R G, Popova S V *Phys. Status Solidi B* **110** K151 (1982); Alekseev E S, Tatarchenko A F *Solid State Commun.* **73** 569 (1990)
9. Куликов Н И *ФТТ* **20** 2027 (1978) [Kulikov N I *Sov. Phys. Solid State* **20** 1170 (1978)]; Kulikov N I *J. Less-Common Met.* **107** 111 (1985); Magnitskaya M V, Kulikov N I *Solid State Commun.* **77** 657 (1991)
10. Maksimov E G et al. *ЖЭТФ* **132** 731 (2007); [*JETP* **105** 642 (2007)]; Максимов Е Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **87** 507 (2008) [Maksimov E G et al. *JETP Lett.* **87** 437 (2008)]
11. Tareyeva E E, Trapezina T I *Phys. Lett. A* **37** 83 (1971)
12. Tareeva E E *ТМФ* **21** 343 (1974) [Tareeva E E *Theor. Math. Phys.* **21** 1189 (1974)]; Tareyeva E E *Phys. Lett. A* **49** 309 (1974)
13. Tareyeva E E, Trapezina T I *Phys. Lett. A* **51** 114 (1975); Тареева Е Е, Трапезина Т И *ДАН СССР* **223** 823 (1975) [Tareeva E E, Trapezina T I *Sov. Phys. Dokl.* **20** 548 (1976)]; Тареева Е Е, Трапезина Т И *ТМФ* **26** 269 (1976) [Tareeva E E, Trapezina T I *Theor. Math. Phys.* **26** 180 (1976)]; Тареева Е Е, Щелкачёва Т И *ТМФ* **31** 359 (1977) [Tareeva E E, Schelkacheva T I *Theor. Math. Phys.* **31** 510 (1977)]
14. Тареева Е Е, Щелкачёва Т И *ТМФ* **121** 479 (1999) [Tareeva E E, Schelkacheva T I *Theor. Math. Phys.* **121** 1666 (1999)]; Schelkacheva T I, Tareyeva E E *Phys. Rev. B* **61** 3143 (2000)
15. Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Lett. A* **75** 88 (1979)
16. Рыжов В Н, Тареева Е Е *ТМФ* **48** 416 (1981) [Ryzhov V N, Tareeva E E *Theor. Math. Phys.* **48** 835 (1981)]
17. Ryzhov V N, Tareyeva E E *Physica A* **109** 357 (1981)
18. Рыжов В Н, Тареева Е Е, Щелкачёва Т И *ФНТ* **12** 530 (1986)
19. Shchelkacheva T I *Phys. Lett. A* **239** 397 (1998)
20. Рыжов В Н *ТМФ* **88** 449 (1991) [Ryzhov V N *Theor. Math. Phys.* **88** 990 (1991)]
21. Рыжов В Н *ЖЭТФ* **100** 1627 (1991) [Ryzhov V N *Sov. Phys. JETP* **73** 899 (1991)]
22. Рыжов В Н, Тареева Е Е *ТМФ* **73** 463 (1987) [Ryzhov V N, Tareeva E E *Theor. Math. Phys.* **73** 1344 (1987)]
23. Ryzhov V N, Tareyeva E E *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 819 (1988)
24. Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Lett. A* **158** 321 (1991)
25. Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Rev. B* **51** 8789 (1995)
26. Рыжов В Н, Тареева Е Е *ЖЭТФ* **108** 2044 (1995) [Ryzhov V N, Tareeva E E *JETP* **81** 1115 (1995)]
27. Ryzhov V N, Tareyeva E E *Physica A* **314** 396 (2002)
28. Рыжов В Н *ТМФ* **80** 107 (1989) [Ryzhov V N *Theor. Math. Phys.* **80** 745 (1989)]
29. Ryzhov V N *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 5855 (1990)
30. Ryzhov V N, Tareyeva E E *Physica C* **205** 55 (1993)
31. Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Rev. B* **48** 12907 (1993)
32. Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Rev. B* **49** 6162 (1994)
33. Irz D Yu, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Lett. A* **207** 374 (1995)
34. Irz D Yu, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Rev. B* **54** 3051 (1996)
35. Ирз Д Ю, Рыжов В Н, Тареева Е Е *ТМФ* **104** 337 (1995) [Irz D Yu, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Theor. Math. Phys.* **104** 1035 (1995)]
36. Ирз Д Ю, Рыжов В Н, Тареева Е Е *ТМФ* **107** 100 (1996) [Irz D Yu, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Theor. Math. Phys.* **107** 499 (1996)]
37. Lutchinskaya E A, Ryzhov V N, Tareyeva E E *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** L665 (1984)
38. Schelkacheva T I *Письма в ЖЭТФ* **76** 434 (2004) [*JETP* **76** 374 (2004)]
39. Schelkacheva T I, Tareyeva E E, Chtchelkatchev N M *Phys. Rev. B* **76** 195408 (2007)
40. Chtchelkatchev N M, Ryzhov V N, Schelkacheva T I, Tareyeva E E *Phys. Lett. A* **329** 244 (2004)
41. Рыжов В Н, Тареева Е Е, Щелкачёва Т И, Щелкачёв Н М *ТМФ* **141** 131 (2004) [Ryzhov V N, Tareyeva E E, Schelkacheva T I, Chtchelkatchev N M *Theor. Math. Phys.* **141** 1443 (2004)]
42. Lutchinskaya E A, Tareyeva E E *Europhys. Lett.* **17** 109 (1992)
43. Lutchinskaya E A, Tareyeva E E *Phys. Rev. B* **52** 366 (1995)
44. Gribova N V, Ryzhov V N, Schelkacheva T I, Tareyeva E E *Phys. Lett. A* **315** 467 (2003)
45. Gribova N V, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Rev. E* **68** 067103 (2003)
46. Ryzhov V N, Stishov S M *ЖЭТФ* **122** 820 (2002) [*JETP* **95** 710 (2002)]
47. Ryzhov V N, Stishov S M *Phys. Rev. E* **67** 010201 (2003)
48. Fomin Yu D, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Rev. E* **74** 041201 (2006)
49. Barabanov A F, Kikoin K A, Maksimov L A *Solid State Commun.* **15** 977 (1974)
50. Барабанов А Ф, Кикоин К А, Максимов Л А *ЖЭТФ* **69** 688 (1975) [Barabanov A F, Kikoin K A, Maksimov L A *JETP* **42** 348 (1975)]
51. Барабанов А Ф, Цвелик А М *ФТТ* **21** 3214 (1979) [Barabanov A F, Tsvetlik A M *Sov. Phys. Solid State* **21** 1855 (1979)]
52. Барабанов А Ф, Алексеев Е С *ФТТ* **18** 1686 (1976) [Barabanov A F, Alekseev E S *Sov. Phys. Solid State* **18** 979 (1976)]
53. Barabanov A F, Maksimov L A, Mikheyenkov A V *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 10143 (1989)
54. Barabanov A F, Mikheyenkov A V Z. *Phys. B* **93** 349 (1994)
55. Barabanov A F, Maksimov L A, Mikheyenkov A V "Spin polaron in the cuprate superconductors: interpretation of the APRES results", in *Spectroscopy of High-T<sub>c</sub> Superconductors: A Theoretical View* (Ed. N M Plakida) (London: Taylor & Francis, 2003) p. 1
56. Барабанов А Ф, Максимов Л А, Уймин Г В *ЖЭТФ* **96** 655 (1989) [Barabanov A F, Maksimov L A, Uimin G V *Sov. Phys. JETP* **69** 371 (1989)]
57. Уймин Г В, Максимов Л А, Барабанов А Ф *Письма в ЖЭТФ* **48** 281 (1988) [Uimin G V, Maksimov L A, Barabanov A F *JETP Lett.* **48** 312 (1988)]
58. Barabanov A F, Starykh O A *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** 704 (1992)
59. Barabanov A F, Beresovsky V M *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 3974 (1994)
60. Barabanov A F, Beresovsky V M, Žasinas E *Phys. Rev. B* **52** 10177 (1995)
61. Barabanov A F, Maksimov L A *Phys. Lett. A* **207** 390 (1995)
62. Михеенков А В, Барабанов А Ф *ЖЭТФ* **132** 392 (2007) [Mikheenkov A V, Barabanov A F *JETP* **105** 347 (2007)]
63. Барабанов А Ф, Максимов Л А *Письма в ЖЭТФ* **87** 433 (2008) [Barabanov A F, Maksimov L A *JETP Lett.* **87** 371 (2008)]
64. Barabanov A F, Kuzian R O, Maksimov L A *Phys. Rev. B* **55** 4015 (1997)
65. Fiorentino V, Mancini F, Žasinas E, Barabanov A F *Phys. Rev. B* **64** 214515 (2001)
66. Barabanov A F, Kovalev A A, Urazaev O V, Belemouk A M *Phys. Lett. A* **265** 221 (2000)
67. Белемук А М, Барабанов А Ф, Максимов Л А *Письма в ЖЭТФ* **86** 374 (2007) [Belemuk A M, Barabanov A F, Maksimov L A *JETP Lett.* **86** 321 (2007)]
68. Рыжов В Н, Тареева Е Е *ТМФ* **154** 149 (2008) [Ryzhov V N, Tareyeva E E *Theor. Math. Phys.* **154** 123 (2008)]
69. Chui S T, Ryzhov V N, Tareyeva E E *ЖЭТФ* **118** 1366 (2000) [*JETP* **91** 1183 (2000)]
70. Chui S T, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Rev. A* **63** 023605 (2001)
71. Chui S T, Ryzhov V N, Tareyeva E E *J. Phys.: Condens. Matter* **14** L77 (2002)
72. Chui S T, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Письма в ЖЭТФ* **75** 279 (2002) [*JETP Lett.* **75** 233 (2002)]
73. Chui S T, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Письма в ЖЭТФ* **80** 305 (2004) [*JETP Lett.* **80** 274 (2004)]
74. Chui S T, Ryzhov V N *Phys. Rev. A* **69** 043607 (2004)
75. Chui S-T, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Part. Nuclei.* **36** (Suppl. 1) 107 (2005)
76. Belemuk A M, Chtchelkatchev N M, Ryzhov V N, Chui S-T *Phys. Rev. A* **73** 053608 (2006)
77. Belemuk A M, Ryzhov V N, Chui S-T *Phys. Rev. A* **76** 013609 (2007)
78. Belemuk A M, Ryzhov V N *Письма в ЖЭТФ* **87** 438 (2008) [Belemuk A M, Ryzhov V N *JETP Lett.* **87** 376 (2008)]