и сверхпроводящим металлами электрон превращается в дырку. Исследуя магнитосопротивление фотоэлектронов в германии, охлажденных до гелиевой температуры, удалось выделить и исследовать процессы неупругого рассеяния этих электронов на атомах примеси.

Второе направление исследований в низкотемпературной кинетике электрон-дырочной плазмы — это изучение новых явлений в электродинамике. К сожалению, здесь краткое перечисление гораздо менее информативно, потому что за каждым названием: магнитострикционное возбуждение звука за счет осцилляций диамагнитной восприимчивости металла, особенности распространения геликонов при большой амплитуде этих осцилляций, возбуждение термомагнитных и гальваномагнитных волн — скрывается целый спектр новых явлений, требующих объяснений по существу. Стоит указать, однако, на ясно наметившуюся тенденцию. Центр тяжести этих исследований постепенно смещается в область изучения нелинейной электродинамики. В металлах нелинейности обусловливаются влиянием магнитного поля токов на электронные траектории, а следовательно, и на проводимость. Несмотря на относительную молодость этого направления, оно уже может похвастаться целым рядом открытий и достижений. Это, например, токовые состояния — макроскопический электромагнитный момент, возникающий при облучении металла электромагнитной волной большой амплитуды за счет эффектов выпрямления в скин-слое. Эти токовые состояния во многом напоминают ферромагнетизм: металл обладает гистерезисом, разбивается на домены. К нелинейным эффектам относится самовоздействие геликонной волны, когда магнитное поле волны, складываясь с внешним полем, меняет закон дисперсии геликонов. Следует упомянуть также возникновение солитоноподобного распределения токов в скин-слое при большой амплитуде переменного поля, когда скин-ток концентрируется вблизи плоскости, на которой равно нулю переменное магнитное поле, и движется вглубь вместе с этой плоскостью; нелинейный циклотронный резонанс, обусловленный влиянием магнитного поля волны на время прохождения скин-слоя электроном, движущимся по циклотронной орбите: нелинейные резонансы на скачущих траекториях, которые возникают благодаря фокусировке электронов, покидающих поверхность металла, экспоненциально затухающим магнитным СВЧ полем в скин-слое.

539.893(048)

Е. Г. Понятовский. Фазы высокого давления в конденсированных системах и системах металл — газ.

В программных статьях [1] «Какие проблемы физики и астрофизики представляются сейчас особенно важными и интересными» к десятку таких проблем В. Л. Гинзбург причислил проблему фазовых переходов и критических явлений и проблему создания новых веществ с необычными свойствами. Постоянно действующим стимулятором развития исследований по этим интереснейшим направлениям современной физики твердого тела являются экспериментальные результаты, получаемые при высоких давлениях. Настоящий доклад посвящен изложению некоторых результатов исследований изоморфных переходов в твердых телах и фаз высокого давления в системах металл —водород, проводимых в Лаборатории физики высоких давлений ИФТТ АН СССР.

В 1958 г. [2] на основании экспериментального изучения влияния давления на изоморфное превращение в церии был сделан вывод, что кривая этого превращения должна оканчиваться в критической точке типа жидкость—пар. Следует отметить, что предположение о возможности существования критических точек такого типа на линиях фазовых превращений в твердых телах противоречило общепринятым в то время представлениям [3]. Последующие эксперименты, однако, подтвердили вывод работы [2]; в дальнейшем они получили и теоретическое обоснование.

Изучение изоморфных превращений в твердых телах составило одно из основных направлений деятельности лаборатории с момента ее организации. Был обнаружен целый класс веществ, в которых изоморфный переход заканчивается в критической точке. Особенно интересными оказались фазовые диаграммы соединения SmS и сплавов на его основе, где наблюдалось даже такое уникальное явление [4], как наличие критических точек на обоих (высоко- и низкотемпературном) концах линии изоморфного превращения (рис. 1). Эксперименты по влиянию легирования SmS другими РЗЭ указывают на возможность вывода критической точки на атмосферное давление и комнатную температуру, что открывает новые заманчивые возможности прямых экспериментальных исследований критических аномалий в твердом теле и их практического использования.

Одновременно с экспериментальными исследованиями велась и разработка термодинамических моделей для изоморфных переходов в изученных веществах. Развитый в лаборатории феноменологический подход, основанный на представлении данных веществ в виде псевдорастворов ионов в различных валентных состояниях, позволил количественно правильно описать имеющиеся данные о их фазовых диаграммах и зависимостях объемных свойств от давления и температуры, а также предсказать ряд особенностей поведения этих свойств в окрестностях критических точек. Разработанные

модели содержат минимальное число подгоночных параметров. Так, свойства церия хорошо описывает модель псевдобинарных растворов, в которой используются лишь экспериментальные данные об удельных объемах обеих изоморфных фаз при атмосферном давлении и координат критической точки [5]. В последнее время для описания SmS и его сплавов развита модель псевдотройных растворов. В этой модели наряду с ионами с целочисленными валентностями как равноправные составляющие рассматриваются ионы с промежуточной валентностью. Модель хорошо описывает как особенности довольно сложных фазовых диаграмм (рис. 2), так и физические свойства твердых растворов SmS—GdS.

Привлечение представлений о псевдорастворах с эффективными концентрациями в качестве внутренних параметров позволяет с единой точки зрения описывать совершенно различные по своей природе превращения. Например, в рамках того же формализма удалось описать характеристики индуцированного УФ-излучения изоструктурного перехода в кристаллах со структурой диантрацена, который тоже кончается в критической точке [6].

Другим перспективным направлением работы лаборатории в последние годы стало изучение фаз высокого давления в системах металл—водород. В середине семидесятых

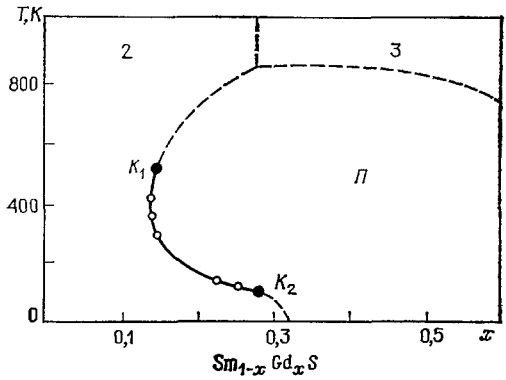

Рис. 1. T — x-диаграмма системы $Sm_{1-x}Gd_xS$ в области изоструктурных изоконцентрационных переходов

2, *3* и *П* — области с преобладанием ионов Sm^{2+}, Sm^{3+} и Smп (Smп — ионы с промежуточной валентностью). K_1, K_2 — критические точки. Сплошная линия — переходы I рода, штриховая — закритические аномалии.

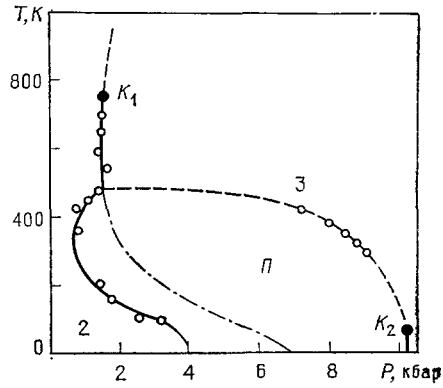

Рис. 2. T — P-диаграмма сплава $Sm_{0,87}Gd_{0,13}S$.

Обозначения, как на рис. 1.

годов в лаборатории был разработан метод сжатия водорода до давлений в десятки килобар в объемах, позволяющих проводить гидрирование относительно массивных образцов, в том числе и металлов, ранее считавшихся «негидридообразующими» [7]. Сжимая водород до 20 кбар, удалось получить гидриды $MnH_{0,96}$, $NiH_{1,25}$, $TcH_{0,8}$(указан максимальный состав), до 65 кбар — гидриды $FeH_{0,8}$, $CoH_{0,5}$, MoH, $RhH_{0,65}$. Год назад были достигнуты давления водорода до 90 кбар, что позволило насытить рений до состава $ReH_{0,22}$ и увеличить растворимость водорода в кобальте до $CoH_{1,0}$. Получены также тригидрид скандия и гидрид золота — первый гидрид благородного металла.

Что касается физических свойств, то к числу наиболее интересных следует отнести результаты, полученные при исследовании магнитных свойств твердых растворов водорода в 3d-металлах и их сплавах (в Ni, Co, Fe, Mn, сплавах Ni — Cu, Ni — Co, Ni — Fe, Ni — Mn, Ni — Cr, Fe — Mn, Fe — Ni — Mn; выбор сплавов производился таким образом, чтобы были представлены по возможности все известные типы зонных магнетиков) [8]. Анализ совокупности накопленных данных привел к выводу, что основное влияние на магнитные свойства переходных металлов VI—VIII групп при гидрировании оказывает увеличение степени заполнения электронами их d-зоны, причем водород поставляет в d-зону металла-растворителя дробное число электронов $\eta < 1$ эл/протон. Таким образом, в результате исследования магнитных свойств удалось установить физический статус водорода (и, в частности, его зарядовое состояние) в переходных металлах VII, VIII групп. Для описания концентрационных зависимостей магнитных свойств растворов Me–H предложена модель жесткой d-зоны, позволяющая непротиворечиво объяснить все имеющиеся экспериментальные данные и предсказать поведение этих свойств в еще неизученных случаях. Следует отметить, что представление о водороде как доноре дробного числа электронов в d-зону металла-растворителя согласуется

с результатами расчетов зонных структур гидридов никеля и палладия, выполненных другими авторами.

К интересным результатам привело также и изучение растворов водорода в сплавах палладия. Первоначально интерес к их исследованию был вызван появившимися в печати сообщениями о необычном поведении температуры T_k сверхпроводящего перехода у таких растворов, полученных имплантацией водорода. Значительное число работ было посвящено обсуждению наблюдавшихся явлений и анализу их возможных причин (см. [9]). Проведенное нами изучение растворов Pd — Cu — H, Pd — Ag — H, Pd — Au — H, Pd — Ni —H и Pd — Pt — H, синтезированных при высоких давлениях водорода, показало, что в случае массивных гомогенных образцов аномального поведения сверхпроводящих свойств, отмечавшегося ранее, не наблюдается. Таким образом, необычное поведение T_k растворов Pd — Me — H, полученных имплантацией, не являлось свойством равновесных растворов, а было обусловлено особенностями метастабильных состояний тонких и насыщенных дефектами водородосодержащих слоев металла, образующихся в процессе имплантации.

Дальнейшие исследования показали, тем не менее, что и растворы Pd — Me — H, образующиеся при высоком давлении водорода, обладают аномальными свойствами, но в другом отношении: при относительно невысоких температурах ($\geqslant$ 250 °C) в них были обнаружены новые фазовые превращения, сопровождающиеся диффузионным перераспределением атомов металлической матрицы. Так, например, в гидридах сплавов $Pd_{60}Cu_{40}$ и $Pd_{50}Ag_{50}$ происходит атомное упорядочение подрешетки металла. Гидриды сплавов Pd — Ni и Pd — Pt распадаются на обедненные и обогащенные палладием фазы. Обнаруженные явления указывают на чрезвычайно сильное влияние водорода на межатомное взаимодействие и диффузионную подвижность металлических компонентов в гидрируемых сплавах. Новые фазовые состояния сплавов могут быть сохранены в метастабильном состоянии при нормальных условиях после удаления водорода.

Интересные результаты были получены и для гидридов металлов I и III групп. Изучение фазовых диаграмм твердых растворов водорода на базе г.ц.к. подрешетки легких РЗЭ показало, что в интервале концентраций MeH_2 — MeH_3 протекает целый ряд превращений. В системе Nd — H было обнаружено существование фазовых переходов во всей области гомогенности г.ц.к. растворов. Изучение гидридов и дейтеридов церия, в которых наблюдались аналогичные явления, позволило установить связь обнаруженных переходов с упорядочением водорода в подрешетке октаэдрических междоузлий.

Анализ кристаллохимических соотношений дал возможность предсказать существование структурных переходов типа NaCl → CsCl для гидридов K, Pb и Cs[10]. У KH такой переход был обнаружен при давлении около 45 кбар. Для CsH давление перехода оказалось равным всего 7 кбар, а объемный эффект при переходе $\approx$ 8,6%, что близко к расчетному значению. Изучение закаленной фазы высокого давления CsH при атмосферном давлении подтвердило, что она действительно имеет структуру типа CsCl [11].

Дальнейшее развитие этих исследований мы связываем с освоением техники эксперимента в мегабарном диапазоне статических давлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург В. Л.— УФН, 1971, т. 103, с. 87; 1981, т. 134, с. 469.
2. Понятовский Е. Г.— ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1021.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.— С. 316.
4. Аптекарь И. Л., Ращупкин В. И., Тонков Е. Ю.— ЖФХО, 1981, т. 26, с. 89.
5. Аптекарь И. Л., Понятовский Е. Г.— ФММ, 1968, т. 25, с. 777, 1049.
6. Аптекарь И. Л., Галашин А. Е.— Письма ЖЭТФ, 1982, т. 36, с. 256.
7. Белаш И. Т., Понятовский Е. Г. Авторское свидетельство № 741105 (СССР).— Бюлл. изобрет., 1980, № 22, с. 223.
8. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т.— УФН, 1982, т. 137, с. 663.
   Антонов В. А., Белаш И. Т., Георгиева И. Я., Дегтярева В. Ф., Тиссен В. Г., Шалимова А. В.— ФТТ, 1982, т. 24, с. 975.
9. Stritzker B., Wühl H. — In: Hydrogen in Metals/Ed. by G. Alefeld, Y. Völkl.—Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978.—P. 243.— (Topics in Appl. Physics, V. 29).
10. Bashkin I. O., Dymova T. N., Ponyatovskii E. G.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1980, v. 100, p. 87.
11. Bashkin I. O., Degtyareva V. F., Dergachev Yu. M., Ponyatovskii E. G.— Ibid., 1982, v. 114, p. 731.