

Научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук

(23 апреля 1997 г.)

23 апреля 1997 г. в Институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук. На сессии были заслушаны доклады.

1. **Симонов В.И.** (Институт кристаллографии РАН, Москва). *Структурные исследования монокристаллов и корреляции структура–свойства.*

2. **Фридман А.М.** (Институт астрономии РАН, Москва). *Гигантские вихри в галактиках.*

3. **Балаев А.Д., Вальков В.В., Гавричков В.А., Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Чернов В.К.** (Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск). *Квантовые осцилляции сопротивления и намагниченности в магнитных полупроводниках и полуметаллах.*

4. **Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Ляпин С.Г., Попова С.В., Волошин Р.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Мельник Н.Н.** (Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Московская обл.; Кларедонская лаборатория, Университет Оксфорда; ВНИИ АЛМАЗ; Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва). *Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении.*

5. **Рагульский В.В.** (Институт проблем механики РАН, Москва). *Экспериментальное исследование оптической изотропии пространства.*

6. **Кравцов А.В., Комберг Б.В., Лукаш В.Н.** (Астрономический центр Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Москва). *Крупномасштабная структура Вселенной и квазары.*

Краткие содержания некоторых докладов публикуются ниже.

PACS numbers: 61.66.Fn, **61.90.+d**

Структурные исследования монокристаллов и корреляции структура – свойства

В.И. Симонов

Дифракция рентгеновских лучей, электронов или нейтронов на кристаллах позволяет получать сведения об атомном, реальном (дефектном) и электронном строении кристаллических материалов. Особенно информативны структурные исследования монокристаллов, которые дают возможность не только фиксировать положение

атомов в кристалле с точностью до тысячных долей ангстрема, но и надежно определять параметры теплового движения атомов с учетом анизотропии и ангармонизма и характер межатомных связей в анализируемом соединении. Центральная проблема структурного анализа состоит в установлении закономерных связей между строением и свойствами кристаллических материалов. Знание таких закономерностей открывает пути целенаправленного поиска и синтеза новых кристаллов и путем изоморфных замещений атомов модификации известных материалов. Последнее ведет к возможности регулирования в определенных пределах физических свойств кристаллов. Успешное решение задачи создания новых кристаллических материалов с представляющими интерес для физики твердого тела и практического материаловедения свойствами зависит от совместной работы специалистов разного профиля. Необходимо объединение усилий тех, кто занимается ростом, исследованиями строения и свойств кристаллических материалов.

Наиболее эффективным методом установления корреляций структура–свойства в кристаллах является изучение на атомном уровне фазовых переходов в твердом теле. Сопоставление структурных изменений в процессе фазового перехода первого рода со свойствами кристалла до и после перехода дает прямой ответ относительно обусловленности физических свойств кристалла теми или иными деталями его строения. До последнего времени считалось, что структурный анализ практически мало что может дать при изучении фазовых переходов второго рода, когда положения атомов в структуре в первом приближении остаются без изменений. Относительно недавно при структурном исследовании перехода в сверхпроводящее состояние монокристалла одного из высокотемпературных сверхпроводников [1] были установлены в окрестностях фазового перехода аномалии в поведении тепловых колебаний атомов в зависимости от температуры. Тепловое движение атомов в кристалле определяется геометрией и характером химических связей данного атома в структуре. Химические связи в свою очередь есть производная от электронной структуры кристалла. Таким образом, исследования поведения теплового движения атомов в окрестностях фазового перехода второго рода позволяют судить об изменении электронного строения кристалла в процессе перехода.

Ниже на примере неорганических соединений разного типа иллюстрируются результаты прецизионных структурных исследований соответствующих монокри-

сталлов и установление корреляций структура–свойства.

Нестехиометрические фазы флюоритового типа

Минерал флюорит CaF_2 всегда содержит в своем составе изоморфную примесь редкоземельных элементов. На основе структурного типа флюорита в настоящее время синтезировано большое число твердых растворов состава $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{R}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$, где $\text{M} \equiv \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и другие двухвалентные катионы, а R — весь ряд редкоземельных элементов от лантана до лютеция плюс иттрий. Интерес к кристаллам таких соединений обусловлен их физическими свойствами: они широко используются в качестве элементов инфракрасной оптики, служат матрицами для создания лазеров, являются суперионными проводниками с высокой проводимостью по ионам фтора, в качестве акустических материалов в зависимости от состава позволяют регулируемым образом менять в них скорость ультразвука. На рисунке 1а представлены зависимости ионной проводимости от состава в двух рядах соединений $\text{Ba}_{0,9}\text{R}_{0,1}\text{F}_{2,1}$ и $\text{Ca}_{0,9}\text{R}_{0,1}\text{F}_{2,1}$, где R — различные редкоземельные элементы. Причина разных зависимостей в этих рядах кристаллов может быть понята только на основе анализа атомного строения соответствующих твердых растворов. Как показали структурные исследования, редкоземельные элементы в таких соединениях не распределяются равномерно, замещая двухвалентные катионы. В структуре твердого раствора всегда образуются кластеры [2]. При этом часть атомов F уходит из своих позиций и в образовавшихся полостях размещаются атомы редкоземельных элементов и атомы F , которые компенсируют ушедшие из основных позиций атомы и избыточную валентность редкоземельных катионов. Как было показано в [3], в зависимости от отношения ионных радиусов катионов M^{2+} и R^{3+} образуются кластеры разного строения. Для соединений на основе BaF_2 с любым редкоземельным

элементом кластеры имеют одинаковое строение. В случае матрицы CaF_2 с первой и второй половинами ряда редкоземельных катионов образуются кластеры двух существенно различающихся типов (рис. 1б). Это является причиной разного рода хода зависимостей проводимости от состава, представленных на рис. 1а. Установив связь ионная проводимость–строение, вы получаете возможность, меняя состав твердых растворов, выращивать кристаллы, проводимость которых может целенаправленно и плавно изменяться от кристалла к кристаллу на 4–5 порядков. Интервалы изменения других физических свойств у таких кристаллов скромнее. Так, монокристаллы BaF_2 и $\text{Ba}_{0,69}\text{La}_{0,31}\text{F}_{2,31}$ характеризуются твердостью по граням $\{111\}$ соответственно 80 и 250 кг мм⁻². Меняя содержание лантана, можно получить кристалл с любым значением твердости в указанном интервале. Аналогично поддаются вариациям температура плавления, показатели преломления для инфракрасного излучения, параметры кубической элементарной ячейки и т.д.

Силлениты

К настоящему времени синтезировано более 50 соединений со структурой типа силленита $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, в которых роль катионов M играют $\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, (\text{Ga}, \text{P}), (\text{Bi}, \text{Zn})$ и т.д. Отсутствие у силленитов по сравнению с флюоритами центра инверсии ведет к тому, что в них снимаются симметричные запреты на физические свойства, характеризующие тензорами нечетных рангов. Интерес к силленитам вызван именно богатым набором их физических свойств. Пьезоэлектрические, электрооптические свойства и фотопроводимость обеспечивают силленитам популярность в пьезотехнике, акусто- и оптоэлектронике. Низкая скорость распространения ультразвука и большая величина пьезомодуля обеспечивают им успешное применение в линиях задержки, резонаторах, усилителях поверхностных волн. Высокая фоточувствительность в сочетании с электрооптическим эффектом позволяют применять силлениты в пространственно-временных модуляторах света и для записи фазовых голограмм. Реально практическое применение нашли пока только силлениты $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Нейтронографические структурные исследования твердых растворов на основе силленитов, когда роль катионов M играют разные изоморфные смеси атомов, позволяют утверждать, что возможности целенаправленной модификации физических свойств силленитов еще фактически не начинали исследоваться и использоваться. Анализ строения монокристаллов силленитов, в которых кристаллографическая позиция M занята $\text{Ti}, (\text{Fe}, \text{P}), (\text{Bi}, \text{Ga}), (\text{Bi}, \text{Fe}), (\text{Bi}, \text{Zn})$ или (Bi, V) [4], показал богатое разнообразие атомных механизмов изоморфных замещений в соответствующих твердых растворах. Если во флюоритах всего два типа кластеров обеспечивают широкую возможность варьирования их свойств, то в силленитах эти возможности много богаче. На рисунке 2а представлена структура стехиометрического силленита, которая реализуется, когда роль катионов M играют атомы Si или Ge . Далее, на рис. 2б–д, показаны фрагменты структур при заселении позиции M катионами $\text{Ti}, (\text{Fe}, \text{P}), (\text{Bi}, \text{Ga}), (\text{Bi}, \text{Fe}), (\text{Bi}, \text{Zn})$ и (Bi, V) . Ранее [5] считалось, что силлениты всегда стехиометричны и строго отвечают формуле $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, а эффективная валентность катиона M даже в случае твердых растворов равна

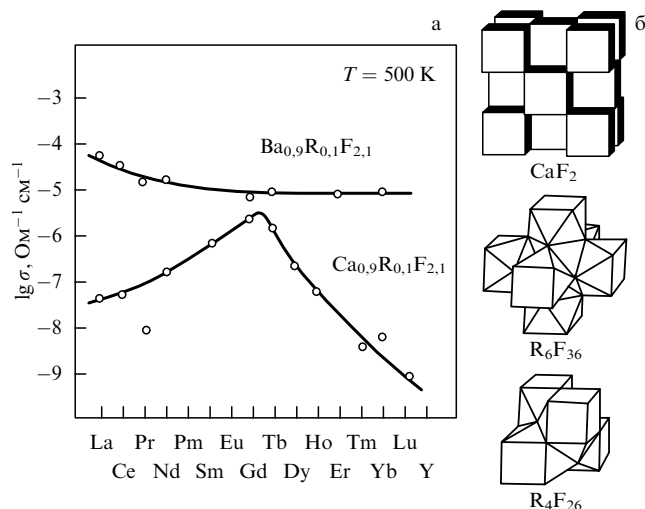


Рис. 1. Зависимость от состава проводимости по ионам F^{1-} в двух рядах твердых растворов $\text{Ba}_{0,9}\text{R}_{0,1}\text{F}_{2,1}$ и $\text{Ca}_{0,9}\text{R}_{0,1}\text{F}_{2,1}$ (а). Строение флюорита CaF_2 (Ca в центрах, F в вершинах заселенных кубов) и кластеров R_6F_{36} , которые образуются во всех твердых растворах на основании BaF_2 и в твердых растворах на основании CaF_2 с элементами второй половины редкоземельного ряда, и кластеров R_4F_{26} , характеризующие твердые растворы на основании CaF_2 с элементами первой половины редкоземельного ряда (б).

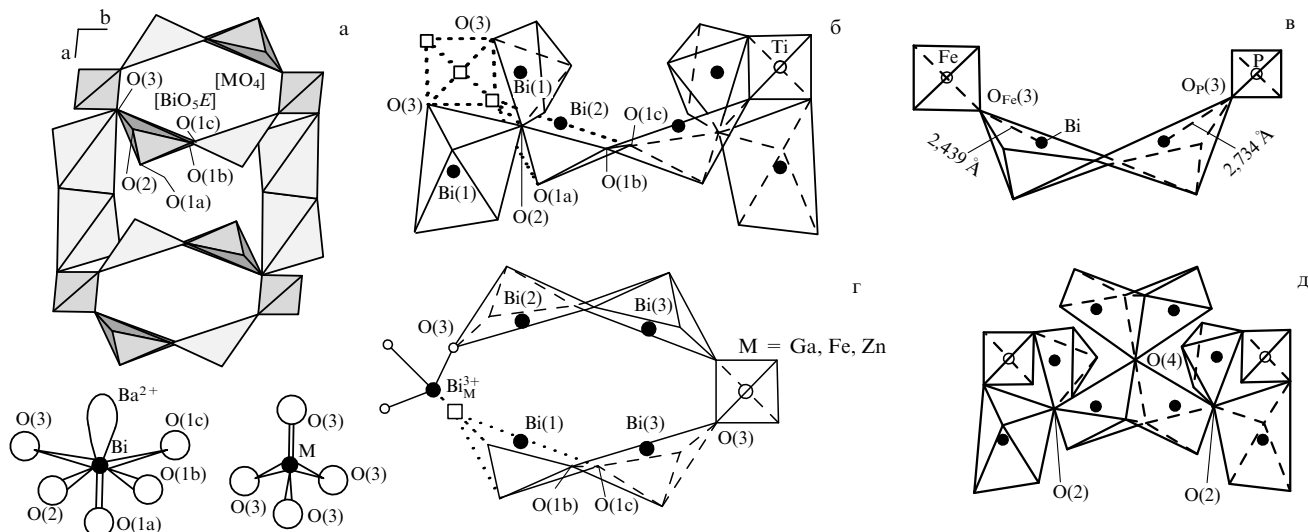


Рис. 2. Структура стехиометрического силленита $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ и строение полиэдров $[\text{BiO}_5]$ и тетраэдров $[\text{MO}_4]$ (а). Фрагменты структур силленитов при размещении в кристаллографической позиции М различных атомов: Ti (б); (Fe , P) (в); (Bi , Ga), (Bi , Fe) или (Bi , Zn) (г); (Bi , V) (д).

четырем. При этом атомов кислорода на формульную единицу приходится всегда 20. В работе [4] показано, что это так только в случае $\text{M} \equiv \text{Si}$ или Ge . При $\text{M} \equiv \text{Ti}$ имеет место дефектность структуры по титану и кислороду $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_{19,80}$ (рис. 2б). Дефектность по катионам установлена и в соединении $\text{Bi}_{12}(\text{Fe}_{0,35}^{3+}\text{P}_{0,59}^{5+})\text{O}_{20}$ (рис. 2в). Одинаков и более сложен механизм изоморфных замещений в соединениях, когда в позицию М частично попадают катионы Bi . В работе [5] считалось, что этот висмут имеет валентность пять (Bi^{5+}), так как для размещения в М-тетраэдре ион Bi^{3+} слишком велик. Фактически оказалось [4], что в соединениях с висмутом в позиции М идет замещение не отдельного катиона, а тетраэдров $[\text{MO}_4]$ на группы зонтичной конфигурации $[\text{Bi}^{3+}\text{O}_3]$ с размещением неподеленной электронной пары катиона Bi^{3+} на месте отсутствующего кислорода (рис. 2г). При этом образуются соединения $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,50}\text{Ga}_{0,50})\text{O}_{19,50}$, $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})\text{O}_{19,50}$ и $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,67}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_{19,33}$. Статистическая ориентация зонтичной группы сохраняет, но уже только среднюю симметрию кристалла кубической. Еще более сложные кластеры образуются в соединении $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,03}\text{V}_{0,89})\text{O}_{20,27}$ (рис. 2д). Для компенсации заряда пятивалентного ванадия в структуре оказывается более 20 атомов О на формульную единицу. Дополнительный кислород размещается в полостях структуры и надежно локализуется нейтронографическими методами. Не приходится сомневаться, что структурные исследования силленитов других составов установят и иные механизмы изоморфных вариаций в силленитах гарантирует аналогичные возможности модификации богатого набора их физических свойств. Есть все основания считать, что силлениты займут одно из лидирующих мест среди кристаллов с особыми физическими свойствами.

Структурные изменения при фазовом переходе второго рода

Прецизионные структурные исследования фазовых переходов в сверхпроводящее состояние высокотемпературных сверхпроводников дают дополнительную информацию о механизмах таких переходов. Как было отмечено

выше, при структурном анализе монокристаллов в окрестностях фазового перехода второго рода особого внимания заслуживает поведение тепловых колебаний атомов. Однако для получения надежных значений параметров тепловых колебаний необходимо установить с высокой точностью атомные координаты, картину изоморфных замещений, разупорядочение в размещении атомов при его наличии и другие структурные параметры. Прецизионные структурные исследования позволили установить, что переход в сверхпроводящее состояние кристалла замечен на поведении в структуре межатомных расстояний. В качестве примера на рис. 3 для структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, $T_c = 72$ К воспроизведено поведение межатомных расстояний $\text{Cu1}-\text{O1}$ и $\text{Cu2}-\text{O1}$, где атомы Cu1 и Cu2 соответственно из двойной ленты и купратной плоскости структуры. Кислород O1 входит в квадратную координацию атома Cu1 и является апикальным для меди Cu2 из купратной плоскости. Поведение расстояний говорит о перераспределении в процессе перехода в сверхпроводящее состояние валентных усилий в пользу связи $\text{Cu2}-\text{O1}$.

Аномальное поведение тепловых колебаний атомов при переходе в сверхпроводящее состояние монокристалла $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $T_c = 110$ К показано на рис. 4. Наиболее характерно изменение тепловых колебаний в процессе фазового перехода у атома O1 из купратной сетки структуры. Каждый из этих атомов вовлечен в

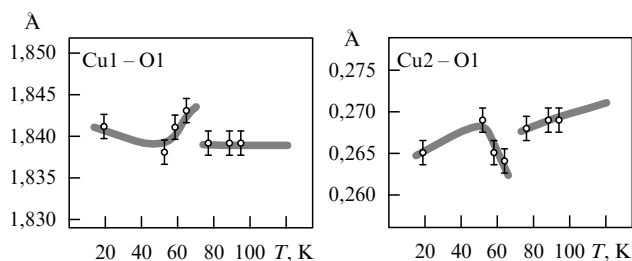


Рис. 3. Поведение межатомных расстояний $\text{Cu1}-\text{O1}$ и $\text{Cu2}-\text{O1}$ в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ в окрестностях перехода в сверхпроводящее состояние, $T_c = 72$ К.

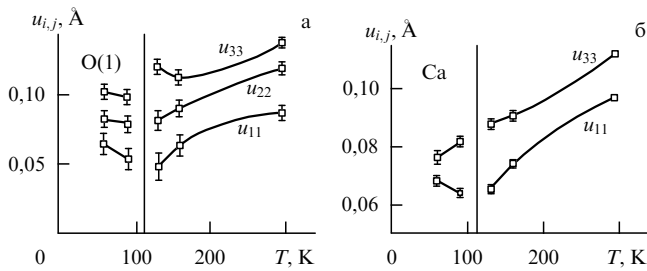


Рис. 4. Поведение тепловых колебаний атомов O1 и Ca, характеризующихся соответственно трехосным эллипсоидом и вытянутым эллипсоидом вращения в структуре $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

сильные связи $\text{Cu}-\text{O1}-\text{Cu}$. На рисунке представлено поведение главных осей трехосного эллипсоида тепловых колебаний атома O1: минимальная амплитуда колебаний имеет место вдоль сильной связи $\text{Cu}-\text{O}$, максимальная — в направлении, перпендикулярном купратной плоскости структуры (рис. 4а). Для сравнения на рис. 4б представлено поведение тепловых колебаний атома Ca, которые характеризуются вытянутым вдоль оси с кристалла эллипсоидом вращения [1].

Прецизионные структурные данные имеют значение не только при поиске новых и модификации известных материалов. Они принципиально важны при переходе от феноменологического описания свойств и явлений, происходящих в кристаллах при внешних воздействиях на них, к микроскопической теории этих свойств и явлений.

Список литературы

1. Симонов В И и др. *Письма в ЖЭТФ* **59** (4) 231 (1994); Molchanov V N et al. *Physica C* **229** 331 (1994)
2. Осико В В *ФТТ* **7** (5) 1294 (1965); Александров Б А, Гарашина Л С *ДАН СССР* **189** 307 (1969); Cutham A K et al. *Solid State Comm.* **8** 171 (1970)
3. Мурадян Л А, Максимов Б А, Симонов В И *Координационная химия* **12** (10) 1398 (1986)
4. Радаев С Ф, Симонов В И *Кристаллография* **37** (4) 914 (1992)
5. Craig D C, Stephenson N S J. *Solid State Chem.* **15** 1 (1975)

PACS numbers: 75.30.-m, 75.50.Pp

Квантовые осцилляции сопротивления и намагнитченности в магнитных полупроводниках и полуметаллах

А.Д. Балаев, В.В. Вальков, В.А. Гавричков,
Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, В.К. Чернов

1. Квантовые осцилляции в ферромагнитном полупроводнике $n\text{-HgCr}_2\text{Se}_4$

Обычно осцилляции Ландау, обусловленные квантованием электронных орбит в магнитном поле, приводят к периодическим по $1/H$ осцилляциям термодинамических и кинетических характеристик вырожденных ферми-систем. Если зависимость химического потенциала μ от температуры и магнитного поля отличается от стандартных ферми-жидкостных, например за счет эффектов сильных электронных корреляций, то возможны аномальные квантовые осцилляции. В настоящей работе мы приводим результаты наблюдений слабопериодич-

ных и неперриодичных по $1/H$ осцилляций сопротивления и намагнитченности в монокристаллах вырожденного ферромагнитного полупроводника HgCr_2Se_4 n -типа.

Ферромагнитный полупроводник HgCr_2Se_4 n -типа имеет не зависящую от температуры концентрацию электронов $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в исследуемом интервале температур $4,2 \text{ К} < T < 77 \text{ К}$ и обладает высокой подвижностью носителей порядка $10^3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 77 К, что позволяет наблюдать осцилляции Ландау в полях от 10 кЭ. Неферми-жидкостные эффекты в HgCr_2Se_4 обусловлены наличием локализованного d -уровня хрома Ω вблизи дна зоны проводимости [1]. В вырожденном полупроводнике n -типа химический потенциал μ пинингован вблизи d -уровня и слабо зависит от температуры T и магнитной индукции H , а дно зоны проводимости смещается пропорционально намагнитченности $M(T, H)$. В результате зависимость отсчитанного от дна зоны химического потенциала $\mu(T, H)$ приобретает неферми-жидкостные поправки. Температурные осцилляции намагнитченности в подобной многоэлектронной модели были вычислены в [2], а после экспериментальной работы [3] более полная теория эффекта де Гааза – ван Альфена (дГвА) была построена недавно в работе [4]. Согласно выводам этой работы, фаза осциллирующей части намагнитченности зависит от магнитного поля как

$$\varphi = \frac{a}{H} + \frac{b}{\sqrt{H}}, \quad (1)$$

где a и b — не зависящие от поля константы. В результате периодичность по $1/H$ пропадает, хотя сама возможность осцилляций за счет пересечения уровня Ферми и уровня Ландау сохраняется.

Намагнитченность образцов измерялась с помощью автоматизированного вибрационного магнитометра со сверхпроводящим соленоидом в полях до 60 кЭ [5] при температуре $T = 4,2 \text{ К}$. Магнитное поле прикладывалось вдоль оси $\langle 100 \rangle$ кристалла. Продольное магнитосопротивление измерялось четырехконтактным методом. Осциллирующая часть сопротивления R_{\sim} и намагнитченность M приведены на рис. 1 как функции магнитного поля, а на рис. 2 показаны зависимости сопротивления R и намагнитченности от обратного поля. Данные на рис. 1а ясно свидетельствуют, что на осциллирующую часть сопротивления накладывается линейное по полю магнитосопротивление, поэтому мы представили $R(H)$ в виде

$$R(H) = R_{\sim}(H) - cH. \quad (2)$$

Параметр $c = R(60 \text{ кЭ}) \times 10^{-4} \text{ кЭ}^{-1}$. Выделенная таким образом осциллирующая часть $R_{\sim}(H)$ показана на рис. 1б. Сравнение с зависимостью намагнитченности от магнитного поля $M(H)$ на рис. 1в показывает совпадение экстремумов на кривых $R_{\sim}(H)$ и $M(H)$. Как и ожидалось, осцилляции неперриодичны ни по H , ни по $1/H$. Спектральная плотность сигнала, показанного на рис. 2б, имеет размытый пик, соответствующий примерному значению периода по $1/H$ в $0,8 \times 10^{-6} \text{ Э}$. Однако отчетливый сигнал удастся наблюдать лишь в интервале полей $\Delta H = 8-20 \text{ кЭ}$ (рис. 3а). В более сильных полях $\Delta H = 20-60 \text{ кЭ}$ амплитуда основной гармоники уменьшается, в свою очередь, возрастает число и амплитуда более высокочастотных гармоник. Как следствие, сигнал "зашумляется" (рис. 3б). По известному периоду мы находим, что площадь экстремального сечения поверх-