

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

сильные связи — Cu—O1—Cu—. На рисунке представлено поведение главных осей трехосного эллипсоида тепловых колебаний атома O1: минимальная амплитуда колебаний имеет место вдоль сильной связи Cu—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 намагниченности 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 намагниченности 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 намагниченности $M(T, H)$. В результате зависимость отсчитанного от дна зоны химического потенциала $\mu(T, H)$ приобретает неферми-жидкостные поправки. Температурные осцилляции намагниченности 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 намагниченности 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.

Намагниченность 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 намагниченность M приведены на рис. 1 как функции магнитного поля, а на рис. 2 показаны зависимости сопротивления R и намагниченности 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 намагниченности 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 $\Delta H = 8\text{--}20 \text{ кЭ}$ (рис. 3а). В более сильных полях $\Delta H = 20\text{--}60 \text{ кЭ}$ 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-

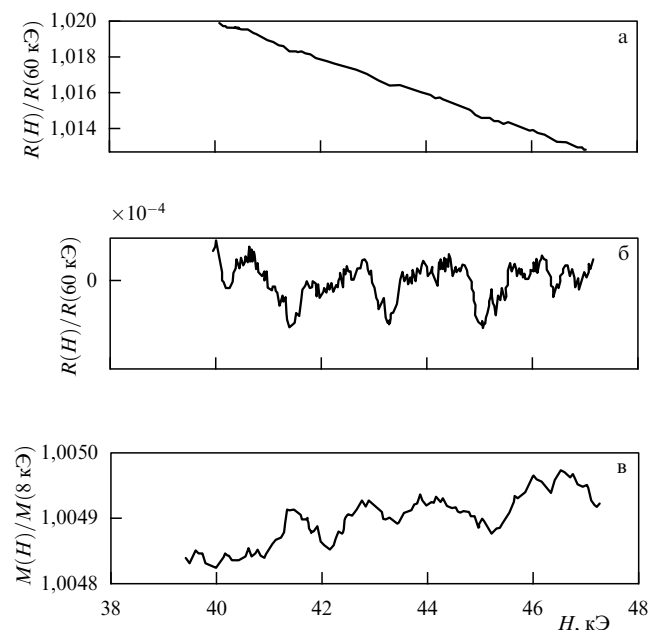


Рис. 1. Зависимость от магнитного поля полного сопротивления (а), осциллирующей части сопротивления (б) и относительной намагниченности (в) вырожденного полупроводника HgCr_2Se_4 n -типа, измеренные при $T = 4,2$ К.

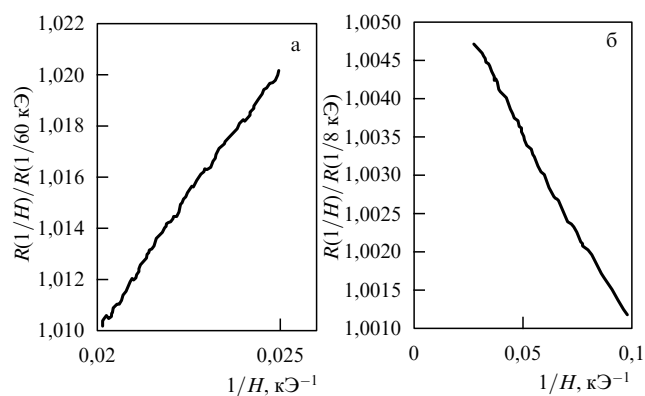


Рис. 2. Зависимость осциллирующей части сопротивления (а) и намагниченности (б) от обратного поля для HgCr_2Se_4 n -типа при $T = 4,2$ К.

ности Ферми $S = 9,3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$, а концентрация носителей $n \sim 4,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Относительные амплитуды осцилляций невелики $\sim 10^{-4}$, однако они примерно на порядок превышают погрешность измерения намагниченности [5]. Малость амплитуды осцилляций намагниченности обусловлена малостью концентрации носителей, поскольку при $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ число электронов на ячейку составляет примерно 10^{-4} . Относительная амплитуда осцилляций сопротивления превышает ее примерно в пять раз.

Расчет магнитосопротивления магнитного полупроводника [6] в рамках многоэлектронной модели при низких температурах показывает, что зависимость $R(H, T)$ входит через зависимость $M(H, T)$, что согласуется с буквальным совпадением экстремумов на рис. 1б, в. Доминирующим механизмом сопротивления является рассеяние на примесях и собственных дефектах

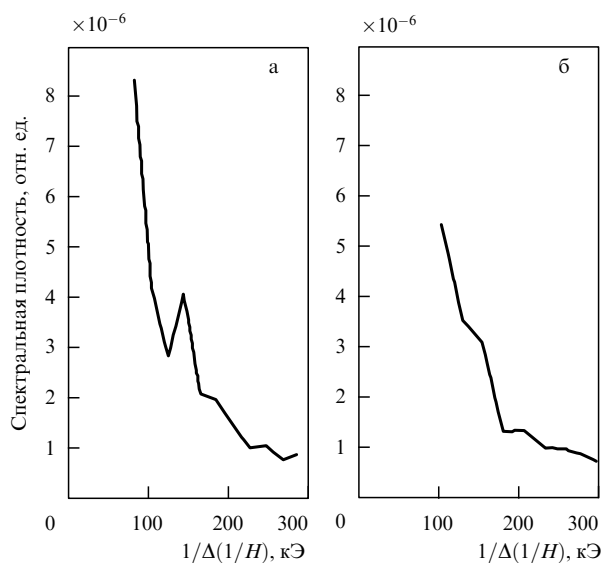


Рис. 3. Спектральная плотность намагниченности $M(1/H)$ в интервале полей 8–20 кЭ (а) и 20–60 кЭ (б).

решетки. Остаточное сопротивление оказывается зависящим от температуры и напряженности магнитного поля. Наши результаты удивительным образом совпадают с исследованиями температурных и полевых зависимостей лантан-марганцевых перовскитов ABO_3 , где также обнаружено, что зависимость $R(H)$ входит через зависимость сопротивления от намагниченности $R(M(H))$ [7]. Возможно, что совпадение наших выводов и выводов последней работы не случайно, ведь в обоих случаях носителями тока являются квазичастицы в узких энергетических зонах, свойства которых определяются сильными электронными корреляциями.

В отличие от обычных ферми-жидкостных систем, где слабая температурная зависимость химического потенциала $\mu(T) = \varepsilon_F + T^2/\varepsilon_F$ приводит к затуханию квантовых осцилляций по температуре с хорошо известным фактором Косевича $T/\sinh(T)$. В нашем случае, благодаря сильной температурной зависимости sd -обменного расщепления спиновых подзон, а также пиннингу химического потенциала d -уровнем, сам химический потенциал (отсчитанный от края зоны) приобретает сильную температурную зависимость [4]. Как следствие, возможно наблюдение пересечения химического потенциала μ с уровнями Ландау при изменении температуры. Такие измерения были проделаны нами в [3]. Экспериментальное значение осциллирующей части намагниченности определялось как разница между экспериментальным значением намагниченности и спин-волновым вкладом в намагниченность. На рисунке 4 показаны экспериментальная и теоретическая зависимости осциллирующей части намагниченности от температуры при $H = 60$ кЭ. Обнаруженные осцилляции намагниченности затухают по температуре с характерным периодом $\Delta T \approx 40$ К.

Таким образом, эффекты Шубникова–де Гааза (ШдГ) и дГвА в вырожденном ферромагнитном полупроводнике HgCr_2Se_4 n -типа могут наблюдаться в полях $H = 8–60$ кЭ, но их полевая зависимость не описывается традиционными для ферми-жидкости периодическими по $1/H$ функциями.

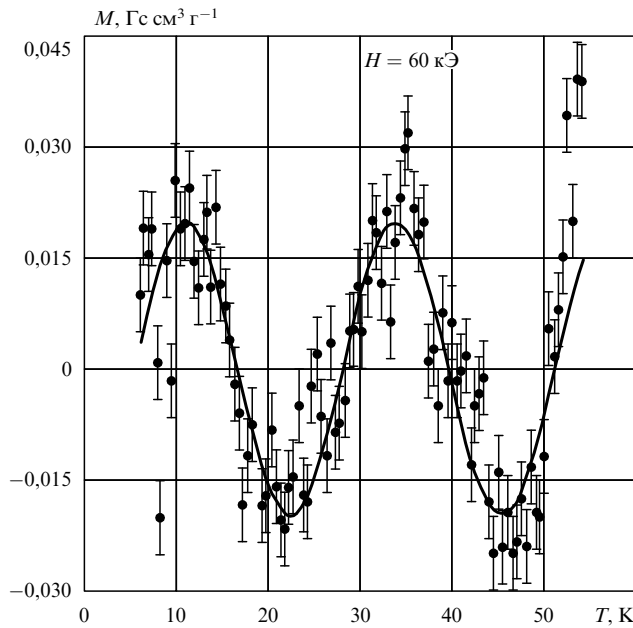


Рис. 4. Температурная зависимость осциллирующей части намагниченности в полупроводнике HgCr_2Se_4 n -типа при $H = 60$ кЭ [3]. Точки — экспериментальная зависимость, сплошная линия — теоретические результаты.

2. Эффект де Гааза–ван Альфена в узкозонном антиферромагнитном полуметалле

Нетривиальность электронного строения основного состояния сильнокоррелированных систем активизировала исследование эффекта дГВА в тяжелофермионных соединениях [8–10], высокотемпературных сверхпроводниках [11, 12], а также в антиферромагнитных соединениях с низкой концентрацией носителей тока [13, 14]. При этом эксперимент по эффекту дГВА в CeCu_2Si_2 [10] выявил существенную роль дальнего антиферромагнитного упорядочения в формировании дГВА-осцилляций. Измерения проводились в области магнитных полей H , больших поля H_{c2} , когда соединение находилось в нормальной фазе. Экспериментально отчетливо наблюдалась резкая смена периода осцилляционной зависимости намагниченности при переходе через критическое поле H_c . Поле H_c соответствовало точке спин–флип-перехода, при котором вектор антиферромагнетизма обращался в нуль. Влияние магнитного порядка на эффект дГВА рассматривалось в работах [15, 16], однако изменение периода осцилляций при переходе через спин–флип-точку не обсуждалось.

При рассмотрении проводящих сильнокоррелированных антиферромагнетиков с низкой концентрацией носителей тока особый интерес представляет случай, когда состояния валентной зоны могут образовывать магнито-поляронные состояния. Такая ситуация, по-видимому, реализуется в цериевых монопниктидах [13, 14]. Магнито-поляронные состояния, формируемые за счет s – f обменной связи между спиновыми моментами локализованной подсистемы и дырками валентной зоны, обуславливают сужение зоны (увеличение эффективной массы) [17]. В магнитном поле H , когда реализуется неколлинеарная фаза антиферромагнетика со скошенными подрешетками, отмеченное сужение зоны становится сильно зависящим от H . Такое положение сохраняется вплоть до

точки спин–флип-перехода, когда завершается трансформация магнитной структуры возникновением ферромагнитного упорядочения. Главная физическая особенность поведения такого антиферромагнетика в сильном магнитном поле заключается в двух моментах. Во-первых, возникает квантование Ландау и появляются осциллирующие добавки к намагниченности коллективизированных носителей тока. Во-вторых, эффект дГВА имеет место в условиях сильной перестройки основного состояния системы, вызываемой самим магнитным полем. Эти факторы обуславливают возможность резкого изменения периода дГВА-осцилляций при переходе через спин–флип-точку. Для упрощения рассмотрения отмеченного явления можно ограничиться рассмотрением случая, когда s – f обменная связь реализуется только для дырок, а электроны проводимости остаются несвязанными с локализованной подсистемой.

Решение задачи о спектре магнитополяронных состояний узкозонного антиферромагнетика в скошенной фазе [18] и использование условия электронейтральности полуметалла приводит к выводу о сильной перенормировке скорости движения верхних уровней Ландау при изменении магнитного поля. При этом справа от точки спин–флип-перехода имеет место обычное для эффекта дГВА опустошение верхних уровней Ландау при их пересечении химпотенциала при возрастании поля H . Слева же от точки перехода картина совершенно иная. Увеличение H вызывает возрастание концентрации носителей тока столь быстрое, что, несмотря на увеличение энергетического расстояния между уровнями Ландау, происходит, тем не менее, заселение новых уровней Ландау. Скорость такого "ренормированного" процесса определяется концентрацией в точке спин–флип-перехода. Причем скорость возрастания числа занятых уровней Ландау слева от H_c может быть меньше, равной и больше скорости опустошения верхних уровней Ландау справа от H_c . Отсюда следуют три режима поведения периода дГВА-осцилляций при переходе через H_c .

На рисунке 5 показана характерная зависимость осциллирующей части намагниченности зонных элект-

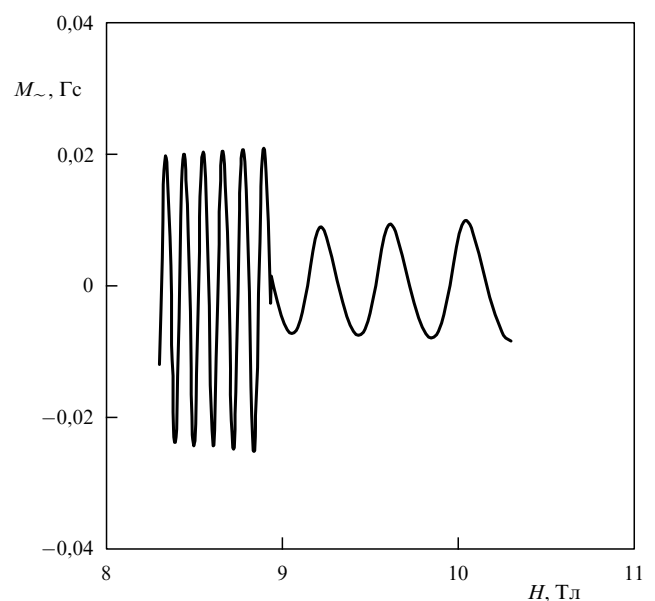


Рис. 5.

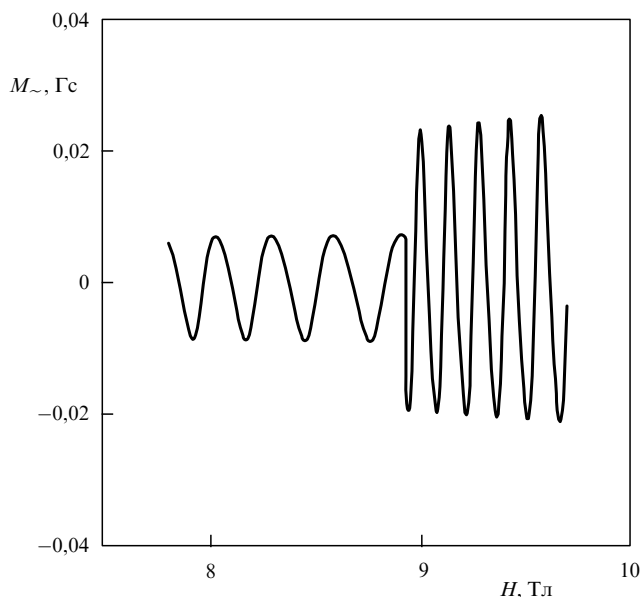


Рис. 6.

ронов антиферромагнитного компенсированного полуметалла с магнитополяронными дырочными состояниями в окрестности спин-флип-перехода. Концентрация зонных носителей n меньше критического значения n_c , которое в нашем случае равнялось $6,2 \times 10^{-3} \text{ см}^{-3}$. В этом случае при $H < H_c$ осцилляции происходят чаще, чем при $H > H_c$. Если же $n > n_c$, то имеет место обратная ситуация: слева от точки спин-флип-перехода период осцилляций больше, чем справа. Эта ситуация продемонстрирована на рис. 6. При $n = n_c$ реализуется третий режим поведения дГВА-осцилляций в окрестности спин-флип-точки, а именно, при переходе период осцилляций не изменяется.

Авторы благодарят Т.Г. Аминова, А.Е. Жукова, В.М. Новоторцева и Г.И. Шабунину за возможность проводить исследования монокристаллов HgCr_2Se_4 , полученных в ИОНХ им. Н.С. Курнакова. Мы благодарны также Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 96-02-16075).

Список литературы

1. Гавричков В А, Ерухимов М Ш, Овчинников С Г *ФТТ* **29** (2) 527 (1987)
2. Вальков В В, Овчинников С Г *ФТТ* **24** 1801 (1979)
3. Овчинников С Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **62** 620 (1995)
4. Вальков В В, Дзедисашвили Д М *ЖЭТФ* **111** (1997)
5. Балаев А Д и др. *ПТЭ* **3** 167 (1985)
6. Gavrichkov V A, Ovchinnikov S G *Sem. Sci. Tech.* (1997) (in press)
7. O'Donnell J et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 534 (1996)
8. Reinders P H P et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 1631 (1986)
9. Taillefer L, Lonzarich G G *Phys. Rev. Lett.* **60** 1570 (1988)
10. Hunt M et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 6859 (1990)
11. Fowler C M et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 534 (1992)
12. Быков А И и др. *Письма в ЖЭТФ* **61** 101 (1995)
13. Kassuya T, Suzuki T, Haga Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **62** 2549 (1993)
14. Kasuya T J. *Phys. Soc. Jpn.* **64** 1453 (1995)
15. Rusul J W, Schlottmann P *Physica B* **163** 689 (1990)
16. Sollie R, Schlottmann P *Phys. Rev.* **41** 8860 (1990)
17. Нагаев Э Л *Физика магнитных полупроводников* (М.: Наука, 1979)
18. Вальков В В, Дзедисашвили Д М *ФТТ* (в печати)

PACS numbers: 61.46. + w

Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении

В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.Г. Ляпин,
С.В. Попова, Р.Н. Волошин, Ю.А. Клюев,
А.М. Налетов, Н.А. Мельник

Настоящий доклад посвящен изучению плотных углеродных модификаций, получаемых из фуллеритов C_{60} , C_{70} и фуллеритов высших фракций C_{2N} ($50 < 2N < 170$) при высоких давлениях и температурах. Имеются, по крайней мере, два момента, которые делают эти исследования интересными для достаточно широкой научной аудитории.

Во-первых, физика и химия фуллеритов — бурно развивающаяся и чрезвычайно перспективная область знаний. При нормальном давлении фуллериты C_{60} представляют собой мягкие кристаллы со слабым вандер-ваальсовым взаимодействием между молекулами с плотностью около $1,6 \text{ г см}^{-3}$ и объемным модулем сжатия $B \approx 18 \text{ ГПа}$ [1]. При обработке фуллеритов высокими давлениями и температурами удается синтезировать целый спектр кристаллических и разупорядоченных фаз углерода с плотностями, лежащими в диапазоне от "фуллеритных" до "алмазных" и с высокими механическими характеристиками [2–7]. Получению и исследованию этих новых углеродных модификаций в настоящее время посвящены уже десятки публикаций.

Второй момент связан с сенсационными заявлениями в научной и научно-популярной литературе [6, 8, 9], а также в средствах массовой информации о том, что некоторые из плотных углеродных фаз, полученных на основе C_{60} , имеют твердость выше, чем у алмаза. Возможность получения из фуллеритов фаз с более высокими упругими модулями, чем алмаз, связывалась с высокой механической устойчивостью отдельной молекулы C_{60} [10, 11].

Эти два аспекта обусловили структуру настоящего сообщения. Первая его часть касается описания наиболее плотных углеродных модификаций, получаемых из фуллеритов, в то время как вторая посвящена главным образом анализу механических свойств.

При относительно невысоких давлениях (до 1 ГПа) в фуллеритах C_{60} и C_{70} наблюдаются ориентационные переходы и "замораживание" вращения молекул, аналогично тому, что имеет место при понижении температуры при нормальном давлении. При больших давлениях и высоких температурах (1200–2000 °С) происходит превращение фуллеритов C_{60} , C_{70} и C_{2N} в модификации углерода, имеющие область стабильности на фазовой диаграмме — графит и алмаз. Превращения происходят через промежуточные метастабильные фазы. При давлениях 1–8 ГПа и температурах 150–900 °С образуются одномерно и двумерно полимеризованные фазы из молекул C_{60} , связанных ковалентными связями [2–4]. Плотность этих фаз лежит в диапазоне от 1,8 до 2,5 г см^{-3} . Образование ковалентных связей между определенными молекулами происходит, по видимому, по механизму $[2 + 2]$ циклоприсоединения [12].

© В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.Г. Ляпин, С.В. Попова,
Р.Н. Волошин, Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, Н.А. Мельник 1997