——— ОБЗОРЫ ——

УДК 538.97

СРАВНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДОВ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И НЕЙТРОНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ АТОМНОЙ, МОЛЕКУЛЯРНОЙ И МАГНИТНОЙ ДИНАМИКИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. А. В. Белушкин^{1,2,3,*}

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия ² Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия ³ Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия *E-mail: belushk@nf.jinr.ru Поступила в редакцию 25.05.2020 г. После доработки 25.05.2020 г. Принята к публикации 22.06.2020 г.

Ранее в литературе обсуждались возможности синхротронных и нейтронных методов изучения атомной и магнитной динамики конденсированных сред. За прошедшее с тех пор время накоплен достаточно обширный материал в этой области и многие вопросы нуждаются в переосмыслении, а некоторые утверждения в корректировке. В представленном обзоре внимание уделено рассмотрению некоторых последних достижений в данной области и сделана попытка сравнительного анализа доказавших свою эффективность методик, использующих эти два типа излучений. Обзор никоим образом не претендует на полноту и не свободен от некоторого субъективизма, обусловленного персональными научными интересами автора. Тем не менее работа будет интересна исследователям, планирующим использовать взаимодополняемость указанных методов для своих исследований.

DOI: 10.31857/S0023476122010039

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Исследования сильнокоррелированных электронных систем

1.1. 3*d*-квантовые материалы

1.2. 4*d*-квантовые материалы

1.3. 5*d*-квантовые материалы

1.4. 5*f*-электронные системы с сильными корреляциями

2. Сегнетоэлектрики и мультиферроики

3. Полупроводники

4. Ионные проводники

5. Динамика био- и биомедицинских систем Заключение

введение

Атомная, молекулярная и магнитная динамика конденсированных сред дает наиболее полную и детальную информацию о микроскопической природе и параметрах соответствующих взаимодействий. Неудивительно, что методы исследований в этой области непрерывно развиваются и совершенствуются. В обзоре [1] были описаны основные подходы и техники, используемые сегодня на современных источниках синхротронного излучения (СИ) и нейтронных источниках. Однако за прошедшее с тех пор время исследования как на источниках СИ, так и нейтронных источниках получили значительное развитие. Поэтому представляется своевременным вернуться к анализу достоинств и ограничений этих современных методов изучения микроскопической динамики конденсированных сред.

Начнем со сравнения некоторых общих особенностей, достоинств и относительных недостатков использования этих двух типов излучения. Приведем сводку результатов, описанных в обзорах [2, 3] с дополнением некоторых моментов, не затронутых в указанных публикациях. Одно из главных и несомненных преимуществ СИ это его яркость, малые размеры и малая расходимость пучка фотонов. В качестве оценок (поскольку для разных синхротронов данные будут несколько различаться) можно привести данные яркости в единицах (фотонов/с/мм²/мрад²) из отклоняющего магнита СИ 10^{15} – 10^{17} , из вигглера 10^{17} – 10^{18} и из ондулятора 10^{19} – 10^{25} [4–6]. Лучшие источники нейтронов на сегодня позволяют получить яркость пучков не более 10⁵ нейтронов/с/мм²/мрад². В силу этого на источниках СИ возможно реализовать эксперименты с очень высоким (миллисекунды) временным разрешением и на образцах микронных размеров. Для нейтронов достижимое временное разрешение составляет секунды, а размеры исследуемых образцов измеряются кубическими миллиметрами и более. Отмеченная исключительно высокая яркость источников СИ позволяет использовать очень высокую степень их монохроматизации с использованием отражений от совершенных монокристаллов. Это, в свою очередь, дает возможность получить исключительно высокое относительное энергетическое разрешение на уровне $\Delta E/E \approx$ ≈ 10^{-7} – 10^{-8} . Для нейтронов этот параметр не превышает $\Delta E/E \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ в силу намного более низкой яркости источников нейтронов и необходимости выдерживать разумное соотношение между разрешающей способностью установки и ее светосилой (улучшение разрешения на порядок ведет к уменьшению светосилы на 2 порядка). Но при этом важно понимать, что для проведения экспериментов по неупругому рассеянию рентгеновских фотонов необходимо, чтобы энергия этих фотонов была в диапазоне 10-20 кэВ. Причины этого достаточно детально обсуждались в [1]. То есть на практике невозможно получить абсолютное энергетическое разрешение лучше ~1 мэВ. Для тепловых нейтронов, обладающих энергией в диапазоне от единиц до десятков и сотен мэВ, достаточно легко достигается абсолютное разрешение на уровне от долей мэВ вплоть до 1 мкэВ и менее на лучших доступных сегодня спектрометрах. Нейтроны позволяют реализовать методику спинового эха, идентичную эффекту Хана в импульсном ядерном магнитном резонансе. В этом методе скорость нейтронов определяется с помощью Ларморовской прецессии их спинов в постоянном магнитном поле. Это позволяет обойти связь между разрешением и светосилой и достичь энергетического разрешения на уровне 1 нэВ. Описание нейтронных спектрометров высокого разрешения и некоторых областей их применения можно найти в обзоре [7].

Выражения для дважды дифференциального сечения неупругого рассеяния нейтронов и рентгеновских фотонов на колебаниях атомов в конденсированных средах практически идентичны. Практически одинаковыми оказываются и величины сечений для нейтронов и рентгеновских фотонов. То есть из экспериментов по неупругому рассеянию СИ можно, в общем случае, извлекать такую же информацию, как и из данных по нейтронному рассеянию. Близость сечений рассеяния означает, что и время проведения аналогичных экспериментов этими двумя методами будет сравнимо. Никакого выигрыша по времени

по сравнению с рассеянием нейтронов использование СИ для исследования микроскопической атомной динамики не дает. Но имеются принципиальные отличия, которые в ряде случаев делают тот или иной метод предпочтительнее или даже безальтернативным. Различия заключаются в том, что для нейтронов в выражение входят длины когерентного рассеяния ядрами и эти длины не зависят от значения вектора рассеяния (разности волновых векторов нейтронов до и после рассеяния). Для рентгеновских фотонов в выражение сечения входят атомные форм-факторы атомов (ионов), на которых происходит рассеяние. То есть необходимо учитывать угловую зависимость сечения, пропорциональную $(f(Q)\mathbf{Q})^2 \cos^2(\theta_s)$, где f(Q) – атомный (ионный) форм-фактор, **Q** – вектор рассеяния и θ_s – угол рассеяния. Кроме того, для большинства ядер элементов сечение поглощения нейтронов невелико, поэтому глубина проникновения для нейтронов составляет несколько сантиметров. Для рентгеновских фотонов с энергиями более 10 кэВ сечение поглощения растет как четвертая степень номера Z атома в Периодической таблице (полное число электронов в атоме). Соответственно, для СИ необходимо использовать образцы толщиной менее 100 мкм. Этот факт приводит к возникновению проблемы контраста, когда образец состоит из тяжелых и легких атомов. Сечение рассеяния пропорционально Z^2 , т.е. для легких атомов предпочтительно использовать более толстые образцы для увеличения интенсивности сигнала [2], но для таких образцов сечение рассеяния от тяжелых атомов будет подавляться фактором поглощения, пропорциональным Z^4 . В ряде случаев данную проблему можно обойти подбором условий эксперимента, но в целом представляется, что такие системы более успешно удается исследовать нейтронными методами. Также при наличии в изучаемом образце элементов с близкими атомными номерами у метода СИ возникают проблемы, так как рассеяние рентгеновских фотонов происходит на электронах атомных оболочек и контраст сигнала между такими элементами оказывается чрезвычайно мал. В этих случаях нейтронные методы обладают явными преимуществами.

Для метода нейтронного рассеяния имеются жесткие кинематические ограничения, связывающие изменение энергии нейтрона за счет взаимодействия с образцом и вектором рассеяния. Это делает недоступными для нейтронов некоторые области (\mathbf{Q} , ћ ω) пространства. Для СИ подобные ограничения отсутствуют, что дает, например, возможность измерения параметров элементарных возбуждений для очень малых значений векторов рассеяния, что невозможно для нейтронов. В качестве примера можно привести иссле-

дования роли ангармонизма в возникновении сверхпроводимости в MgB₂ [8]. Немаловажное преимущество СИ для изучения процессов неупругого рассеяния - постоянство функции разрешения во всем исследуемом диапазоне ($\mathbf{Q}, \hbar \omega$). При этом для значений переданных нейтроном энергий выше 100 мэВ энергетическое разрешение СИ оказывается выше, чем для нейтронов. Однако в области 0-50 мэВ разрешение нейтронных методов на порядок выше, чем для СИ. Немаловажным является возможность варьироваразрешающей способности нейтронных ния спектрометров в достаточно широком диапазоне значений, что позволяет подбирать оптимальное соотношение интенсивности и разрешения, а также изменения ориентации эллипсоида разрешения в обратном пространстве, что позволяет эффективно разделять близко лежащие ветви дисперсионных кривых элементарных возбуждений. Форма линии разрешения для СИ описывается функцией Лоренца, для нейтронов это функция Гаусса, а в некоторых случаях – треугольник. В результате низкоэнергетические возбуждения слабой интенсивности достаточно эффективно регистрируются в нейтронных экспериментах (например, [9]), а для методов СИ представляют большую трудность. То же самое можно отнести к измерениям малого уширения линий неупругого рассеяния, что позволяет изучать эффекты слабого ангармонизма тепловых колебаний (ниже будут приведены примеры изучения сильного ангармонизма методами СИ).

Методами СИ удается эффективно изучать системы, содержащие сильно поглощающие нейтроны элементы (например, B, Cd, Gd, многие редкоземельные и трансурановые элементы). Но для нейтронов имеется возможность изотопного изменения состава изучаемого образца, что позволяет обойти во многих случаях эту проблему. Взаимодействие СИ с веществом носит чисто когерентный характер, тогда как нейтроны обладают как когерентной, так и некогерентной длиной рассеяния на ядрах. В результате для СИ отсутствует проблема фона за счет некогерентного рассеяния. Но в случае необходимости имеется возможность разделения вкладов когерентного и некогерентного рассеяния с помощью поляризованных нейтронов [10]. Кроме того, некогерентное рассеяние позволяет исключительно эффективно проводить эксперименты по спектроскопии водородсодержащих материалов за счет аномально большого сечения некогерентного рассеяния нейтронов водородом, о чем речь пойдет далее. Примеры таких экспериментов, а также современные нейтронные спектрометры для данных исследований можно найти в [11]. СИ не позволяет изучать процессы самодиффузии в конденсированных средах, поскольку эти процессы проявляются в некогерентном рассеянии.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

Долгое время нейтронные методы были практически безальтернативными для изучения магнитной динамики конденсированных сред. Связано это с тем, что с помощью СИ в общем случае невозможно измерять дисперсию магнонов, поскольку магнитное сечение рассеяния пренебрежимо мало по сравнению с томсоновским рассеянием, описывающим взаимодействие с тепловыми колебаниями атомов, тогда как для нейтронов магнитное сечение сравнимо с сечением рассеяния на ядрах. Тем не менее развитие теоретических моделей, повышение светимости источников СИ и большой прогресс в развитии рентгеновской оптики позволяют решать целый ряд актуальных проблем, связанных с зарядовыми, орбитальными и спиновыми возбужлениями. Некоторые примеры будут обсуждаться ниже.

Немаловажное значение играет и тот факт, что нейтроны слабо взаимодействуют с веществом, что позволяет использовать приближение Борна для описания процессов рассеяния. В силу этого сечение рассеяния для нейтронов может быть рассчитано теоретически, что делает нейтроны пробой, дающей *точную количественную* информацию. Таким образом, нейтронные методы в комбинации с компьютерным моделированием и расчетами позволяют получить наиболее глубокое и полное понимание изучаемых явлений.

Рассмотрим термодинамические параметры, при которых можно проводить исследования методами СИ и нейтронами. Для экспериментов на СИ достигнуты давления в 1 ТПа [12], тогда как для нейтронов лучшие результаты на сегодня 35 [13] и 40 ГПа [14], по всей видимости, 100 ГПа будет пределом. Для доступного температурного диапазона оба метода не имеют ограничений по высокотемпературному пределу, но в области низких температур измерения на СИ практически невозможны ниже 1 К, а для нейтронов достигнутый на сегодня нижний предел составляет 560 пК [15]!

Отметим, что в мире существуют пять станций СИ для измерений дисперсионных соотношений (две на ESRF, Франция и по одной на SPring-8, Япония, NSLS и APS, США), четыре станции СИ для резонансного неупругого рассеяния (ESRF, Франция, SPring-8, Япония, NSRRC, Тайвань и APS, США) и три Мессбауэровских спектрометра, позволяющих, в частности, измерять плотность фононных состояний на мессбауэровских изотопах (ESRF, Франция, SPring-8, Япония и APS, США). В то же время нейтронных спектрометров различного назначения и оптимизированных для различных типов экспериментов насчитываются десятки. То есть доступность нейтронных методик существенно превосходит возможности использования аналогичных методик на СИ.

Далее рассмотрим некоторые научные направления, вызывающие значительный интерес исследователей. При этом будет сделана попытка подчеркнуть особенности нейтронных и синхротронных методов, позволяющих получать взаимодополняющую информацию. Также будут отмечены уникальные особенности каждого из методов, позволяющие получить данные только с помощью СИ или только с помощью нейтронов.

1. ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛЬНОКОРРЕЛИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

Сильнокоррелированные электронные системы не могут быть описаны в терминах фермижидкости электронов. В сильнокоррелированных системах электроны проводимости существенно взаимодействуют с электронами на внутренних частично заполненных оболочках. Соединения, демонстрирующие сильные электронные корреляции, обязательно содержат в своем составе один или несколько элементов с частично заполненной *d*- или *f*-электронной оболочкой. В таких соединениях были обнаружены новые, необычные физические явления, неполный перечень которых включает эффект Кондо, формирование тяжелых фермионов, сверхпроводимость с необычным механизмом электронного спаривания, в том числе высокотемпературные сверхпроводники, переход металл-изолятор, квазинизкоразмерные материалы, формирующие экзотические магнитные фазы и проявляющие эффекты квантового магнетизма, мультиферроики и материалы спинтроники и т.д. Сильные электронные корреляции влияют как на микроскопическую магнитную динамику, так и на динамику кристаллической решетки, транспортные свойства материалов, спектральные свойства и т.д.

Использование нейтронного рассеяния для изучения атомной и магнитной динамики таких систем можно найти в обзорах [16, 17]. Ниже приведем примеры некоторых последних исследований, не вошедших в упомянутые обзоры, а также исследования с использованием СИ.

1.1. 3d-квантовые материалы

Начнем с рассмотрения особенностей динамики решетки моносилицида железа FeSi. Данное соединение демонстрирует аномальные температурные зависимости магнитных, транспортных, оптических и упругих свойств. Соединение при низких температурах является узкозонным полупроводником, с немагнитным основным состоянием и демонстрирующим сходство свойств с тяжелофермионными кондо-изоляторами. С ростом температуры соединение все более проявляет металлические свойства, что связывают с уменьшением ширины запрещенной зоны. Магнитная восприимчивость проявляет максимум около 500 К, демонстрируя поведение, схожее с антиферромагнетиками, а величина парамагнитного момента достигает очень больших значений. При этом наблюдается сильное смягчение фононных мод (14% при повышении температуры от 10 до 790 К). Поскольку существенных изменений структуры кристалла не наблюдается, то температурным расширением решетки кристалла объяснить такое смягчение не удается.

В [18] с помощью неупругого рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов исследовалась связь между возбуждениями в спиновой и атомной подсистемах. Было продемонстрировано, что перенормировка фононов связана с необычными магнитными свойствами моносилицила железа. Сильные магнитные флуктуации стимулируют электрон-фононное взаимодействие. Показано, что увеличение ширины линий фононов, равно как и уменьшение интенсивности фононных пиков с ростом температуры, идеально коррелирует с температурным поведением парамагнитного момента. Был сделан вывод о сильной спин-фононной связи, обусловленной не обычным магнитоупругим взаимодействием, а носящей чисто динамический характер. Данное заключение подтверждается качественно на основе сделанных модельных расчетов. Предполагалось, что изученное соединение может служить моделью необычной системы с сильным взаимодействием магнитных и решеточных степеней свободы.

Дополнительная информация об особенностях электрон-фононного взаимодействия была получена с помощью ядерного резонансного неупругого рассеяния СИ (эффекта Мессбауэра на СИ) [19]. Изучалась модификация парциальной плотности фононных состояний железа в FeSi при изменениях температуры и давления. Давления на образце достигали 43 ГПа, что немыслимо для нейтронных исследований. Кроме того, парциальная плотность фононных состояний железа очень эффективно выделяется с помощью соответствующих экспериментов на СИ, поскольку ⁵⁷ Fe является мессбауэровским изотопом. Идея измерений состояла в том, что фононный спектр металлов чувствителен к изменениям межатомных расстояний. Высокие давления и низкие температуры могут сильно изменять межатомные расстояния, что должно приводить к существенным модификациям фононных спектров кристалла, обычно проявляющимся в повышении энергии фононных мод и сдвигу границы плотности фононных состояний в область более высоких частот. В рассматриваемой работе указанный эффект наблюдался, но трансформации парциальной плотности фононных состояний железа только этим эффектом не ограничивались. Наблюдалось расшепление наиболее низкочастотного пика в плотности состояний, величина которого существенно зависела от температуры и давления. Эффект связывали с изменениями электрон-фононного взаимодействия в подрешетке железа, хотя конкретный механизм, отвечающий за эти изменения, требует проведения дополнительных исследований.

Являясь интегральной характеристикой, плотность фононных состояний несет в себе гораздо менее детальную информацию о динамических свойствах исследуемой системы, чем дисперсионные соотношения. Но в ряде случаев по различным причинам дисперсионные соотношения не удается измерить. Тогда плотность состояний оказывается важнейшим источником информации о динамике системы. И в этом смысле возможность измерять с помощью СИ парциальную плотность колебательных состояний на мессбауэровских изотопах несомненно уникальна. Высокая яркость источников СИ позволяет исследовать образцы рекордно малых размеров, что недоступно нейтронным методам.

В качестве примера приведем исследования динамики решетки свободных от напряжений эпитаксиальных многослойных пленочных структур [20]. В то время как широко известно, что границы раздела между разнородными материалами являются источником новых физических явлений, используемых в оптоэлектронике, наноэлектронике, хранении информации, динамические свойства (фононные спектры) таких границ изучены очень мало. В рассматриваемой работе исследовалась парциальная плотность фононных состояний железа в гетероструктурах Fe₃Si(001)/GaAs(001) в зависимости от толщины тонких слоев Fe₃Si. Количественный анализ данных такого типа экспериментов стал возможным благодаря недавнему существенному прогрессу в развитии теоретических моделей. В результате исследований было обнаружено, что для железокремниевых слоев толщиной в восемь монослоев и менее наблюдается двукратный рост низкоэнергетической части плотности фононных состояний по сравнению с объемным материалом. Теоретический анализ показал, что этот рост обусловлен аномалиями фононного спектра на границе раздела сред. Нарушение трансляционной симметрии на этих границах существенно уменьшает силовые взаимодействия между атомами, при этом эффект оказывается более сильным вдоль границы раздела, чем поперек нее. Увеличение толщины слоев приводит к ослаблению вклада поверхностных аномалий в общий спектр фононных состояний, который становится аналогичным наблюдаемому в объемном материале. Данное исследование может сыграть важную роль в развитии представлений о переносе тепла в наноструктурах, фильтрации фононов и других

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

тепловых свойствах, важных для развития наноэлектроники, работающей на высоких частотах.

Спиновые волны (магноны) несут важнейшую информацию о типах и силе магнитного взаимодействия между упорядоченными магнитными моментами в кристаллах. До недавнего времени казалось, что с помощью СИ невозможно исследовать дисперсионные соотношения для магнонов. Однако, как отмечено во введении, развитие источников СИ, элементов рентгеновской оптики, развитие метода резонансного неупругого рассеяния рентгеновских фотонов, а самое главное – теоретических подходов [21–24] – в корне поменяло эту ситуацию. Было показано, в каких случаях возможно изучение одномагнонных возбуждений. в каких двухмагнонных, а когда проявляются связанные бимагнонные состояния. То есть методы СИ не настолько универсальны, как методы нейтронного рассеяния, не имеющие ограничений на наблюдение одномагнонных состояний, несущих наиболее прямую и детальную информацию о спин-спиновых взаимодействиях. Вместе с тем СИ дает возможность исследовать орбитальные и зарядовые возбуждения (некоторые примеры будут приведены ниже), что совершенно невозможно в экспериментах с использованием нейтронов.

Наиболее полно на сегодня изучены особенности атомной и магнитной динамики купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Обзор результатов нейтронных исследований можно найти, например, в [25], а библиографию по использованию методов СИ в данной области в [3]. Одной из важных особенностей, характерных для сверхпроводников с необычными типами электронного спаривания, является наличие волн зарядовой плотности (ВЗП). Эти волны можно представить как чередующие полосы положительного и отрицательного заряда в определенных кристаллографических плоскостях. Общепризнано, что явление связано со взаимодействием между ионной и электронной подсистемами. Экспериментально доказана корреляция между ВЗП и сверхпроводимостью. Но характер этого взаимодействия окончательно не установлен. Поэтому исследования особенностей динамики ВЗП вызывают большой интерес.

Здесь уместно привести в качестве примера уникальные возможности резонансного неупругого рассеяния рентгеновских фотонов для исследования дисперсии возбуждений ВЗП. В [26] приведены экспериментальные доказательства существования дисперсии возбуждений ВЗП в соединении $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. При низких температурах (20 K) наблюдались возбуждения несоразмерной периоду кристаллической структуры ВЗП, которая вызывала аномально сильный рост интенсивности фононов. Был обнаружен резо-

нанс Фано, обусловленный электрон-фононным взаимодействием, и определена характерная скорость распространения ВЗП. В [26] показана тесная связь между ВЗП, спиновыми возбуждениями и псевдощелью (щель в энергетическом спектре электронов ВТСП, возникающая выше температуры сверхпроводящего перехода), природа которой до сих пор окончательно не ясна.

Данная тема все более сосредотачивается на недавно открытых необычных сверхпроводящих соединениях, несмотря на то, что их температуры сверхпроводящего перехода ниже, чем у купратных ВТСП. Дело в том, что в этих системах обнаружены эффекты квантового магнетизма. Хотя магнетизм нашел свое объяснение в рамках квантово-механических подходов, для некоторых магнетиков новые квантовые эффекты особенно сильно проявляются в экспериментах. Проявлению данных эффектов способствуют малая степень локализации спинов и пониженная размерность систем. В соединениях, называемых квантовыми магнетиками, макроскопические свойства обусловлены квантовыми флуктуациями. Кроме того, квантовые магнетики обладают экзотическими основными состояниями, демонстрируют необычные типы возбуждений, а дальний порядок в них может быть полностью подавлен квантовым беспорядком. Большой интерес вызывают нематические электронные фазы, наблюдаемые в квантовых магнитных системах. Примеры таких систем — соединения пниктидов железа. Эти соединения имеют слоистую структуру. Электронная нематическая фаза может условно рассматриваться как частично "расплавленная" ВЗП. Такие структуры обладают сильной анизотропией дисперсионных соотношений для элементарных возбуждений. Квантовая жидкокристаллическая фаза возникает за счет спонтанной самоорганизации электронов на мезоскопическом уровне. Фаза названа нематической за близкое схолство с соответствующей фазой в жидких кристаллах. "Куски" расплавленной ВЗП не выстроены параллельно друг другу, но в среднем ориентированы вдоль одного направления в квазидвумерной плоскости атомов железа, но трансляционная периодичность ВЗП полностью нарушена. Универсальность наличия такой фазы в разных по составу сверхпроводниках предполагает существование общего механизма ее возникновения и появления сверхпроводимости. Предполагают, что эти два параметра порядка не конкурируют, но возникают во взаимосвязи.

В [27] с использованием неупругого рассеяния тепловых нейтронов изучались спин-решеточное взаимодействие и нематические флуктуации в "родительском" соединении сверхпроводников на основе пниктидов железа NaFeAs. Исследовалась температурная зависимость отдельных акустических ветвей фононов и ветвей спиновых возбуждений в интервале между температурой структурного фазового перехода из тетрагональной в орторомбическую сингонию (около 58 К) и температурой антиферромагнитного упорядочения (около 45 К). Было обнаружено, что низкоэнергетические спиновые флуктуации демонстрируют очевидную связь с низкоэнергетическими акустическими фононами. На основе анализа экспериментальных данных и проведенных теоретических расчетов был сделан вывод о том, что механизм возникновения нематической электронной фазы в исследуемом соединении связан с сильным динамическим взаимодействием спиновых, орбитальных и решеточных степеней свободы в парамагнитной фазе. Отметим, что изменения энергии фононов, о которых идет речь в [27], составляли максимально 0.4 мэВ в изучаемом интервале температур. Такие малые изменения для низкоэнергетических возбуждений представляются на сегодня недоступными для регистрации методами СИ.

В [28] похожие исследования температурного поведения мягких поперечных акустических фононов проведены на соединении Ba(Fe_{0.94}Co_{0.06})₂As₂ также с использованием метода неупругого рассеяния тепловых нейтронов. Оптимальное допирование кобальтом подавляет структурный фазовый переход и антиферромагнитный переход, наблюдаемый в недопированном соединении. Это позволяет непрерывно следить за эволюцией поведения фононов при приближении к температуре сверхпроводящего перехода (25 К). Анализ очень малых (не доступных для измерения с помощью СИ) изменений энергии фононов на начальном участке кривой дисперсии поперечных акустических фононов позволил определить характеристическую длину нематических электронных корреляций в зависимости от температуры. Было показано, что длина корреляции нематических флуктуаций нарастает от 10 Å при 100 К до 100 Å (в 40 раз превышает длину связи Fe-Fe) при температуре сверхпроводящего перехода (T_c = 25 K). При дальнейшем понижении температуры длина корреляции резко спадает. Полученная температурная зависимость корреляционной длины предполагает конкуренцию нематических флуктуаций, возникающих благодаря магнитным флуктуациям, со сверхпроводимостью. В [28] предполагали, что дальнейшее изучение зависимости корреляционной длины нематических флуктуаций от степени допирования и химического состава соединений поможет получить новую информацию о взаимосвязи нематических флуктуаций и сверхпроводимости.

1.2. 4d-квантовые материалы

Оксиды рутения также демонстрируют богатство квантовых фаз, включая сверхпроводимость с триплетным механизмом спаривания, квантовые критические явления, нематические электронные фазы, спиновые жидкости, твердотельный аналог режима Хиггса и т.д. Эти явления обусловлены сильными спин-орбитальными взаимодействиями и электронными корреляциями.

Методы неупругого рассеяния СИ начали играть в этой научной проблематике очень важную, а зачастую и определяющую роль в силу особенностей взаимодействия рентгеновских фотонов с электронной подсистемой.

Благодаря недавнему существенному улучшению разрешающей способности метода резонансного неупругого рассеяния рентгеновского излучения до уровня лучше 100 мэВ для энергий фотонов в несколько кэВ стало возможным изучение дисперсии фононов, магнонов и зарядовых возбуждений. В [29] были измерены кривые дисперсии одномагнонных возбуждений с использованием энергий фотонов в области 1-5 кэВ (что до недавнего времени было невозможно в силу причин, описываемых в рассматриваемой статье). Полученные результаты для SrRu₂O₆ были успешно описаны в рамках спин-волновой теории двухмерного гамильтониана Гейзенберга с небольшим вкладом анизоторопии. Была проведена оценка величины обменного интеграла, которая позволила сделать вывод о сильной гибридизации Ru T_{2g}- и O 2*p*-орбиталей, что приводит к уменьшению величины упорядоченного магнитного момента в изучаемом соединении в соответствии с имеющимися теоретическими предсказаниями. Наблюдавшуюся экспериментально щель в спектре дисперсии магнонов в центре зоны Бриллюэна объяснили как следствие внутриионного спин-орбитального взаимодействия, приводящего к высокой температуре Нееля в данной системе.

Тем не менее неупругое рассеяние нейтронов, как поляризованных, так и неполяризованных, остается исключительно эффективным и прецизионным методом исследования спин-фононного взаимодействия и выявления скрытого параметра порядка, возникающего в электронной подсистеме (например, [30]).

В качестве примера приведем работу, связанную с наблюдением аналога бозона Хиггса в конденсированных средах с сильными электронными корреляциями [31]. Изучался квазидвумерный антиферромагнетик Ca_2RuO_4 . С использованием метода времени пролета в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов было обнаружено необычное отклонение в дисперсии поперечных спиновых волн от ожидаемого для типичного Гейзенберговского антиферромагнетика. В частности, вместо минимума энергии магнонов в центре зоны Бриллюэна для изучаемого соединения наблюдался максимум. Данный факт указывает на триплетный характер магнетизма и на то, что система находится в состоянии, близком к квантовой критической точке. Кроме этого, с помощью поляризованных нейтронов в [31] однозначно выделена в спектре возбуждений амплитудная мода Хиггса. Экспериментальные данные были подтверждены модельными расчетами.

1.3. 5d-квантовые материалы

Для соединений данной группы (оксиды иридия и осмия), пожалуй, наиболее интересные на сегодня результаты получены методом резонансного неупругого рассеяния рентгеновских фотонов. В случае 5*d*-соединений релятивистское по природе спин-орбитальное взаимодействие оказывается наиболее сильным. Это взаимодействие приводит к нетривиальной топологии электронных зон, проявлению экзотических топологических состояний вещества с нарушенной временной инвариантностью.

В [32] исследовано соединение структурной серии Раддлесдена-Поппера Sr₂IrO₄, в котором формируются изолированные слои IrO₂, в которых расположены магнитные моменты иридия. С помощью резонансного неупругого рассеяния СИ в спектре магнитных возбуждений дополнительно к низкоэнергетичным (ниже 200 мэВ) одномагнонным ветвям были обнаружены дополнительные возбуждения, демонстрирующие сильную лисперсионную зависимость в диапазоне энергий 400-800 мэВ, доказывающую, что эти возбуждения когерентно распространяются в кристаллической решетке. Данные возбуждения отнесены к новому типу возбуждений, а именно спин-орбитальным экситонам. Наблюдение нового типа элементарных возбуждений имеет важное значение для дальнейшего развития теоретических представлений о системах с сильным спин-орбитальным взаимодействием.

Другое соединение из серии этого семейства исследовано в [33]. В соединении Sr₃Ir₂O₇ плоскости IrO₂ формируют бислои, поэтому их структура подобна структуре двухслойных купратов, относящихся к высокотемпературным сверхпроводникам. Для данного соединения электронное допирование предоставляет уникальные возможности для реализации новых фаз. Небольшие уровни допирования атомами La практически не оказывают влияния на структуру IrO₂ плоскостей. но позволяют проследить эволюцию системы в процессе Моттовского перехода через границу металл-изолятор в присутствии сильного межслоевого взаимодействия и одноосной магнитной анизотропии. Эволюция основного состояния системы в зависимости от уровня допирования вызывает различные интерпретации и стимулирует экспериментальные исследования с помощью различных методов. В данной работе с использованием упругого и неупругого резонансного рассеяния СИ была выявлена вызываемая электронным допированием эволюция от трехмерного дальнего антиферромагнитного порядка к трехмерному порядку с ближним порядком при переходе через границу диэлектрик-металл и дальнейшему формированию двумерного антиферромагнитного упорядочения с ближним порядком в металлической фазе соединения вдали от границы перехода. При этом наблюдались сильное затухание магнонов с ростом уровня допирования и подавление щели в спектре магнонов в состоянии двумерного антиферромагнитного упорядочения с ближним порядком. Эти факты свидетельствуют о том, что повышение концентрации зонных электронов проводимости подавляет антиферромагнитный порядок, ослабляет связь между локализованными моментами и приводит к появлению сильных антиферромагнитных флуктуаций. Полученные результаты важны для развития физической теории влияния уровня электронного допирования в Моттовских изоляторах с сильным электрон-орбитальным взаимодействием в присутствии сильной связи между магнитными слоями.

Эволюция магнитных возбуждений при переходе металл—изолятор была исследована и на образце NaOsO₃ [34]. В отличие от рассмотренного выше соединения данная система не требует введения допирующих электронных добавок, поскольку в ней указанный переход происходит под влиянием температуры. Было показано, что хорошо выраженные низкоэнергетичные магноны в фазе изолятора демонстрируют падение интенсивности и затухание при приближении к температуре перехода в металлическое состояние (414 K). Этому сопутствует появление широкого континуума возбуждений, теоретически находящее свое объяснение как развитие магнитных флуктуаций антиферромагнитной ферми-жидкости.

Таким образом, обнаружены универсальные особенности трансформации спектра магнитных возбуждений при переходе металл—изолятор, которые важны для дальнейшего развития теоретических представлений о физической природе указанного перехода в оксидах переходных металлов с конкурирующими взаимодействиями и сильной спин-орбитальной связью.

Влияние высокого давления на магнитную структуру и магнитную динамику было исследовано на системе $Sr_3Ir_2O_7$ [35]. Барическая зависимость спектра магнонов изучалась при 150 К в диапазоне давлений 0–12 ГПа. Высокое давление приводит к существенному смягчению спектра с линейной зависимостью энергии магнонов пропорционально примерно 1.5 мэВ/ГПа. Линейная экстраполяция экспериментальных данных пред-

сказывает коллапс магнитной щели при давлениях около 58 ГПа, что находится в согласии с известным значением давления, при котором происходит структурный фазовый переход. Данный факт подтверждает сильную связь между магнитными и решеточными степенями свободы. Но основной вывод данной работы состоит в демонстрации уникальной возможности измерений низкоэнергетических элементарных возбуждений с использованием СИ при низких температурах и высоких давлениях.

1.4. 5f- электронные системы с сильными корреляциями

В то время как 4*f*-электронные системы с сильными корреляциями достаточно подробно изучены (например, [17]), 5*f*-соединения гораздо менее исследованы. Причиной тому в основном является ралиоактивность большинства актиноилов. а также трудности получения монокристаллических образцов. Для метода рассеяния тепловых нейтронов дополнительные ограничения накладываются большим значением сечения поглощения большинства этих элементов. Плотность фононных состояний менее информативна, чем законы дисперсии элементарных возбуждений, поскольку является интегральной характеристикой динамических свойств. Тем не менее для данного класса соединений измерения плотности фононных состояний позволяют получить важную информацию об их микроскопической динамике.

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом носит по своей природе когерентный характер (за исключением неупругого ядерного резонансного рассеяния – эффекта Мессбауэра). В связи с этим измерение плотности фононных состояний возможно путем измерения кривых дисперсии фононов вдоль достаточно большого числа направлений в обратном пространстве и интегрирования результатов по всем измеренным волновым векторам фононов. Такой подход был успешно реализован в [36], но он крайне трудоемок и времязатратен. Поэтому как альтернатива применяется метод, аналогичный используемому в нейтронных экспериментах для измерения плотности фононных состояний на когерентно рассеивающих образцах. Реализация этой методики подробно описана в [37]. Она стала возможна благодаря тому, что на современных источниках СИ удается проводить измерения в широком диапазоне векторов рассеяния, сравнимом с тем, что достигается на нейтронных источниках, и усреднение результатов по достаточно большому числу зон Бриллюэна позволяет получать хорошее усреднение когерентных эффектов.

В [38] использовался метод неупругого рассеяния СИ для измерения функции плотности фононных состояний и сравнения экспериментальных данных с теоретическими расчетами для диоксида плутония (высокое сечение поглощения нейтронов и высокая химическая токсичность в сочетании с радиоактивностью делают невозможным использование нейтронного рассеяния). В результате сравнения экспериментальных данных с различными вариантами теоретических расчетов с использованием метода функционала плотности было продемонстрировано, как новые физические приближения, включаемые в расчеты, позволяют значительно улучшить предсказательную силу теорий электронного строения для моделирования динамики кристаллической решетки. Эти результаты вносят важный вклад в повышение надежности предсказательной силы теоретических расчетов термодинамических и транспортных свойств технологически важных материалов.

Естественный уран – один, пожалуй, из немногих представителей рассматриваемого семейства элементов, обладающий умеренным сечением поглощения нейтронов и значительным (в основном когерентным) сечением рассеяния. Это позволило с помощью неупругого рассеяния тепловых нейтронов исследовать плотность фононных состояний и эффекты ангармонизма в UO₂ [39]. Соединение является моттовским изолятором, в котором кинетика фононов и ангармонизм решеточных колебаний очень чувствительны к электронной структуре этого соединения с сильными электронными корреляциями. Полученная экспериментально плотность фононных состояний оказалась в хорошем согласии с результатами, полученными ранее на основе измерения кривых дисперсии фононов в данном соединении при учете уширения фононных линий за счет ангармонизма и функции разрешения нейтронного спектрометра, использованного в работе. Вместе с тем теоретические расчеты плотности фононных состояний на базе первых принципов с использованием метода функционала плотности не позволили получить удовлетворительного согласия с экспериментом. Таким образом, экспериментально измеренные функции плотности фононных состояний могут служить достаточно надежным тестом современных теоретических моделей, используемых для их расчетов.

Яркий пример исследований динамики решетки методом неупругого рассеяния СИ на образце малого размера и под давлением приведен в [40]. Подобные исследования с нейтронами возможны только в экспериментах по дифракции, но немыслимы для неупругого рассеяния в силу низкой светосилы нейтронных методов по сравнению с СИ. Исследовалось влияние высокого давления в α-U на поведение мягкой фононной моды вдоль направления [100]. Монокристалли-

ческий образец размером ~80 × 70 × 10 мкм³ помещался в алмазные наковальни. Эксперименты проводились до давления 20 ГПа. Задачей исследования была проверка теоретического предсказания, что высокое давление подавляет основное состояние в виде ВЗП и стабилизирует сверхпроволяшее основное состояние с максимальной температурой сверхпроводящего перехода. В результате экспериментов было обнаружено обратимое подавление мягкой фононной моды, приводящее к ее исчезновению при 20 ГПа. Это поведение напрямую связано с электрон-фононным взаимодействием в α-U. Таким образом, были получены важные экспериментальные результаты для дальнейшего развития теории сильно коррелированных электронных систем.

2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И МУЛЬТИФЕРРОИКИ

Данные материалы также вызывают большой интерес исследователей, поскольку демонстрируют спектр необычных физических свойств, включая взаимодействие магнитной и решеточной подсистем, новые свойства, вызываемые размерными эффектами, конкурирующие структурные нестабильности и т.д.

Соединение BiFeO₃ относится к наиболее изученным объектам, проявляющим мультиферроидные свойства, и стало, по сути, модельным вешеством, на котором изучаются различные физические эффекты. В [41] с помощью неупругого рассеяния нейтронов с использованием техники времени пролета было измерено температурное поведение низколежащих фононных ветвей. Обнаружено, что на границе зоны Бриллюэна наблюдается рост ширин фононов на уровне 1 мэВ в диапазоне температур 500-700 К при приближении к температуре Нееля (640 К). Представляется, что такие малые изменения ширин линий фононов невозможно сегодня измерять методами СИ. Наблюдаемый эффект связывается с плавлением антиферромагнитного порядка при приближении к температуре Нееля и позволяет предположить связь между фононами и магнитными возбуждениями. Данное заключение согласуется и с ранее наблюдавшимся методом рамановского рассеяния аномальным поведением оптических фононов при приближении к температуре Нееля и, возможно, является общим свойством всех материалов мультиферроиков.

Теллуриды элементов 14 группы таблицы Менделеева (Ge, Sn) являются узкозонными полупроводниками и, по-видимому, наиболее изученными двухатомными сегнетоэлектриками. В высокотемпературной параэлектрической фазе соединения имеют кубическую структуру типа NaCl, а при понижении температуры происходит фазовый переход типа смещения (хотя в недавних публикациях появились утверждения, что переход относится к типу порядок—беспорядок) в полярную ромбическую фазу. Температура перехода для теллурида германия составляет 705 К, в теллуриде олова намного ниже и составляет ~100 К, а в теллуриде свинца фазового перехода в полярную фазу вообще не происходит. При этом температурное поведение диэлектрической восприимчивости следует закону Кюри и для теллурида свинца. В этом соединении наблюдается мягкая сегенетоэлектрическая мода, конденсации которой, тем не менее, не происходит вплоть до самых низких температур.

Попытка выяснить причины отсутствия фазового перехода в теллуриде свинца была реализована в [42] с использованием лазера на свободных электронах. Изучались микроскопический механизм возникновения мягкой фононной моды и связанные с этой модой эффекты ангармонизма. Известно, что сегнетоэлектричество в рассматриваемом семействе соединений очень чувствительно к концентрации носителей заряда. Сверхбыстрое фотовозбуждение позволяет модифицировать электрон-фононное взаимодействие через перераспределение заселенности носителей заряда вблизи краев зоны. При этом не изменяется объем элементарной ячейки и не возникают связанные с допированием структурные дефекты. Поэтому мотивацией данной работы было использование сверхбыстрого рассеяния рентгеновских фотонов и расчетов на основе первых принципов для выделения роли электрон-фононного взаимодействия в фотовозбужденном состоянии РbTe.

В результате экспериментов было показано, что перераспределение носителей заряда по импульсам вблизи краев зон согласуется с ослаблением межатомных взаимодействий дальнего порядка вдоль (100) направления кубической решетки. Причиной этого является фотовозбуждение делокализованных носителей заряда из резонансных связывающих состояний в антисвязывающие состояния *p*-орбиталей. Это ослабляет факторы, ведущие к сегнетоэлектрической деформации кристаллической решетки, и стабилизирует параэлектрическую фазу. В результате поперечная акустическая фононная мода смягчается, а поперечная оптическая мода становится жестче вблизи центра зоны Бриллюэна. Согласно расчетам на основе первых принципов эти изменения фононных мод обусловлены сильным электрон-фононным взаимодействием. Полученные результаты согласуются с общепризнанной картиной химической связи в исследуемом соединении и демонстрируют важность особенностей электронных состояний вблизи краев электронных зон в формировании равновесной кристаллической структуры в резонансно связанных структурах.

Активный интерес исследователей вызывают сегнетоэлектрики-релаксоры. Эти соединения активно изучаются с 50-х годов прошлого века, но до сих пор остаются одним из наименее понятых классов материалов в физике твердого тела. Во многом это связано с отсутствием адекватных экспериментальных методов для прямой проверки разрабатываемых теоретических моделей. Как и в обычных сегнетоэлектриках, в данном семействе материалов наблюдается замороженный дипольный момент внутри доменов. Но эти домены имеют наноразмеры, хаотически ориентированы друг относительно друга и демонстрируют ориентационную мобильность. В результате переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу связан с замедлением динамики нанодоменов, фазовый переход оказывается размытым по температуре и четко определенная температура Кюри в таких соединениях отсутствует. Замораживание динамики доменов вызывает частотную зависимость диэлектрической восприимчивости. Положение температурного максимума восприимчивости зависит от частоты, сама восприимчивость растет с уменьшением частоты и принимает максимальные значения на низких частотах (ГГц и ниже), в то время как затухание ведет себя противоположным образом.

Сегнетоэлектрики-релаксоры привлекают большой интерес и с точки зрения уникальных возможностей в плане практических приложений. В частности, гигантская электромеханическая связь в данном типе материалов вызвала грандиозный прогресс в развитии сенсоров и ультразвуковых приборов.

В [43] с помощью неупругого рассеяния нейтронов исследовалась динамика кристаллической решетки и локальной атомной структуры в полярных нанообластях сегнетоэлектрика-релакcopa PMN-*x*PT {(1 - x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-*x*PbTiO₃} (x = 30%). В этом исследовании удалось наблюдать очень тонкие температурные изменения в области фононов низких частот (с помощью СИ такие тонкие эффекты на сегодня регистрировать нереально). В результате было продемонстрировано, что гибридизация локальной динамики полярных нанообластей с поперечными акустическими фононами приводит к расщеплению фононной ветви на две, одна из которых более низкочастотная, а вторая более высокочастотная по сравнению с негибридизованной фононной ветвью. Сделан вывод, что локальные колебания полярных нанообластей оказывают сильное влияние на упругую сдвиговую жесткость и этот эффект можно использовать для понимания и выработки стратегии по увеличению гигантской электромеханической связи в сегнетоэлектрикахрелаксорах.

Неупругое рассеяние нейтронов имеет неоспоримые преимущества при исследованиях водородсодержащих образцов. Водород обладает аномально большим сечением некогерентного рассеяния нейтронов, что препятствует измерениям дисперсионных соотношений для фононов на протонированных образцах. Но амплитуда когерентного рассеяния нейтронов на дейтерии (тяжелый изотоп водорода) сравнима, а во многих случаях гораздо выше амплитуд рассеяния на более тяжелых элементах, а некогерентное сечение рассеяния нейтронов на дейтерии очень мало. Дейтерирование образцов, как правило, не изменяет физико-химических свойств материалов. Это позволяет изучать динамику протонной подсистемы дейтерированных кристаллов с гораздо более высокой точностью, чем методами СИ, для которых амплитуда рассеяния рентгеновских фотонов на водороде является минимальной среди всех элементов таблицы Менделеева, поскольку электронная оболочка атома содержит всего один электрон. В [44] исследовался молекулярный димерный изолятор Мотта *k*-(BEDT-TTF)₂ $Cu[N(CN)_2]Cl$, где BEDT-TTF (ET) есть $C_6S_8[(CH_2)_2]_2$. Данное соединение относится к сегнетоэлектрикам, в которых возникновение полярной фазы обусловлено не сдвигами позиций атомов, а электронными степенями свободы, такими как спин и заряд. Температурная зависимость дисперсии фононов выявила сильное затухание низколежащих оптических мод при переходе металл-изолятор, совпадающем с переходом параэлектриксегнетоэлектрик. Наблюдаемый эффект свидетельствует об эффектах перенормировки, обусловленных зарядовыми флуктуациями. Соответственно, затухание фононных мод вблизи температуры фазовых переходов возникает за счет взаимодействия решеточных степеней свободы и внутридимерной (ЕТ), зарядовой плотности состояний.

Но и в области исследования сегнетоэлектриков неупругое рассеяние СИ вносит свой важный и уникальный вклад.

Сравнительно недавно открытый сегнетоэлектрик Bi_2SiO_5 обладает полярными свойствами при комнатной температуре благодаря скручиванию SiO_4 тетраэдров вокруг оси квазиодномерных цепочек, сформированных этими тетраэдрами. Мягкая полярная мода, ответственная за фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу, также связана с кручением SiO_4 -групп вокруг оси цепочек тетраэдров. Исследование этой мягкой моды методом рассеяния нейтронов невозможно, поскольку монокристаллы удается получить только в виде очень тонких пластин. Несмотря на гораздо худшую разрешающую способность экспериментов по неупругому рассеянию СИ по сравнению с нейтронными методами, в [45] обнаружены важные эффекты в системе по мере приближения к температуре Кюри. Во-первых, наблюдалась мягкая мода на границе зоны Бриллюэна при приближении к температуре Кюри. Во-вторых, было зарегистрировано существенное затухание фононов этой моды. Данные факты свидетельствуют о тенденции к антисегнетоэлектрическому упорядочению в изучаемом соединении. При этом в более ранних исследованиях методом спектроскопии комбинационного рассеяния была обнаружена конденсация мягкой сегнетоэлектрической моды в центре зоны Бриллюэна при температуре Кюри. Таким образом, в исследуемом соединении была обнаружена конкуренция сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического упорядочения при приближении к температуре фазового перехода.

3. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Динамика решетки полупроводниковых материалов определяет процессы теплового транспорта, а значит влияет на эффективность отвода тепла от миниатюрных приборов опто- и микроэлектроники. Кроме этого, фононы влияют на транспорт фотовозбужденных носителей заряда посредством электрон-фононного взаимодействия.

В связи с этим исследования эффектов ангармонизма и эффектов, связанных с электрон-фононным взаимодействием, вызывают большой интерес.

В [46] с использованием неупругого рассеяния СИ в геометрии на отражение была изучена решеточная динамика тонких (6.2 мкм толщиной) пленок InN, выращенных на подложке GaN/canфир. Исследованный образец имеет большое значение в технологических применениях при создании оптоэлектронных приборов и солнечных батарей. Подобные образцы недоступны для исследований нейтронными методами в силу намного более низкой яркости, достижимой на нейтронных источниках для исследования тонких пленок. В результате было получено очень хорошее согласие экспериментально измеренных дисперсионных соотношений для низкоэнергетических ветвей фононов и их поляризации с расчетами на основе первых принципов. Хорошее согласие между расчетами и экспериментом было достигнуто и для компонент тензора упругости.

С использованием неупругого рассеяния СИ в сочетании с теоретическими расчетами были проанализированы дисперсионные соотношения для фононов в эпитаксиальных пленках алмаза (25 мкм толщиной), допированных бором [47]. Была продемонстрирована сильная электрон-фононная связь в исследованном образце и получены указания на проявления неадиабатической аномалии Кона. Данная аномалия возникает, когда электронная экранировка решеточных колебаний проявляется на характерных временах, сравнимых с периодом атомных колебаний. То есть полученный результат служит указанием на нарушение адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера, которое в большинстве наблюдаемых в твердых телах эффектов очень хорошо выполняется. Учет неадиабатических эффектов в теоретических расчетах дисперсии фононов в изучаемой системе позволил получить практически идеальное согласие теории и эксперимента.

Эффективность совместного использования СИ и нейтронов продемонстрирована в [48] при исследовании эффектов локализации колебательных степеней свободы атомов за счет эффектов ангармонизма в селениде свинца PbSe. Хорошо известно, что ангармонизм фононов приводит к понижению теплопроводности. Но менее известно, что ангармонизм может приводить к локализации фононных мод даже в идеальных кристаллах, приводя к дисперсионным соотношениям, похожим на бездисперсионные моды колебаний невзаимодействующих точечных дефектов в кристаллах. Именно такой эффект наблюдался в исследованном вешестве, что проявлялось в подавлении дисперсии поперечных оптических фононов. Данный эффект дает важную информацию с точки зрения возможностей оптимизации (существенного подавления) теплопроводности полупроводниковых материалов, используемых для создания термоэлектрических преобразователей.

Можно предположить, что в рассматриваемой области методы неупругого рассеяния СИ играют если не ведущую, то по меньшей мере сравнимую с неупругим рассеянием нейтронов роль.

Тем не менее нейтронные методы имеют свою уникальную нишу в исследованиях ангармонизма полупроводников. Связано это с возможностью достичь исключительно высокой разрешающей способности в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов, которой, по всей видимости, никогда не удастся достичь при использовании СИ. Так, в [49] продемонстрирована возможность измерения энергии фононов с разрешением лучше 10 мкэВ с использованием метода спинового эха на трехосном спектрометре неупругого рассеяния нейтронов. В диапазоне температур 5-295 К были измерены изменения энергии поперечных акустических фононов в монокристалле Ge⁷⁶. Полное изменение энергии фононов в изученном диапазоне температур составило всего 0.15 мэВ.

Сочетание высокой разрешающей способности и чувствительности нейтронов к динамике водорода в кристаллах было использовано в [50] при изучении влияния времени жизни фононов на теплоперенос в метиламмонии иодида свинца. Гибридные органические-неорганические перовскиты в последнее время рассматриваются в качестве перспективных недорогих полупроводниковых материалов для солнечных батарей и других оптоэлектронных приложений. Как отмечалось выше, электрон-фононное взаимодействие играет важную роль в формировании физических свойств этих материалов. Отличительной особенностью исследованного соединения по сравнению с обычными полупроводниками является наличие сильного структурного беспорядка. Органические катионы CH₃NH₃⁺ претерпевают быстрые реориентации вокруг среднего положения в кристаллической решетке. Еще более усложняет картину динамики решетки сильная связь между органическими катионами и неорганическим окружением иодида свинца. А динамика решетки напрямую связана с транспортными свойствами фотовозбужденных носителей заряда через электрон-фононное взаимодействие. Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов с высоким (0.1 мэВ) разрешением позволили измерить времена жизни акустических фононов, которые оказались в 50-500 раз короче, чем в обычных полупроводниках. Расчеты динамики решетки с учетом эффектов ангармонизма показали, что короткие времена жизни фононов обусловлены высокой плотностью низкочастотных оптических мод колебаний. Эти моды возникают как результат большого количества степеней свободы органических катионов в сочетании с очень сильным фонон-фононным взаимодействием. Был сделан вывод, что короткие времена жизни фононов обусловливают низкую теплопроводность материала и влияют на процессы охлаждения горячих носителей заряда. Дальнейшее изучение электрон-фононного взаимодействия в аналогичных гибридных перовскитах позволит выработать стратегию направленного синтеза новых материалов для применения в качестве солнечных батарей и других оптоэлектронных **устройств**.

4. ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ

Проблемы чистой энергетики, создания новых типов источников питания стимулируют значительную активность исследований в области новых материалов, демонстрирующих протонную проводимость и проводимость по щелочным ионам.

Несмотря на высокие эксплуатационные параметры литиевых батарей, интерес к источникам питания, в которых перенос заряда осуществляется другими типами ионов, не ослабевает. Связано это с ограниченностью ресурсов металлического лития и одновременно ростом востребованности устройств хранения электроэнергии. В [51] исследован механизм диффузии ионов натрия в кобальтите натрия Na_xCoO₂. Натрий намного дешевле, а распространенность этого металла в

природе намного выше, чем у лития. При этом параметры батарей на основе натрия уступают по своим характеристикам только литиевым аналогам. Каналы диффузии ионов в кристаллах и энергии активации таких процессов определяют скорость заряда и разряда батареи в процессе эксплуатации. Квазиупругое рассеяние нейтронов на сегодня является единственным экспериментальным методом, позволяющим изучать как временные, так и пространственные характеристики процессов самодиффузии. Методы СИ для таких исследований принципиально не подходят в силу когерентного характера взаимодействия с веществом, тогда как самодиффузия есть, по сути, некогерентный процесс. Натрий оказывается хорошо подходящим ионом для изучения процессов его самодиффузии в кристаллах благодаря достаточно высокому значению некогерентного сечения рассеяния нейтронов. В сочетании с ранее проведенными измерениями проводимости материала в зависимости от концентрации x ионов натрия в кристалле позволили сделать важные выводы о факторах, как способствующих, так и препятствующих диффузии ионов. Связные многовакансионные кластеры натриевых ионов увеличивают коэффициент диффузии, а формирование дальнего упорядочения ионов в виде суперструктур подавляет диффузионную способность. Полученные данные позволяют сделать вывод, что допирование слоев переходного металла ионами щелочного металла в концентрациях, не способствующих образованию сверхструктур, ведет к формированию дефектных кластеров, способствующих хорошей диффузионной подвижности шелочных ионов.

Сложные оксиды, обладающие протонной проводимостью, привлекают особое внимание за счет большого потенциала их использования в качестве эффективных ионных электролитов для создания топливных ячеек следующего поколения. В [52] приведены результаты исследований локальной структуры и колебательной динамики протонов в $Ba_2In_2O_5(H_2O)_x$ с помощью ИК-спектроскопии, неупругого рассеяния нейтронов и расчетов методом молекулярной динамики на основе первых принципов. Нейтронное рассеяние позволяет наблюдать колебательные моды, запрещенные правилами отбора в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния, и проводить количественный анализ экспериментальных результатов. Было показано, что в соединении имеется два типа протонных позиций, отвечающих различным геометриям водородных связей. Небольшая часть протонов формирует аномально сильные водородные связи. Дегидратирование стимулирует разделение протонов в кристалле между кислородобогащенными и кислородобедненными доменами. Это указывает на сложный, анизотропный механизм транспорта протонов в

частично гидратированных фазах. Указанные закономерности мотивируют поиск способов избегать разделения фаз, возможно, посредством соответствующего катионного замещения, с целью увеличения протонной проводимости. Также данные исследования важны для понимания механизма изменений характеристик реальных топливных ячеек в процессе эксплуатации, поскольку он подразумевает периодическую гидратацию и дегидратацию.

В последние годы металлоорганические каркасные структуры привлекают внимание в качестве нового типа протонных проводников. Функционализация органических компонент, входящих в состав этих материалов, позволяет контролируемым образом вводить в структуру кислотные группы, повышающие эффективность формирования транспортных каналов для протонов. В [53] исследовалось влияние свободных фрагментов карбоновой кислоты на протонную проводимость таких соединений. В тех составах. где все карбоновые группы были связаны с металлическими центрами, несмотря на присутствие протонированных карбоновых групп, свободные карбоновые группы отсутствуют и это препятствует диффузии протонов. В составах с присутствием свободных карбоновых групп наблюдалось 100кратное увеличение протонной проводимости, и эксперименты по квазиупругому рассеянию нейтронов позволили установить микроскопический механизм и параметры процесса диффузии.

5. ДИНАМИКА БИО-И БИОМЕДИЦИНСКИХ СИСТЕМ

Традиционно в сфере изучения динамики полимеров и биологических систем, как модельных, так и реальных, нейтронное рассеяние играло определяющую роль. Это связано по меньшей мере с тремя факторами: большей чувствительностью к динамике водорода; низкочастотной динамикой, которая недоступна методам СИ в силу недостаточной разрешающей способности; слабым в отличие от СИ взаимодействием нейтронов с веществом, за счет чего исследуемая система не подвергается радиационным повреждениям. На сегодня ситуация в целом существенно не изменилась, но методы СИ продемонстрировали свою высокую эффективность при решении некоторых исключительно интересных вопросов в данной области.

В качестве примера можно привести работы по исследованию динамики биологических мембран [54 и ссылки в ней] с помощью неупругого рассеяния СИ и моделирования методом молекулярной динамики. Биологические мембраны обладают исключительной гетерогенностью по химическому составу и фазовой неоднородностью. Механизмы этой гетерогенности до сих пор окон-

чательно не выяснены. В рассматриваемой работе использовался метод неупругого рассеяния СИ для измерения дисперсии элементарных возбуждений в тонких пленках многокомпонентных фазово-разделенных смесей липидов в геометрии, когда треугольник рассеяния лежит в плоскости пленки. Нейтронное рассеяние имеет существенные ограничения для изучения подобных объектов. Во-первых, тонкие пленки дают слишком слабый сигнал для регистрации низкосветосильными методами неупругого рассеяния нейтронов. Во-вторых, для изучения многокомпонентных систем необходимо использовать дейтерированные компоненты, что может оказаться нетривиальной задачей. В-третьих, за счет чисто когерентного характера взаимодействия рентгеновских фотонов с веществом в экспериментах с СИ не возникает проблема фона некогерентного рассеяния, от которого невозможно полностью избавиться в нейтронном рассеянии.

В дополнение к ранее наблюдавшимся акустическим фононным модам в рассматриваемой работе была обнаружена оптическая мода колебаний, демонстрирующая щель при волновых векторах ниже 7 нм⁻¹. Данное наблюдение приписано антифазным колебаниям липидно-холестериновых пар в пространственно ограниченных областях с характерными размерами ~9 Å (так называемых "rafts", наличие которых в реальных биологических мембранах общепризнано). Наблюдение этой новой оптической моды колебаний дополняет информацию о механизмах взаимодействия различных компонент реальных биологических мембран. Наличие связанных пар. имеющих динамический характер, т.е. формирующихся и распадающихся на субнаносекундных временных интервалах, ранее не наблюдалось.

Но, как упомянуто выше, неупругое рассеяние нейтронов обладает неоспоримыми преимуществами, особенно при исследованиях низкочастотной динамики, которая наблюдается в большинстве полимерных биологических систем.

Металлические наночастицы обладают огромным потенциалом с точки зрения приложений в биологии и биомедицине. Для реализации этого потенциала наночастицы должны быть покрыты соответствующими функциональными органическими группами, обеспечивающими биосовместимость. Например, в [55] исследовалась динамика золотых наночастиц (25 Å), покрытых слоем полиэтиленгликоля разной толщины (примерно равным и в 2.4 раза больше радиуса наночастиц) и помещенных в раствор тяжелой воды. Поскольку процессы трансляционной динамики наночастицы как целого и релаксация в полимерном покрытии происходят на существенно различных частотах, их возможно разделить в экспериментах по нейтронному спиновому эхо. Для наночастиц с толстым полимерным покрытием экспериментально наблюдались трансляционная динамика и внутренняя динамика полимерных цепей. Последняя хорошо описывалась с помощью молекулярной динамики и подчинялась модели Роуза, в которой все степени свободы полимерной цепи подавлены, за исключением движения всей цепи как целого. Для более тонкого полимерного покрытия наблюдалась только трансляционная динамика наночастиц как целого.

Современное состояние развития методик неупругого рассеяния нейтронов позволяет изучать реальные биологические объекты, в том числе в процессе их жизнедеятельности. Внутри живых клеток находится полидисперсная смесь различных макромолекул, включая белки, полисахариды, РНК, ДНК и др. Эти макромолекулы находятся в воде, и их мобильность, третичная структура и структурная стабильность играют важную роль в физико-химических и физиологических процессах внутри клетки. В [56] изучена диффузия иммуноглобулинов в среде, имитирующей реальное внутриклеточное пространство. При анализе экспериментальных данных квазиупругого рассеяния нейтронов (за пределами стандартного подхода моделирования коллоидных систем) учитывалась полидисперсность внутриклеточной макромолекулярной смеси. Клетки бактерий Escherichia coli выращивались в дейтерированном питательном растворе, затем растворялись и из раствора удалялись мембраны. Полученная смесь использовалась как модель полидисперсной внутриклеточной среды. В результате получалась полностью дейтерированная модель внутриклеточных макромолекул, которую разбавляли в определенных концентрациях тяжелой водой и добавляли протонированные молекулы иммуноглобулина. Благодаря аномально высокому сечению некогерентного рассеяния нейтронов протонами в сигнал квазиупругого рассеяния основной доминирующий вклад вносят молекулы иммуноглобулина. В результате измерений были определены временные и пространственные параметры диффузии этих молекул в зависимости от концентрации. Полученные экспериментальные данные удалось на качественном уровне объяснить с помошью теоретической модели, учитывающей гидродинамические взаимодействия в сложной полидисперсной системе. Было обнаружено, что за счет этих взаимодействий в полидисперсной системе замедление процесса диффузии белков малого размера значительно слабее, чем в монодисперсной системе. И наоборот, для белков большого размера замедление диффузии существенно больше в полидисперсной системе, чем в монодисперсной. Данный результат важен для понимания внутриклеточных физико-химических процессов и реакций, а также кинетики формирования больших самоорганизующихся структур.

В [57] изучена динамика воды внутри живых клеток бактерий Shewanella oneidensis. Эти бакте-

рии могут существовать в условиях высоких давлений, что стало одной из мотиваций данного исследования. Бактерии находились в водном растворе под давлением 500 МПа, и динамика воды внутри клеток исследовалась методом квазиупругого нейтронного рассеяния. Для выделения сигнала от внутриклеточной воды использовалась методика дейтерирования бактерий и измерений сигналов в легкой и тяжелой воде, в которые помещались бактерии. В результате было обнаружено, что высокие давления понижают коэффициент самодиффузии воды по сравнению с условиями нормального давления, что коррелирует с повышением ее вязкости под давлением и играет важную роль в понимании механизмов диффузии ионов, биологических макромолекул и наночастиц большего размера в цитоплазме клеток. Понижение коэффициента диффузии воды приписывается изменениям размеров каналов протекания внутри клетки и взаимодействием воды со стенками этих каналов. Данная картина согласуется с развиваемыми в настоящее время моделями структуры клеток прокариотов, обладающих развитой внутренней организацией. Полученные данные также объясняют возможность блокирования транспорта больших макромолекул и внедренных в клетку наночастиц благодаря изменениям в структуре каналов под действием давления. Это коррелирует с наблюдавшимся ранее понижением скорости внутриклеточных метаболических процессов при повышении давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из изложенного выше, современные проблемы исследований конденсированных сред сосредоточены на системах с конкурирующими параметрами порядка, взаимодействием решеточных и электронных степеней свободы, наноразмерных эффектах, многокомпонентных полидисперсных системах, включая реальные биологические объекты, нестационарных явлениях. Список, конечно, далек от полноты, но в перечисленных направлениях неупругое рассеяние нейтронов и неупругое рассеяние СИ позволяют получать важную информацию о свойствах таких систем. Для изучения различных аспектов одной и той же проблемы зачастую оказывается более эффективным тот или иной подход. В некоторых случаях обе методики позволяют получать взаимодополняющую информацию, и говорить конкуренции этих методик представляется 0 контрпродуктивным. То есть при планировании экспериментального исследования важно ориентироваться на ожидаемые результаты и, соответственно, выбирать наиболее подходящий и доступный метод. Как правило, и что очень важно, современные исследовательские группы используют не одну методику, а целый комплекс различ-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

ных методов исследований. Именно такой подход в подавляющем большинстве рассмотренных выше исследований позволил получить уникальную информацию о различных свойствах сложных изучаемых систем. Информационные и компьютерные технологии и использование самых современных физических методов для изучения сложных, многокомпонентных объектов становится общепризнанной методологией при проведении современных экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Белушкин А.В., Козленко Д.П., Рогачев А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2011. № 9. С. 18. https://doi.org/10.1134/S1027451011090047
- 2. *d'Astuto M., Krisch M. //* Collection SFN. 2010. V. 10. P 487
- https://doi.org/10.1051/sfn/2010010
- 3. *Baron A.Q.R.* // Synchrotron Light Sources and Free Electron Lasers / Eds. Jaeschke E.J. et al. Springer International Publishing Switzerland, 2016. P. 1643. Revised, 2018.
 - https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1504/1504.01098.pdf.
- 4. O'Shea P.G., Freund H.P. // Science. 2001. V. 292. № 5523. P. 1853. https://doi.org/10.1126/science.1055718
- Kempson I.M., Kirkbride K.P., Skinner W.M., Coumbaros J. // Talanta. 2005. V. 67. № 2. P. 286. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.05.026
- 6. Durr H.A., Eimuller T., Elmers H.J. et al. // IEEE Trans. Magn. 2009. V. 45. № 1. P.15.
- https://doi.org/10.1109/TMAG.2008.2006667
 7. Gardner J.S., Ehlers G., Faraone A., Sakai V.G. // Nature Rev. Phys. 2020. V. 2. P. 103. https://doi.org/10.1038/s42254-019-0128-1
- d'Astuto M., Calandra M., Reich S. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 174508. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174508
- Ueta D., Kobuke T., Yoshida M. et al. // Physica B. 2018. V. 536. P. 21.
- https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.110
 10. Burankova T., Hempelmann R., Wildes A., Embs J.P. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 14452. https://doi.org/10.1021/jp5092416
- Parker S.F., Lennon D., Albers P.W. // Appl. Spectrosc. 2011. V. 65. № 12. P. 1325. https://doi.org/10.1366/11-06456
- Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Solopova N.A. et al. // Sci. Adv. 2016. V. 2. № 7. P. e1600341. https://doi.org/10.1126/sciadv.1600341
- Kozlenko D., Kichanov S., Lukin E., Savenko B. // Crystals. 2018. V. 8. P. 331. https://doi.org/10.3390/cryst8080331
- 14. *Hattori T., Sano-Furukawa A., Machida S. et al.* // High Pressure Res. 2019. V. 39. № 3. P. 417. https://doi.org/10.1080/08957959.2019.1624745
- Metz A., Steiner M. // Neutron News. 1995. V. 6. № 3. P. 18.

https://doi.org/10.1080/10448639508217695
16. Zaliznyak I.A., Tranquada J.M. // Strongly Correlated Systems. Experimental Techniques / Eds. Avella A., Mancini F. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag,

2015. P. 205.

- https://doi.org/10.1007/978-3-662-44133-6_7
- 17. *Алексеев П.А.* // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187. № 1. С. 65.
- https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.04.037785 18. *Krannich S., Sidis Y., Lamago D et al.* // Nat. Commun.
- 2015. V. 6. P. 8961. https://doi.org/10.1038/ncomms9961
- Паршин П.П., Чумаков А.И., Алексеев П.А. и др. // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. Вып. 6. С. 1233. https://doi.org/10.7868/S004445101612018X
- Kalt J., Sternik M., Sergueev I. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 121409(R). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.121409
- 21. Haverkort M.W. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 167404.
 - https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.167404
- Ament L.J.P., van Veendaal M., Devereaux T.P., van den Brink J. // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. P. 705. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.705
- van den Brink J. // Quantum Materials: Experiments and Theory Modeling and Simulation. Forschungszentrum Juelich. 2016. V. 6. P. 12.2. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.705
- Jia C., Wohlfeld K., Wang Y. et al. // Phys. Rev. X. 2016.
 V. 6. P. 021020.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevX.6.021020
- Иванов А.С. Дис. "Спектры магнитных и решеточных возбуждений высокотемпературных сверхпроводников"... д-ра физ.-мат. Наук. С.-Петербург, СПбПУ, 2017.
- 26. *Chaix L., Ghiringheli G., Peng Y.Y. et al.* // Nature Phys. 2017. V. 13. P. 952.
- https://doi.org/10.1038/nphys4157
- 27. Yu Li, Yamani Z., Song Y. et al. // Phys. Rev. X. 2018. V. 8. P. 021056. https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.021056
- Weber F, Parshall D., Pintschovius L. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 014516. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.014516
- 29. Suzuki H., Gretarsson H., Ishikawa H. et al. // Nature Mater. 2019. V. 18. P. 563. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0327-2
- Buhot J., Measson M.A., Gallais Y. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 035129. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.035129
- Jain A., Krautloher M., Porras J. et al. // Nature Phys. 2017. V. 13. P. 633.
- https://doi.org/10.1038/nphys4077
 32. Kim J., Casa D., Upton M.H et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 177003.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.177003 33. Lu Xingye, McNally D.E., Moretti Sala M. et al. // Phys.
- Rev. Lett. 2017. V. 118. P. 027202. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.027202
- 34. Vale J.G., Calder S., Donnerer C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 227203. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.227203
- 35. *Rossi M., Henriquet C., Jacobs J. et al.* // J. Synchrotron Rad. 2019. V. 26. № 5. P. 1725. https://doi.org/10.1107/S1600577519008877
- Wehinger B., Bosak A., Refson K. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2015. V. 27. P. 305401. https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/30/305401

- 37. Bosak A., Krisch M. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 224305. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.224305
- Manley M.E., Jeffries J.R., Said A.H. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 132301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.132301
- Pang J.W.L., Chernatynskiy A., Larson B.C. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 115132. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.115132
- 40. Raymond S., Bouchet J., Lander G.H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 136401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.136401
- 41. Schneeloch J.A., Xu Zhijun, Wen Jinsheng et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 064301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.064301
- 42. *Jiang M.P., Trigo M., Savic I. et al.* // Nature Commun. 2016. V. 7. P. 12291. https://doi.org/10.1038/ncomms12291
- 43. Manley M.E., Abernathy D.L., Sahul R. et al. // Sci. Adv. 2016. V. 2. P.e1501814. https://doi.org/10.1126/sciadv.1501814
- 44. *Matsuura M., Sasaki T., Iguchi S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. P. 027601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.027601
- 45. *Girard A., Taniguchi H., Souliou S.M. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 134102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134102
- 46. Serrano J., Bosak A., Krisch M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 205501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.205501
- 47. Caruso F., Hoesch M., Achatz P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. P. 017001. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.017001
- 48. *Manley M.E., Hellman O., Shulumba N. et al.* // Nature Commun. 2019. V. 10. P. 1928. https://doi.org/10.1038/s41467-019-09921-4
- 49. Li F, Shen J., Parnell S.R. et al. // J. Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 755. https://doi.org/10.1107/S1600576719008008
- 50. Gold-Parker A., Gehring P.M., Skelton J.M. et al. // PNAS. 2018. V. 115. № 47. P. 11905. https://doi.org/10.1073/pnas.1812227115
- Willis T.J., Porter D.G., Voneshen D.J. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 3210. https://doi.org/10.1038/s41598-018-21354-5
- Perrichon A., Jimenez-Ruiz M., Mazzei L. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 17626. https://doi.org/10.1039/C9TA04056K
- 53. Rought P, Marsh C., Pili S. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 1492. https://doi.org/10.1039/C8SC03022G
- Soloviov D., Cai Y.Q., Bolmatov D. et al. // PNAS. 2020.
 V. 117. № 9. P. 4749. https://doi.org/10.1073/pnas.1919264117
- 55. De Francesco A., Scaccia L., Lennox R.B. et al. // Phys. Rev. E. 2019. V. 99. P. 052504. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.052504
- 56. Grimaldo M., Lopez H., Beck C. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 1709. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b00345
- 57. Foglia F., Hazael R., Meersman F. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 8716. https://doi.org/10.1038/s41598-019-44704-3

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 67 № 1 2022

56