

няется так, что в пределе $(\nu + 1) \ll 1/(4\pi T_c \tau)$ всегда выполняется условие $d^2 H_{c2}/dT^2|_{T=T_c} > 0$. Более того, в этом пределе наклон $|dH_{c2}/dT|_{T=T_c}$ пропорционален не отношению $T_c/D_{H_{c2}}$, а значительно большей величине $1/D_{H_{c2}}\tau$.

Все указанные свойства ярко проявляются для высокотемпературных сверхпроводящих металлооксидов $\text{La}_{2-x}[\text{Sr}(\text{Ba})]_x\text{CuO}_4$ [8, 9]. Мы полагаем, что положительная кривизна $H_{c2}(T)$ в них не связана с керамической макроструктурой, а, как и в случае $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ [7], определяется микроскопическими параметрами вещества. Это было доказано в экспериментах на монокристаллах La-Sr-Cu-O [14].

Л и т е р а т у р а

- [1] *Bednorz J. G., Müller K. A.* Zeit. Phys., 1986, vol. B64, N 2, p. 189—193.
- [2] *Cava R. J., van Dover R. B., Batlogg B., Rietman E. A.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 4, p. 408—410.
- [3] *Габович А. М., Медведев В. А., Мoiseев Д. П.* в др. ФНТ, 1987, т. 13, № 8, с. 844—847.
- [4] *Сухаревский Б. Я., Цыбульский Е. О., Ксенофонтов В. Г.* в др. ФНТ, 1987, т. 13, № 8, с. 831—835.
- [5] *Габович А. М., Шпигель А. С.* ЖЭТФ, 1983, т. 84, № 2, с. 694—706.
- [6] *Machida K. J.* Phys. Soc. Jap., 1984, vol. 53, N 2, p. 712—720.
- [7] *Габович А. М., Мoiseев Д. П.* УФН, 1986, т. 150, № 4, с. 599—623.
- [8] *Uchida S. et al.* Jap. J. Appl. Phys. Lett., 1987, vol. 26, N 3, p. L196—L197.
- [9] *Carone D. W., Hinks D. G., Jorgensen J. D., Zhang K.* Appl. Phys. Lett., 1987, vol. 50, N 9, p. 543—544.
- [10] *Bilbro G., McMillan W. L.* Phys. Rev., 1976, vol. B14, N 5, p. 1887—1892.
- [11] *Mattheiss L. F.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 10, p. 1028—1030.
- [12] *Heland E., Werthamer N. R.* Phys. Rev., 1966, vol. 147, N 1, p. 288—294.
- [13] *Воронько М. П., Габович А. М., Шпигель А. С.* ФТТ, 1987, т. 29, № 10, с. 3186—3188.
- [14] *Batlogg B. et al.* Phys. Rev., 1987, vol. B35, N 10, p. 5340—5342.

Институт металлофизики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
25 декабря 1987 г.

УДК 621.375.592 : 539.166

Физика твердого тела, том 30, в. 6, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 6, 1988

МЕХАНИЗМ ДВУХЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ НЕЙТРАЛЬНЫМИ И ИОНИЗОВАННЫМИ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$

Ф. С. Насрединов, Л. В. Прокофьева, Ф. П. Кесаманлы,
А. А. Агзамов, К. Т. Уразбаева, П. П. Серегин

Олово в халькогенидах свинца ведет себя как донорная примесь [1]. Нейтральное (Sn^{2+}) и ионизованное (Sn^{4+}) состояния донорного центра олова были идентифицированы методом мёссбауэровской спектроскопии, причем для частично компенсированного PbSe при 295 К наблюдался процесс двухэлектронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} [2]. Однако остается открытым вопрос о кинетических характеристиках, описывающих процесс двухэлектронного обмена, и о самом механизме этого процесса.

Настоящая работа посвящена выяснению этих вопросов на примере изучения состояния примесных атомов олова в твердых растворах $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$. Твердые растворы получали методом сплавления исходных компонент в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом при 600 °С

в течение 300 часов. Однофазность образцов контролировалась рентгеноструктурным анализом. Мёссбауэровские спектры ^{119}Sn снимались при 80 и 295 К на спектрометре электродинамического типа с источником $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$.

Как и в случае PbS и PbSe , для твердых растворов $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ наблюдается электрическая активность примесных атомов олова — в спектрах частично компенсированных образцов $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ наблюдаются две линии, отвечающие Sn^{2+} и Sn^{4+} . Таким образом, олово является электрически активным донором, причем ионизация донорного центра олова связана с переносом двух электронов в валентную зону.

Величины R , ν и E для твердых растворов $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$

Состав твердого раствора	R	ν , с^{-1}	E , эВ
$\text{Pb}_{96}\text{Sn}_2\text{NaTlS}_{100}$	0.93	$1 \cdot 10^7$	0.088
$\text{Pb}_{96}\text{Sn}_2\text{NaTlS}_{60}\text{Se}_{40}$	0.93	$3 \cdot 10^7$	0.060
$\text{Pb}_{96}\text{Sn}_2\text{NaTlS}_{50}\text{Se}_{50}$	0.94	$7 \cdot 10^7$	0.038
$\text{Pb}_{96}\text{Sn}_2\text{NaTlS}_{40}\text{Se}_{60}$	0.90	$8 \cdot 10^7$	0.034
$\text{Pb}_{96}\text{Sn}_2\text{NaTlS}_{20}\text{Se}_{80}$	1.16	$1 \cdot 10^8$	0.029
$\text{Pb}_{96}\text{Sn}_2\text{NaTlSe}_{100}$	1.20	$1 \cdot 10^8$	0.029
$\text{Pb}_{98}\text{SnNaSe}_{100}$	1.25	$1 \cdot 10^8$	0.029
Погрешности	± 0.01		± 0.005

Примечание. R — отношение площадей под спектрами Sn^{2+} и Sn^{4+} при 80 К, ν — частота электронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} при 295 К, E — энергия активации процесса электронного обмена.

Как видно из таблицы, были приготовлены образцы $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$, для которых выдерживались одинаковые концентрации атомов олова N и акцепторных примесей N_a (натрий, таллий). Поскольку олово является двухэлектронным донором, а натрий и таллий — одноэлектронными акцепторами, то следовало ожидать, что при 80 К в мёссбауэровских спектрах таких образцов будут наблюдаться две линии (Sn^{2+} и Sn^{4+}) одинаковой интенсивности. Однако, как видно из таблицы, для всех сплавов $R = [\text{Sn}^{2+}]/[\text{Sn}^{4+}] \neq 1.00$ (здесь $[\text{Sn}^{2+}]$, $[\text{Sn}^{4+}]$ — площади под линиями, отвечающими состояниям Sn^{2+} и Sn^{4+}). Может быть две причины отклонения R от значения 1.00: во-первых, если различаются величины коэффициентов Мёссбауэра для состояний Sn^{2+} (f_n) и Sn^{4+} (f_n), и, во-вторых, если донорный уровень олова лежит на фоне валентной зоны.

Для исключения систематической ошибки в определении концентраций центров Sn^{2+} и Sn^{4+} из величины R мы учли, что для R может быть записано выражение

$$R = \frac{f_n}{f_n} \frac{N_n}{N_n} = 2 \frac{f_n}{f_n} \frac{N}{N_n - p} - \frac{f_n}{f_n}, \quad (1)$$

где N_n , N_n — концентрации центров Sn^{2+} и Sn^{4+} , p — концентрация дырок. Были синтезированы сплавы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, легированные натрием и таллием, измерены величины R и p (при 80 К) и построена зависимость R от $N/(N_n - p)$ (рис. 1). Видно, что экспериментальные данные хорошо описываются формулой (1), а экстраполяция этой зависимости на $N/(N_n - p) = 0$ позволяет определить отношение $f_n/f_n = 0.93 \pm 0.01$. Для состояния Sn^{4+} коэффициент Мёссбауэра оказывается выше, чем для состояния Sn^{2+} . Этот факт не является неожиданным, так как всегда для соединений Sn^{4+} величины f больше f для одноатомных соединений Sn^{2+} . Существенно, что отношение f_n/f_n одинаково для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, и это позволяет использовать значение $f_n/f_n = 0.93$ для определения отношения $R' = N_n/N_n$ в твердых растворах $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$. Для образцов $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ с $x \geq 0.6$ имеем $R = 1.00 \pm 0.01$, т. е. для твердых растворов с $x \leq 0.6$ донорный уровень олова при 80 К лежит в запрещенной зоне. Для об-

разцов с $x \geq 0.8$ получено $R' \sim 1.25-1.35$, т. е. для твердых растворов $x \geq 0.8$ донорный уровень олова при 80 К лежит на фоне валентной зоны. Этот вывод подтверждается прямыми измерениями (эффект Холла) положения уровня олова в PbS (он лежит в запрещенной зоне) и PbSe (он лежит в валентной зоне) [1, 3]. Таким образом, эффект Мёссбауэра позволяет качественно определить положение энергетического уровня, образуемого

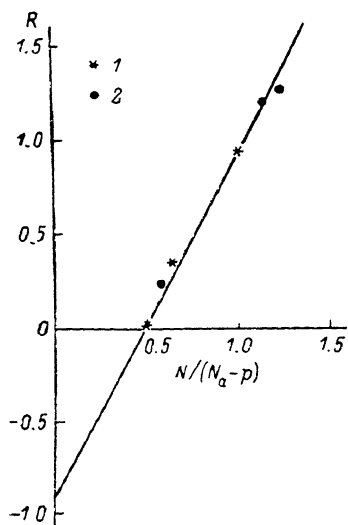


Рис. 1. Зависимость $R = [Sn^{2+}] / [Sn^{4+}]$ от $N/(N_a - p)$ для $Pb_{1-x}Sn_xS$ (1) и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (2). $[Sn^{2+}]$, $[Sn^{4+}]$ — площади под мёссбауэровскими спектрами Sn^{2+} и Sn^{4+} при 80 К; N , N_a , p — концентрации олова, акцепторов и дырок при 80 К.

примесными атомами олова в твердых растворах $PbS_{1-x}Se_x$.

Повышение температуры от 80 до 295 К для образцов, приведенных в таблице, сопровождается сближением линий Sn^{2+} и Sn^{4+} (рис. 2). Указанное

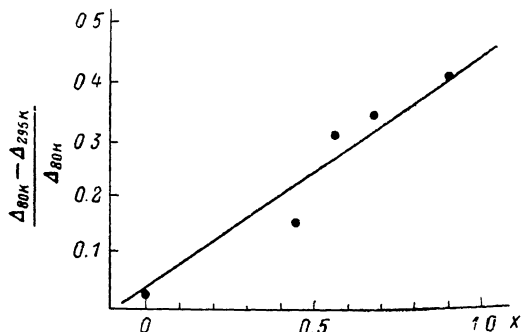


Рис. 2. Относительное изменение расстояния между линиями Sn^{2+} и Sn^{4+} в мёссбауэровских спектрах при повышении температуры от 80 до 295 К для твердых растворов $PbS_{1-x}Se_x$.

сближение обусловлено возрастанием частоты электронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} при повышении температуры. В пользу предположения о протекании процесса электронного обмена между центрами олова свидетельствует и факт значительного уширения спектральных линий при 295 К. Исходя из представлений, развитых в [2], мы оценили значение частоты электронного обмена и энергию активации процесса. Как видно из таблицы, скорость электронного обмена при 295 К растет с ростом значения « x » для твердых растворов $PbS_{1-x}Se_x$.

Были предложены два механизма, которые могут быть ответственны за электронный обмен между центрами олова: туннельный перенос электронов непосредственно между ионами олова и перенос электронов с использованием состояний валентной зоны [2]. Скорость электронного обмена в рамках первой модели должна зависеть от концентрации примесных атомов олова. Как видно из таблицы, частота электронного обмена практически не зависит от концентрации олова, и поэтому можно пренебречь обменом непосредственно между центрами.

Донорные уровни олова для составов $PbS_{1-x}Se_x$ с $x \geq 0.8$ лежат на фоне валентной зоны, и наличие энергии активации указывает на существование энергетического барьера, отделяющего локализованные состояния центров олова от делокализованных состояний валентной зоны. Донорные уровни олова для составов с $x \leq 0.6$ лежат в запрещенной зоне, и в этом случае энергия активации процесса электронного обмена имеет смысл энергетической щели между донорной полосой, образованной примесными атомами олова, и валентной зоной. Поскольку с ростом « x » донорный уровень олова уходит в глубину запрещенной зоны, то с ростом « x » должна расти и энергия активации процесса электронного обмена. Именно это и наблюдается на опыте.

- [1] Прокофьева Л. В., Виноградова М. Н., Зарубов С. В. ФТП, 1980, т. 14, № 11, с. 2201—2204.
 [2] Насредин Ф. С., Прокофьева Л. В., Курмантаев А. Н., Серегин П. П. ФТТ, 1984, т. 26, № 3, с. 862—864.
 [3] Зарубо С. В., Никулин Ю. А., Гуриева Е. А., Прокофьева Л. В., Равич Ю. И., Виноградова М. Н., Жукова Т. Б. ФТП, 1982, т. 16, № 10, с. 1892—1894.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
28 декабря 1987 г.

УДК 537.611.44/46, 536.218

Физика твердого тела, том 30, в. 6, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 6, 1988

МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО МАГНЕТИЗМА В $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{Co}, \text{Si}$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. С. Патрин, Г. А. Петраковский,
Н. В. Волков

Ранее [1] мы сообщали об обнаружении фотоиндуцированного изменения параметров антиферромагнитного резонанса (АФМР) в монокристалле гематита, легированного ионами кобальта и кремния. На частоте СВЧ колебаний $f=40$ ГГц детектируемые изменения наблюдались в слабоферромагнитной фазе в окрестности температуры перехода Морина. В температурной области, где происходит спин-переориентационный переход, температурное поведение резонансного поля АФМР коррелирует с особенностями в температурной зависимости магнитного момента в базисной плоскости кристалла [2]. Однако не ясно, что же ответственно за чувствительность гематита к облучению? Привносится ли она введением примесей, или такое свойство присуще самому кристаллу, а примеси лишь открывают область температур, доступную для измерений?

Мы продолжили наши исследования на образце, не имеющем перехода Морина вплоть до $T=4.2$ К. Монокристалл имел форму квадратной пластинки со стороной $l=2.8$ мм и толщиной $t=0.2$ мм. Среднее содержание ионов кобальта было 0.49 ат.%, и разброс по толщине составлял 24% от среднего. Содержание кремния не контролировалось. Все экспериментальные условия и геометрия эксперимента были такими же, как и прежде [1].

На рисунке приведены температурные зависимости резонансного поля (а) и ширины линии АФМР (б); 1 — для исходного кристалла и 2 — после облучения непрерывным лазером с $\lambda=1.06$ мкм при плотности излучения $S=30$ Вт/см².

Форма линии СВЧ поглощения исходного кристалла имела слабовыраженную тонкую структуру. При температурах около 200 и 70 К наблюдалось изменение этой структуры.

Как видно из рисунка, б (кривая 1), на температурной зависимости ширины линии имеются три максимума при $T \cong 200$ К, $T \cong 70$ К и в районе $T = 20$ К. После облучения (рисунок, б, кривая 2) высота низкотемпературного максимума увеличилась и произошло сглаживание высокотемпературных максимумов. В температурном поведении величины резонансного поля (рисунок, а, кривая 1) в области $T \cong 20$ К имеет место минимум. В результате облучения этот минимум стал еще глубже и в зависимости появились изломы (рисунок, а, кривая 2). Заметим, что в гематите с примесью ионов олова [3] и ранее [4] в кристаллах с другим содержанием кобальта при $T \cong 20$ К наблюдался максимум на температурной зависимости изотропной щели.