

УДК 621.315.592

# Мессбауэровские исследования двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией в кристаллических и аморфных полупроводниках (Обзор)

© Г.А. Бордовский, С.А. Немов\*, А.В. Марченко, П.П. Серегин<sup>¶</sup>

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получен 14 февраля 2011 г. Принят к печати 23 мая 2011 г.)

Обсуждаются результаты исследования донорных  $U^-$ -центров олова и германия в халькогенидах свинца методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. Рассмотрены литературные данные по идентификации амфотерных  $U^-$ -центров олова в стеклообразных бинарных халькогенидах мышьяка и германия с использованием эмиссионной мессбауэровской спектроскопии, а также в многокомпонентных халькогенидных стеклах с использованием метода абсорбционной мессбауэровской спектроскопии. Анализируются литературные данные по идентификации двухатомных  $U^-$ -центров меди в решетках полуметаллических металлооксидов меди методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. Приводятся литературные данные по обнаружению пространственной неоднородности бозе-конденсата в сверхпроводящих полупроводниковых и полуметаллических соединениях и по существованию корреляции между изменением электронной плотности в узлах кристаллической решетки и температурой сверхпроводящего перехода. Рассматриваются принципиальные возможности использования мессбауэровских  $U^-$ -центров как инструмента исследования процессов бозе-конденсации электронных пар при сверхпроводящем фазовом переходе в полупроводниках и полуметаллах.

## 1. Введение

При замещении примесным центром атома решетки в запрещенной зоне полупроводника образуется энергетический уровень, способный при изменении положения уровня Ферми отдавать (принимать) один электрон (так называемые „одноэлектронные центры“). Хаббард [1] рассмотрел поведение точечных дефектов, способных при взаимодействии с кристаллической решеткой отдавать (принимать) два электрона („двухэлектронные центры“). В запрещенной зоне полупроводников образуются две полосы локализованных состояний, разделенных на величину корреляционной энергии

$$U = E_2 - E_1, \quad (1)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — первая и вторая энергии ионизации центра.

Если  $U < 0$ , то для обозначения таких центров принят термин „двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией“ (negative  $U^-$  centers,  $U^-$ -центры).  $U^-$ -центры могут существовать в трех зарядовых состояниях (для донорных дефектов это  $M^{2+}$ ,  $M^+$  и  $M^0$ , а для амфотерных дефектов  $D^+$ ,  $D^0$ ,  $D^-$ ), которые соответствуют наличию 0, 1 и 2 электронов на центре. Промежуточное зарядовое состояние ( $M^+$  или  $D^0$ ) является неустойчивым, и каждой паре такого

состояния энергетически выгодно распасться по реакции диспропорционирования:



Идеология  $U^-$ -центров в общем виде была использована Андерсеном [2] для объяснения электрических, термических и магнитных свойств аморфных материалов (линейность температурной зависимости удельной теплоемкости, пиннинг уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны и отсутствие сигнала электронного парамагнитного резонанса). Эти представления были развиты Кастнером, Адлером и Фричше [3], постулировавшими, что нейтральным состоянием  $U^-$ -центра в халькогенидных стеклообразных полупроводниках является дефект  $D_3^0$ , а заряженными — дефекты  $D_3^+$  и  $D_1^-$  (здесь  $D$  — атом халькогена, нижний индекс обозначает координационное число, а верхний — заряд). Детально механизмы влияния  $U^-$ -центров на электрические и оптические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) были рассмотрены в монографии [4].

Первые попытки обнаружить  $U^-$ -центры в ХСП экспериментальным методом, позволяющим идентифицировать зарядовое и координационное состояние исследуемого атома (мессбауэровская спектроскопия), не были успешными [5,6]. Позднее авторы [7–16] методом мессбауэровской спектроскопии обнаружили такие центры в стеклах, полученных традиционным методом синтеза из расплава.

<sup>¶</sup> E-mail: ppseregin@mail.ru

Аналогичная ситуация сложилась в области исследования  $U^-$ -центров в кристаллических полупроводниках. Авторы работы [17] первыми рассмотрели возможность стабилизации  $U^-$ -центров в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$  и с  $U^-$ -центрами отождествляли резонансные состояния примеси индия и таллия в халькогенидах свинца. В работе [18] теоретически исследовалось влияние бистабильных амфотерных центров с отрицательной корреляционной энергией на концентрацию свободных носителей в полупроводниках, и в работе [19] тех же авторов выявлены особенности термостимулированных токов в полупроводниках в присутствии  $U^-$ -центров. В работе [20] проведен анализ температурной зависимости концентрации дырок в модели  $p$ -металла с  $U^-$ -центрами, а в [21,22] предложена модель высокотемпературной сверхпроводимости с участием  $U^-$ -центров (см. также альтернативную модель [23,24]). Ситуация усугубляется отсутствием общепринятых критериев справедливости теории высокотемпературной сверхпроводимости [25–27].

Как и в случае аморфных полупроводников, отсутствовали данные о наблюдении  $U^-$ -центров в кристаллических полупроводниках и сверхпроводниках прямыми экспериментальными методами [5]. Исключение составляли лишь примесные атомы олова в халькогенидах свинца, для которых методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  такие центры были идентифицированы и предложена модель двухэлектронных донорных центров с отрицательной корреляционной энергией (см. обзор [28]). Следует подчеркнуть, что даже для этих случаев вплоть до самого последнего времени отсутствовали параметры микроскопической модели (энергии ионизации  $E_1$  и  $E_2$ , корреляционная энергия  $U$ , температурная зависимость химического потенциала), что, естественно, ставило под сомнение однозначную интерпретацию ранних мессбауэровских исследований. В последние годы эти проблемы были решены [29–33] и, кроме того,  $U^-$ -центры были идентифицированы для примесных атомов олова [34–37] и германия [38,39], образующихся в халькогенидах свинца после радиоактивного распада материнских атомов. Особый интерес представляют работы по идентификации  $U^-$ -центров в решетках высокотемпературных сверхпроводников [40–43] и использование таких центров как инструмента исследования процессов бозе-конденсации электронных пар при фазовом переходе в сверхпроводящее состояние [39,44–49].

В настоящем обзоре обсуждаются результаты исследования  $U^-$ -центров олова и германия в халькогенидах свинца, рассмотрены литературные данные по идентификации  $U^-$ -центров олова в стеклообразных бинарных халькогенидах мышьяка и германия, а также в многокомпонентных халькогенидных стеклах. Анализируются литературные данные по идентификации двухатомных  $U^-$ -центров меди в решетках полуметаллических металлооксидов меди, а также литературные данные по

обнаружению пространственной неоднородности бозе-конденсата в сверхпроводящих полупроводниковых и полуметаллических соединениях и существования корреляции между изменением электронной плотности в узлах кристаллической решетки и температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

Сущность эффекта Мессбауэра заключается в явлении резонансного (безотдаточного) испускания и поглощения  $\gamma$ -квантов атомными ядрами, находящимися в твердом теле. Мессбауэровский эксперимент включает источник, поглотитель и детектор  $\gamma$ -квантов. В случае эмиссионной мессбауэровской спектроскопии объектом исследования служит источник  $\gamma$ -квантов (они испускаются изомером — „мессбауэровским“ изотопом, находящимся в возбужденном состоянии), а в случае абсорбционной мессбауэровской спектроскопии объектом исследования является поглотитель  $\gamma$ -квантов. Для модуляции энергии резонансных  $\gamma$ -квантов используется эффект Доплера: поглотитель приводят в движение относительно источника со скоростью  $\pm V$ , так что энергия  $\gamma$ -квантов меняется на величину  $\Delta E = \pm E_0(V/c)$ , где  $E_0$  — энергия изомерного перехода,  $c$  — скорость света в вакууме.

Мессбауэровский спектр — это зависимость счёта детектора от скорости движения источника. Если симметрия локального окружения мессбауэровского атома в источнике и поглотителе кубическая, то экспериментальный мессбауэровский спектр представляет собой одиночную линию с шириной на полувысоте  $G_0 = 2\hbar/\tau_0$ , где  $\tau_0$  — время жизни изомера. Как правило, экспериментальные спектры уширены за счёт сверхтонкого взаимодействия ядра с локальным окружением.

Если источник и поглотитель имеют одинаковую химическую форму и одинаковую температуру, то максимальное поглощение поглотителем  $\gamma$ -квантов, испущенных источником, наблюдается при нулевой скорости. Если источник и поглотитель имеют одинаковую химическую форму, но находятся при различных температурах, то из-за теплового движения атомов максимальное поглощение наблюдается при отличной от нуля скорости источника (так называемый „доплеровский сдвиг“ мессбауэровского спектра). Если источник и поглотитель имеют различную химическую форму, но находятся при одинаковой температуре, то из-за электростатического взаимодействия атомного ядра и электронной оболочки энергии изомерного перехода в источнике и поглотителе оказываются различными и максимальное поглощение также наблюдается при отличной от нуля скорости источника (так называемый „изомерный (химический) сдвиг“ мессбауэровского спектра). Конечно, в общем случае наблюдается суммарный сдвиг спектра от нулевой скорости („центральный сдвиг“ мессбауэровского спектра). Центральный сдвиг для изотопов, рассматриваемых в настоящем обзоре, позволяет определять валентное (зарядовое) состояние атома.

Если локальная симметрия мессбауэровского атома в поглотителе или в источнике ниже кубической, то

в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра  $eQ$  с тензором градиента электрического поля (ГЭП) на ядре энергетический уровень ядра расщепляется на несколько подуровней, и возникает „квадрупольное расщепление“ мессбауэровского спектра. Это взаимодействие описывается постоянной квадрупольного взаимодействия  $C = eQU_{zz}$  (здесь  $U_{zz}$  — главная компонента диагонализированного тензора ГЭП) и параметром асимметрии тензора ГЭП. Для случая изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  спектры расщепляются на две симметричные линии (такой спектр обычно называют „квадрупольный дублет“), для случая изотопов  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{73}\text{Ge}$  и  $^{129}\text{I}$  спектр расщепляется на большее число компонент (такой спектр обычно называют „квадрупольный мультиплет“). Квадрупольное расщепление спектра несет информацию о симметрии локального окружения мессбауэровского атома, а также позволяет определять эффективные заряды всех атомов, составляющих кристаллическую решетку.

## 2. $U^-$ -центры в кристаллических халькогенидах свинца

### 2.1. Двухэлектронные центры олова в халькогенидах свинца

#### 2.1.1. Идентификация $U^-$ -центров олова в халькогенидах свинца методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии [31–33].

Твердые растворы на основе халькогенидов свинца получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при  $650^\circ\text{C}$  в течение 120 ч. Образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. В качестве донорной примеси использовался сверхстехиометрический свинец, а в качестве акцепторных примесей — натрий и таллий. Исходная шихта составлялась в предположении, что примесные атомы олова, натрия и таллия замещают атомы свинца, так что состав образцов может быть записан в виде  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ ,  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Se}$  и  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Te}$  (здесь А — акцепторные примеси натрия или таллия, которые дают по одной дырке на атом вплоть до концентраций  $p \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ).

Согласно данным абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$ , в электронных образцах PbS, PbSe, содержащих олово и сверхстехиометрический свинец, центры двухвалентного шестикоординированного олова  $\text{Sn}_6^{2+}$  стабилизируются в катионной подрешетке в окружении атомов халькогена. В перекомпенсированных дырочных образцах, содержащих олово и акцепторную примесь, центры четырехвалентного шестикоординированного олова  $\text{Sn}_6^{4+}$  стабилизируются в катионной подрешетке в октаэдрическом окружении атомов халькогенов. В частично компенсированных образцах

олово стабилизируется в катионной подрешетке в виде центров  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ , причем соотношение концентраций  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  определяется соотношением концентраций олова и акцепторной примеси. В интервале температур  $T = 80\text{--}295 \text{ K}$  в мессбауэровских спектрах отсутствуют линии, отвечающие центрам трехвалентного шестикоординированного олова  $\text{Sn}_6^{3+}$ . Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов халькогенидов свинца состояния  $\text{Sn}_6^{3+}$  позволяет сделать вывод, что изовалентная примесь олова в халькогенидах свинца играет роль двухэлектронных донорных центров с отрицательной корреляционной энергией, при этом центры  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  являются нейтральными и двукратно ионизованными состояниями донорного центра.

Используя распределение Гиббса, можно получить выражение для максимальной концентрации центров  $\text{Sn}_6^{3+}$  (однократно ионизованное состояние донорного центра):

$$[N_{\text{Sn}_6^{3+}}]_{\text{max}} = N_{\text{Sn}} \left\{ 1 + 2 \frac{\sqrt{g_{\text{Sn}_6^{2+}} g_{\text{Sn}_6^{4+}}}}{g_{\text{Sn}_6^{3+}}} \exp\left[-\frac{U}{k_0 T}\right] \right\}^{-1}, \quad (3)$$

где  $N_{\text{Sn}}$  — общая концентрация олова;  $g_{\text{Sn}_6^{2+}}$ ,  $g_{\text{Sn}_6^{3+}}$  и  $g_{\text{Sn}_6^{4+}}$  — факторы вырождения для центров  $\text{Sn}_6^{2+}$ ,  $\text{Sn}_6^{3+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  соответственно;  $T$  — температура,  $k_0$  — постоянная Больцмана.

Зависимости  $[N_{\text{Sn}_6^{3+}}]_{\text{max}}$  от температуры для различных значений корреляционной энергии  $U$  приведены на рис. 1. Видно, что при выполнении условия  $|U| > 0.06 \text{ эВ}$  в области  $T \leq 300 \text{ K}$  имеем  $[N_{\text{Sn}_6^{3+}}]_{\text{max}} \ll N_{\text{Sn}}$ , и этим объясняется отсутствие линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}_6^{3+}$ , в мессбауэровских спектрах (при температурах от 80 до 295 K) частично компенсированных образцов халькогенидов свинца.

Однако, как видно из рис. 1, концентрация центров  $\text{Sn}_6^{3+}$  становится сравнимой с общей концентрацией олова при  $T \geq 400 \text{ K}$ , и в принципе возможна их идентификация методом мессбауэровской спектроскопии. Для обнаружения однократно ионизованного состояния центров олова в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  необходимо, чтобы уровень химического потенциала  $F$  был зафиксирован между уровнями  $E_1$  и  $E_2$  (выполняется

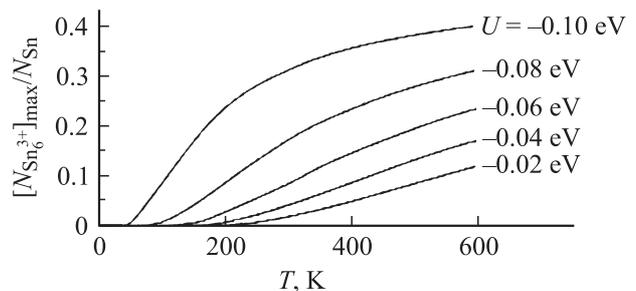
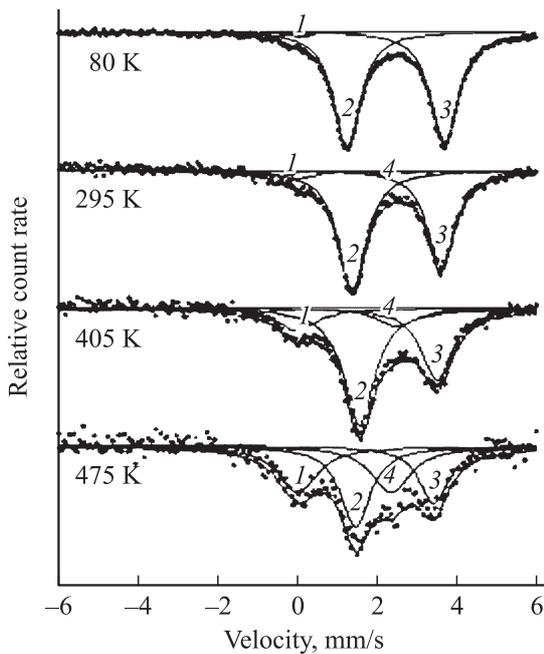


Рис. 1. Температурные зависимости максимальной концентрации  $\text{Sn}_6^{3+}$  в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$  для различных значений корреляционной энергии  $U$  [31].



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  твердого раствора  $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{S}$  при температурах 80, 295, 405 и 475 К [31]. 1, 2, 3 и 4 — состояния  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_6^{3+}$  соответственно.

при соблюдении условия  $N_A = N_{\text{Sn}}$ , где  $N_A$  — концентрация акцепторов), и необходимо провести измерение мессбауэровских спектров при относительно высоких температурах. На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  такого твердого раствора при различных температурах. Спектры, измеренные при 80 и 295 К, представляют собой наложение трех линий, отвечающих фазе  $\text{SnO}_2$ , центрам  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ , причем ширины двух последних линий одинаковы и не зависят от температуры. Сближение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ , при повышении температуры от 80 до 295 К свидетельствует о протекании медленного электронного обмена между двумя состояниями олова. Для спектров, измеренных при 405 и 475 К, продолжается сближение линий, отвечающих  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ , однако в спектре отчетливо проявляется еще одна линия, изомерный сдвиг которой отвечает однократно ионизованному состоянию донорного центра олова  $\text{Sn}_6^{3+}$ . Линия, отвечающая центрам  $\text{Sn}_6^{3+}$ , показана и на экспериментальном спектре, измеренном при 295 К, однако интенсивность этой линии не превышает статистической ошибки и она не может приниматься во внимание при обработке спектра.

Для идентификации  $U^-$ -центров олова в  $\text{PbTe}$  методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии были исследованы твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{Te}$ . Оказалось, что при любых соотношениях концентраций олова и акцепторов в мессбауэровских спектрах  $^{119}\text{Sn}$  наблюдается только одна линия, отвечающая центрам  $\text{Sn}_6^{2+}$ , локализованным в катионной подрешетке  $\text{PbTe}$ .

Это означает, что энергетические уровни олова в  $\text{PbTe}$  лежат на фоне состояний валентной зоны глубоко под уровнем химического потенциала, глубже максимально допустимых значений химического потенциала в  $\text{PbTe}$ , легированном таллием или натрием.

**2.1.2. Параметры микроскопической модели двухэлектронных примесных центров олова с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидах свинца [29,30,33].**

*Случай невырожденного полупроводника (частично компенсированные твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ ).*

Для области примесной проводимости ( $p \ll N_{\text{Sn}}, N_A$ , где  $p$  — концентрация дырок) уравнение электронейтральности может быть записано как

$$N_{\text{Sn}} \frac{2 + \frac{g_{\text{Sn}^{3+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp\left[\frac{F-E_2}{k_0T}\right]}{1 + \frac{g_{\text{Sn}^{3+}}}{g_{\text{Sn}^{4+}}} \exp\left[\frac{F-E_2}{k_0T}\right] + \frac{g_{\text{Sn}_6^{2+}}}{g_{\text{Sn}_6^{4+}}} \exp\left[\frac{2F-E_1-E_2}{k_0T}\right]} = N_A. \quad (4)$$

Для случая  $U < 0$  можно выделить две области температурной зависимости химического потенциала  $F(T)$ , различающиеся соотношением концентраций центров  $\text{Sn}_6^{3+}$  ( $N_{\text{Sn}_6^{3+}}$ ) и  $\text{Sn}_6^{4+}$  ( $N_{\text{Sn}_6^{4+}}$ ).

Область I:  $N_{\text{Sn}_6^{3+}} \gg N_{\text{Sn}_6^{4+}}$ , или  $p \approx N_{\text{Sn}_6^{3+}} = N_A$ . Этот случай реализуется при  $F-E_2 \gg k_0T$ , когда имеет место малая степень компенсации олова акцептором (т.е.  $N_{\text{Sn}} \gg N_A$ ) и выполняется условие  $F - (E_1 + E_2)/2 \gg k_0T$ . Тогда температурные зависимости химического потенциала и концентрации дырок имеют вид

$$F = E_1 + k_0T \ln \left[ \frac{N_{\text{Sn}}}{N_A} \frac{g_{\text{Sn}_6^{3+}}}{g_{\text{Sn}_6^{2+}}} \right], \quad (5)$$

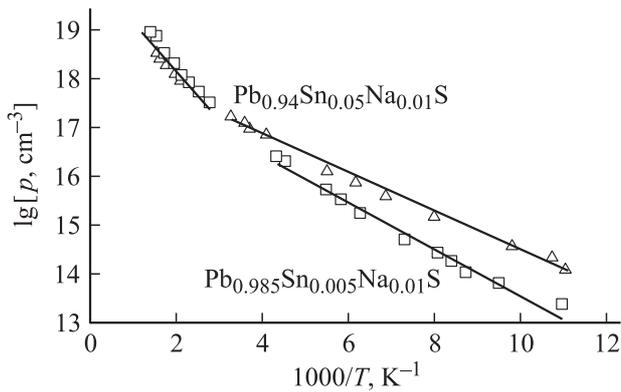
$$p = N_V \exp \left[ \frac{E_V - F}{k_0T} \right] = N_V \frac{N_A}{N_{\text{Sn}}} \frac{g_{\text{Sn}_6^{2+}}}{g_{\text{Sn}_6^{3+}}} \exp \left[ \frac{E_V - E_1}{k_0T} \right], \quad (6)$$

где  $N_V$  — эффективная плотность состояний вблизи вершины валентной зоны, при вычислении которой следует учитывать поправку Кейна на непараболичность валентной зоны  $\text{PbS}$ ,  $E_V$  — энергия вершины валентной зоны.

Область II:  $N_{\text{Sn}_6^{3+}} \ll N_{\text{Sn}_6^{4+}}$  или  $2N_{\text{Sn}_6^{4+}} = N_A$ . Этот случай реализуется при  $F < E_2$ , когда имеет место большая степень компенсации олова акцептором, причем выполняется либо условие  $2N_{\text{Sn}} - N_A \ll N_A$  (но при этом  $2N_{\text{Sn}} - N_A > 0$ ), либо условие  $\exp[U/k_0T] \ll 1$  (т.е.  $|U| \gg k_0T$  и имеет место область низких температур). Тогда температурные зависимости химического потенциала и концентрации дырок имеют вид

$$F = \frac{E_1 + E_2}{2} + k_0T \ln \left[ \frac{g_{\text{Sn}_6^{4+}}}{g_{\text{Sn}_6^{2+}}} \frac{2N_{\text{Sn}} - N_A}{N_A} \right], \quad (7)$$

$$p = N_V \exp \left[ \frac{E_V - F}{k_0T} \right] = N_V \sqrt{\frac{g_{\text{Sn}_6^{4+}}}{g_{\text{Sn}_6^{2+}}} \frac{2N_{\text{Sn}} - N_A}{N_A}} \times \exp \left[ \frac{E_V - (E_1 + E_2)/2}{k_0T} \right]. \quad (8)$$



**Рис. 3.** Температурные зависимости концентрации дырок в образцах  $Pb_{0.94}Sn_{0.05}Na_{0.01}S$  и  $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S$  [33].

Для определения корреляционной энергии следует обратить внимание на то, что, согласно уравнениям (6) и (8), энергии активации, проявляющиеся в температурной зависимости концентрации дырок в образцах  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_yS$ , должны зависеть от соотношения концентрацией олова и акцептора. Были синтезированы твердые растворы  $Pb_{0.94}Sn_{0.05}Na_{0.01}S$  (удовлетворяют требованиям, предъявляемым к области I) и  $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S$  (удовлетворяют требованиям, предъявляемым к области II). На рис. 3 приведены температурные зависимости концентрации дырок для них. Для твердых растворов  $Pb_{0.94}Sn_{0.05}Na_{0.01}S$  и  $Pb_{0.985}Sn_{0.005}Na_{0.01}S$  энергия активации для собственной проводимости ( $T > 450$  К)  $E_0 = 0.210(2)$  эВ, а энергии активации в области примесной проводимости различаются на величину  $0.027$  эВ, что соответствует  $U = -(0.054 \pm 0.005)$  эВ, а также  $E_V + E_1 = 0.078(4)$  эВ и  $E_V + E_2 = 0.132(4)$  эВ.

**Случай невырожденного полупроводника (частично компенсированные твердые растворы  $Pb_{1-x-y}Sn_xA_ySe$ ).**

Если

$$E = E_V - k_0T\varepsilon \tag{9}$$

и

$$F = E_V - k_0T\mu \tag{10}$$

(здесь  $E$  — энергия электрона в эВ,  $\mu$  и  $\varepsilon$  — расстояния в единицах  $k_0T$  соответственно от уровня Ферми и от уровня с энергией  $E$  до потолка валентной зоны), то в рамках модели Кейна для концентрации дырок в валентной зоне получаем

$$p = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{d0}k_0T)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \left( 1 + 2\varepsilon \frac{k_0T}{E_g} \right) \times \left( 1 + \varepsilon \frac{k_0T}{E_g} \right)^{1/2} \frac{1}{\exp(\varepsilon - \mu) + 1} d\varepsilon, \tag{11}$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны, температурная зависимость  $E_g$  задается формулой  $E_g(T) =$

$= E_{g0}(1 + 4 \cdot 10^{-4}T)$ ,  $E_{g0}$  — ширины запрещенной зоны при  $T = 0$  К,  $m_{d0}$  — значение эффективной массы плотности состояний у вершины валентной зоны при  $T = 0$ . Уравнение (11) позволяет определить температурную зависимость  $F(T)$  путем сравнения экспериментально измеренной зависимости  $p(T)$  с табулированными значениями интеграла в правой части этого уравнения.

Для определения температурной и концентрационной зависимостей химического потенциала были синтезированы твердые растворы  $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$ , содержащие в различных соотношениях олово и натрия. Мессбауэровские спектры  $^{119}Sn$  всех образцов представляют собой наложение двух одиночных линий, отвечающих центрам  $Sn_6^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$ , причем интенсивность линии  $Sn_6^{4+}$  возрастает с ростом концентрации натрия (при фиксированном содержании олова). Тот факт, что концентрация центров  $Sn_6^{4+}$  существенно меньше удвоенной концентрации натрия, свидетельствует о расположении энергетических уровней олова на фоне состояний валентной зоны.

Были измерены температурные зависимости концентрации дырок для синтезированных образцов  $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_ySe$ . По табулированным значениям интеграла в правой части уравнения (11) для температур 100, 200, 300, 400, 500 и 600 К определялись зависимости  $F(T)$ . Для всех исследованных образцов химический потенциал находится в валентной зоне, зависимости  $F(T)$  носят линейный характер,

$$F = F_0 + ak_0T, \tag{12}$$

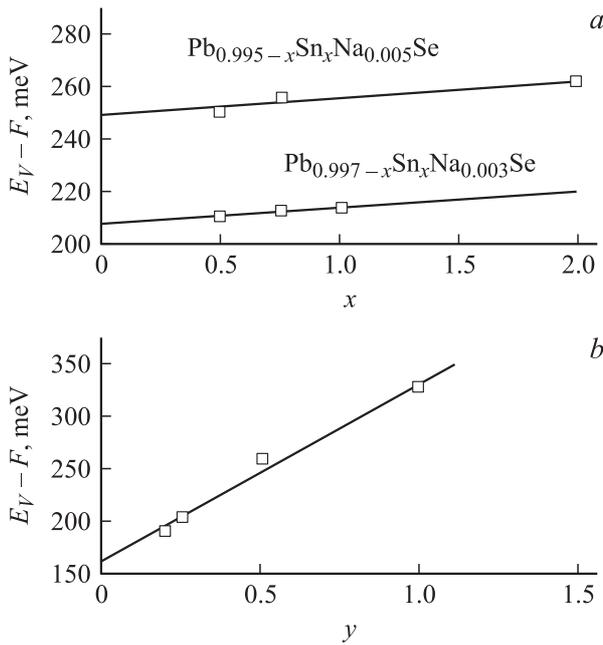
где  $\alpha = (1/k_0)(dF/dT)$ , причем для образцов  $Pb_{1-x}Sn_xNa_{0.003}Se$  экстраполяция к  $T = 0$  К дает значение  $E_V - F_0 = 209(5)$  мэВ, а для образцов  $Pb_{1-x}Sn_xNa_{0.005}Se$  — значение  $E_V - F_0 = 256(5)$  мэВ.

Существенно, что для фиксированной концентрации олова (2 ат%) величина  $F_0$  линейно зависит от концентрации натрия (рис. 4, а), причем экстраполяция к нулевой концентрации натрия дает значение  $E_V - F_0 = 162(5)$  мэВ. Для фиксированной концентрации натрия величина  $F_0$  слабо зависит от концентрации олова (рис. 4, б), а экстраполяция к нулевой концентрации олова дает значения  $E_V - F_0 = 249(5)$  мэВ (для концентрации натрия 0.5 ат%) и  $E_V - F_0 = 208(5)$  мэВ (для концентрации натрия 0.3 ат%).

Для определения среднего значения энергии  $E_0 = (E_1 + E_2)/2$  и корреляционной энергии  $U$  следует вычислить степень заполнения примесных центров олова электронами:

$$\xi = \frac{N_{Na} - p}{N_{Sn}} = 2 \frac{1 + \exp\left(\frac{U}{2k_0T}\right) \exp\left(\frac{F_0 - E_0}{k_0T}\right) \exp \alpha}{1 + 2 \exp\left(\frac{U}{2k_0T}\right) \exp\left(\frac{F_0 - E_0}{k_0T}\right) \exp \alpha + \exp\left(2 \frac{F_0 - E_0}{k_0T}\right) \exp 2\alpha}, \tag{13}$$

откуда следует, что при  $T \rightarrow 0$  К  $F_0 - E_0 > 0$ , если концентрация дырок при  $T = 0$  К  $p_0 = N_{Na}$  (для



**Рис. 4.** *a* — зависимости химического потенциала  $E_V - F$  для твердых растворов  $Pb_{0.995-x}Sn_xNa_{0.005}Se$  и  $Pb_{0.997-x}Sn_xNa_{0.003}Se$  от концентрации олова  $x$  [30]. *b* — зависимость химического потенциала  $E_V - F$  для твердого раствора  $Pb_{0.98-y}Sn_{0.02}Na_ySe$  от концентрации натрия  $y$  [30].

$F_0 - E_0 > 130$  мэВ это возможно при концентрации натрия  $N_{Na} < 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , т.е. при  $x < 0.018$ ) и  $F_0 - E_0 < 0$ , если  $N_{Na} > 2N_{Sn} + 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При промежуточных концентрациях натрия  $F_0 = E_0$ . Исходя из состава исследованных образцов следует заключить, что во всех случаях справедливо соотношение  $F_0 = E_0$ , причем корреляционная энергия  $U$  может быть определена из выражения

$$U = 2k_0T \ln \left[ \frac{\exp \alpha}{2} \frac{\xi}{1 - \xi} - \frac{\exp \alpha}{2} \left( 2 + \frac{\xi}{1 - \xi} \right) \right] \quad (14)$$

с использованием экспериментальных величин  $\alpha$  и  $\xi$ . Процедура определения  $U$  проводилась для температуры 100 К (поскольку при более высоких температурах необходимо учитывать температурную зависимость  $E_0$ ), и при этом получено  $U = -(65 \pm 10)$  мэВ.

### 2.1.3. Идентификация $U$ -центров олова в халькогенидах свинца методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии [34–37].

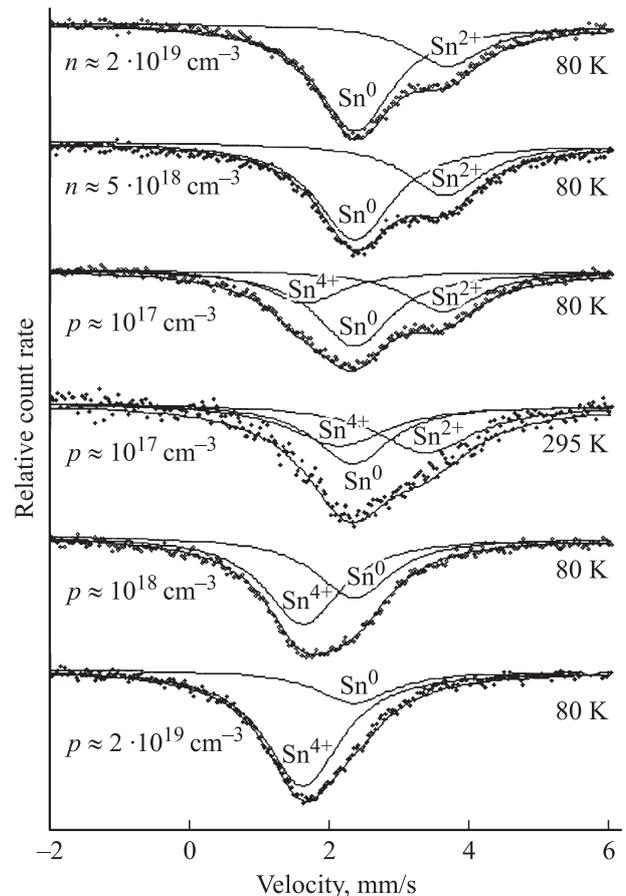
Мессбауэровские источники готовили путем сплавления халькогенидов свинца с металлическим  $^{119m}Sn$  и безносительными препаратами  $^{119}Sb$ ,  $^{119m}Te$ , так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы и теллура не превышала  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Исходные образцы  $PbS$  и  $PbSe$  были электронного (с избытком свинца,  $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и дырочного (с избытком халькогена,  $p \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) типов проводимости.

Результаты, полученные методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119m}Sn$  ( $^{119m}Sn$ ),

согласуются с литературными данными, полученными методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии.

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}Sn$  ( $^{119m}Sn$ ) показано, что примесные атомы сурьмы в решетках  $PbS$  и  $PbSe$  распределяются между катионными и анионными подрешетками (рис. 5). В электронных образцах основная часть сурьмы локализована в анионной подрешетке, и с возрастанием концентрации носителей тока возрастает доля таких атомов сурьмы. В дырочных образцах основная часть сурьмы локализована в катионной подрешетке, и с возрастанием концентрации носителей тока доля таких атомов возрастает.

После радиоактивного распада атомов  $^{119}Sb$  в анионной подрешетке  $PbS$  и  $PbSe$  образуется шестикоординированное олово, в локальном окружении которого находятся атомы свинца. Изомерный сдвиг мессбауэровского спектра  $^{119}Sn$  такого центра не зависит от типа проводимости материала и типичен для интерметаллических соединений олова  $Sn_6^0$ . Иными словами, центры  $Sn_6^0$  являются электрически неактивными. Атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада  $^{119}Sb$ , в



**Рис. 5.** Мессбауэровские спектры при 80 и 295 К электронных и дырочных образцов  $PbSe$ :  $^{119}Sb$  с различной концентрацией носителей [37]. Показано разложение экспериментальных спектров на компоненты, отвечающие  $Sn^0$ ,  $Sn_6^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$ .

катионной подрешетке PbS и PbSe образуют донорные  $U^-$ -центры (были идентифицированы как нейтральные,  $\text{Sn}_6^{2+}$ , так и двукратно ионизованные,  $\text{Sn}_6^{4+}$ , примесные центры). Как видно из рис. 5, для дырочных образцов  $\text{PbSe}:\text{}^{119}\text{Sb}$  после их отжига возможно получение мессбауэровских спектров, содержащих одновременно состояния  $\text{Sn}_6^0$  (олово в анионной подрешетке),  $\text{Sn}_6^{2+}$  (нейтральный донорный  $U^-$ -центр олова в катионной подрешетке) и  $\text{Sn}_6^{4+}$  (двукратно ионизованный донорный  $U^-$ -центр олова в катионной подрешетке). Существенно, что для  $\text{PbS}:\text{}^{119}\text{Sn}$  изомерные сдвиги линий  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  указанных спектров практически не зависят от температуры измерения спектров (80 или 295 K), тогда как для  $\text{PbSe}:\text{}^{119}\text{Sb}$  повышение температуры измерения спектров сопровождается сближением линий  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ . Эти факты объясняются процессами электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова. Учитывая малые концентрации примесных атомов  $^{119m}\text{Sn}$ , образующихся после радиоактивного распада  $^{119}\text{Sb}$ , следует сделать вывод, что электронный обмен реализуется с использованием состояний разрешенных зон.

При интерпретации эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{119m}\text{Te}(\text{}^{119m}\text{Sn})$  в халькогенидах свинца предполагалось, что материнские атомы  $^{119m}\text{Te}$  замещают атомы халькогена в решетках PbS и PbSe. В результате захвата электрона из внутренней оболочки материнского атома образуется возбужденный дочерний атом. Его возбуждение снимается либо путем радиационных переходов, либо путем эмиссии оже-электронов, и в результате возникает спектр зарядов дочерних ионов олова. Ионизованный атом может сместиться из нормального узла решетки, а испускание антинейтрино в процессе электронного захвата сообщает атому энергию отдачи, что также способствует появлению смещенных атомов олова.

Мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Te}(\text{}^{119m}\text{Sn})$  электронных образцов PbS и PbSe отвечают присутствию центров  $\text{Sn}_6^0$  (атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада атомов  $^{119m}\text{Te}$  в анионной подрешетке и имеющие в локальном окружении только атомы свинца) и  $\text{Sn}_6^{2+}$  (атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада атомов  $^{119m}\text{Te}$  в катионной подрешетке и имеющие в своем локальном окружении только атомы халькогена). Мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Te}(\text{}^{119m}\text{Sn})$  дырочных образцов наряду с интенсивной линией  $\text{Sn}_6^0$  содержат и менее интенсивную линию, отвечающую состоянию  $\text{Sn}_6^{4+}$  (атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада атомов  $^{119m}\text{Te}$  в катионной подрешетке и имеющие в своем локальном окружении только атомы халькогена). Очевидно, что спектры  $\text{Sn}_6^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$  в решетках PbS и PbSe отвечают атомам олова, возникшим после распада атомов  $^{119m}\text{Te}$  и сместившимся за счет значительной величины энергии отдачи из анионных в катионные узлы решетки, образовав при этом изоэлектронные примеси замещения. Зарядовое состояние атомов олова, образующихся в катионной подрешетке

PbS и PbSe после радиоактивного превращения  $^{119m}\text{Te}$ , зависит от положения уровня химического потенциала, и, следовательно, атомы олова образуют двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией.

## 2.2. Двухэлектронные центры германия в халькогенидах свинца [38,39,44,45]

Учитывая схожесть в химических свойствах олова и германия, следует ожидать, что германий в халькогенидах свинца может образовывать двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией. В настоящем разделе приводятся результаты исследования состояния примесных атомов германия в халькогенидах свинца методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{73}\text{As}(\text{}^{73}\text{Ge})$ .

Мессбауэровские источники  $\text{PbX}:\text{}^{73}\text{As}$  готовили либо методом сплавления электронных и дырочных образцов PbX с безносительным препаратом  $^{73}\text{As}$  (концентрация атомов мышьяка в образцах была  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), либо методом диффузионного легирования поликристаллических образцов PbSe радиоактивным  $^{73}\text{As}$  в вакуумированных кварцевых ампулах при 700 K (исходные образцы были вырожденными, дырочного типа проводимости,  $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

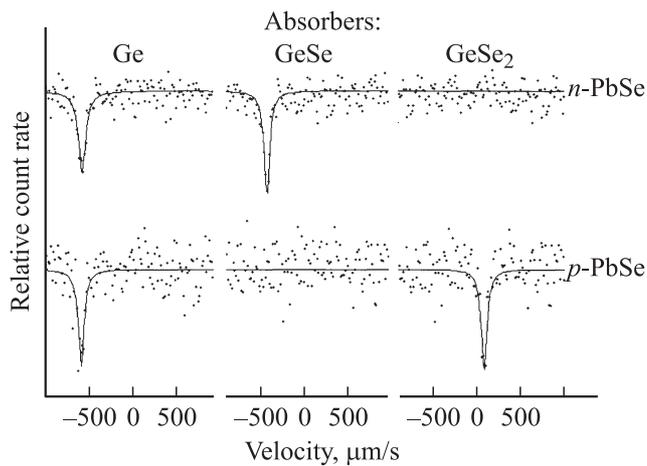
Мессбауэровские спектры  $^{73}\text{As}(\text{}^{73}\text{Ge})$  измерялись при температурах 80 и 295 K. Поскольку невозможно в одном экспериментальном спектре  $^{73}\text{Ge}$  зарегистрировать зарядовые состояния  $\text{Ge}^0$ ,  $\text{Ge}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$ , спектры снимались с использованием поглотителей либо в виде монокристаллической пленки германия (регистровались спектры, отвечающие центрам  $\text{Ge}^0$ ), либо в виде кристаллических пленок GeX (регистровались спектры, отвечающие центрам  $\text{Ge}^{2+}$ ), либо в виде кристаллических пленок  $\text{GeX}_2$  (регистровались спектры, отвечающие центрам  $\text{Ge}^{4+}$ ).

### 2.2.1. $\text{PbX}:\text{}^{73}\text{As}$ , приготовленные методом сплавления.

Типичные мессбауэровские спектры источников  $\text{PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$   $n$ - и  $p$ -типа проводимости с различными поглотителями приведены на рис. 6. Аналогичный вид имеют мессбауэровские спектры источников  $\text{PbS}:\text{}^{73}\text{As}$ . Все спектры представляют собой одиночные линии.

Спектры электронных образцов  $\text{PbS}:\text{}^{73}\text{As}$  и  $\text{PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$  с поглотителем Ge имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для интерметаллических соединений германия, и они приписаны центрам  $\text{Ge}_6^0$  в анионной подрешетке PbS и PbSe соответственно. Спектры электронных образцов  $\text{PbS}:\text{}^{73}\text{As}$  и  $\text{PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$  с поглотителями GeX имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений двухвалентного германия, и они приписаны центрам  $\text{Ge}_6^{2+}$  в катионной подрешетке PbS и PbSe соответственно. При использовании поглотителей  $\text{GeX}_2$  экспериментальные спектры электронных образцов  $\text{PbS}:\text{}^{73}\text{As}$  и  $\text{PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$  не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую погрешность.

Спектры дырочных образцов  $\text{PbS}:\text{}^{73}\text{As}$  и  $\text{PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$  с поглотителем Ge отвечают центрам  $\text{Ge}_6^0$ . Спектры с поглотителями  $\text{GeX}_2$  имеют изомерный сдвиг, ожидаемый



**Рис. 6.** Эмиссионные мессбауэровские спектры источников  $n\text{-PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$  и  $p\text{-PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$  при 295 К с поглотителями Ge, GeSe и GeSe<sub>2</sub> [38].

для соединений четырехвалентного германия, и они приписаны центрам  $\text{Ge}_6^{4+}$ . При использовании поглотителей GeX экспериментальные спектры дырочных образцов  $\text{PbS}:\text{}^{73}\text{As}$  и  $\text{PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$  не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую.

Примесный центр германия в катионной подрешетке PbS или PbSe представляет собой изоэлектронную примесь замещения. Факт зависимости зарядового состояния этого центра от типа проводимости матрицы свидетельствует о том, что изоэлектронная примесь германия в PbS и PbSe является электрически активной и играет роль двухэлектронного донора: в электронных образцах спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра, а в дырочных — двукратно ионизованному состоянию. Примесный центр германия в анионной подрешетке PbS или PbSe представляет собой антиструктурный дефект и, как следует из независимости изомерного сдвига спектра этого центра от типа проводимости образцов, зарядовое состояние антиструктурного дефекта не зависит от положения уровня Ферми.

Для электронных и дырочных образцов  $\text{PbTe}:\text{}^{73}\text{As}$  спектры отвечают присутствию центров  $\text{Ge}_6^0$  в анионной подрешетке и  $\text{Ge}_6^{2+}$  в катионной подрешетке. Отсутствие в спектрах линий, отвечающих центрам  $\text{Ge}_6^{4+}$ , свидетельствует в пользу того, что примесные атомы германия в катионной и анионной подрешетках  $\text{PbTe}$  электрически неактивны.

### 2.2.2. $\text{PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$ , приготовленный методом диффузионного легирования.

В условиях проведенного диффузионного отжига изменялась концентрация селена (т.е. изменялось положение уровня Ферми), и время отжига выбиралось таким, чтобы в мессбауэровских спектрах одновременно присутствовали линии, отвечающие двух- и четырехвалентному германию (т.е. чтобы уровень Ферми находился в области уровней германия). Сближение с ростом

температуры линий, отвечающих состояниям  $\text{Ge}_6^{2+}$  и  $\text{Ge}_6^{4+}$ , свидетельствует о существовании электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами германия.

## 3. $U^-$ -центры олова в халькогенидных стеклообразных полупроводниках

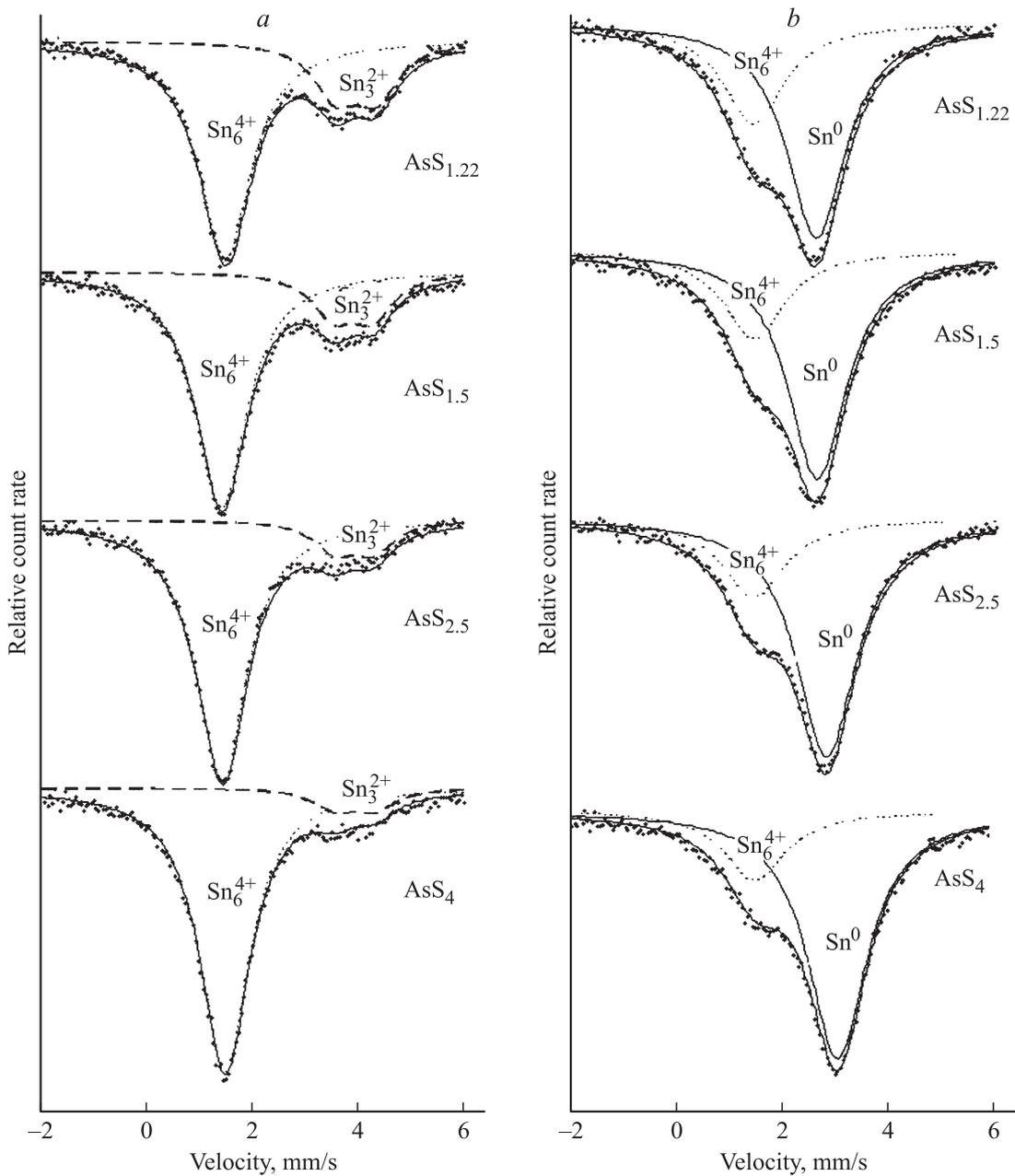
### 3.1. $U^-$ -центры олова в халькогенидах мышьяка

Для идентификации  $U^-$ -центров в халькогенидах мышьяка ( $\text{AsS}_4$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{AsSe}_4$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AsSe}$  и  $\text{As}_2\text{Te}_3$ ) была использована эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе  $^{129}\text{Te}$  ( $^{129}\text{I}$ ) [12,13]. Предполагалось, что материнский изотоп  $^{129}\text{Te}$  занимает положения атомов халькогенов. Анализ величин квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров  $^{129}\text{Te}$  ( $^{129}\text{I}$ ) позволил идентифицировать два координационных состояния атомов халькогенов в структурной сетке стекол и изменение соотношения этих состояний по мере изменения состава стекла. Вместе с тем результаты исследований [12,13] не могут служить подтверждением существования в структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией, поскольку параметры мессбауэровских спектров  $^{129}\text{Te}$  ( $^{129}\text{I}$ ) не позволяют определить зарядовое (валентное) состояние атомов халькогенов.

Однако  $U^-$ -центры были обнаружены в стеклообразных халькогенидных полупроводниках с помощью эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ),  $^{119}\text{Sb}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) и  $^{119\text{m}}\text{Te}$  ( $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ) [15,16]. Объектами исследований служили стеклообразные сплавы  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ . Мессбауэровские источники готовили путем сплавления готовых стеклообразных образцов с металлическим оловом, меченым изотопом  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , и безносительными препаратами  $^{119}\text{Sb}$ ,  $^{119\text{m}}\text{Te}$ , так что оценочная концентрация примесных атомов олова в образцах не превышала  $10^{18}\text{ см}^{-3}$ , а сурьмы и теллура —  $10^{17}\text{ см}^{-3}$ . Стеклообразные  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , легированные изотопами  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119\text{m}}\text{Te}$ , получали закалкой расплава на воздухе.

#### 3.1.1. Материнские атомы $^{119\text{m}}\text{Sn}$ [15].

Мессбауэровские спектры образцов  $\text{As}_2\text{X}_3:\text{}^{119\text{m}}\text{Sn}$  представляли собой одиночные, несколько уширенные линии, изомерные сдвиги которых отвечают атомам олова, образующим с атомами халькогена в своем ближайшем окружении структурные единицы, характерные для соединений четырехвалентного шестикоординированного олова ( $\text{Sn}_6^{4+}$ ). Иными словами, для них реализуется модель Губанова–Мотта (согласно этой модели, примесные атомы в структуре стекол проявляют максимальные валентности и поэтому не могут образовывать в запрещенной зоне полупроводника энергетические уровни).



**Рис. 7.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sb}$  (a) и  $^{119m}\text{Te}$  (b) стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  [16]. Показано разложение экспериментальных спектров на синглеты, отвечающие центрам  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}^0$ , и квадрупольный дублет, отвечающий центрам  $\text{Sn}_3^{2+}$ .

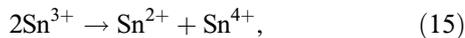
### 3.1.2. Материнские атомы $^{119}\text{Sb}$ [15,16].

Мессбауэровские спектры образцов  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$  представляют собой наложение одиночной уширенной линии, изомерный сдвиг которой отвечает центрам  $\text{Sn}_6^{4+}$ , и плохо разрешенного квадрупольного дублета, изомерный сдвиг которого типичен для соединений двухвалентного трехкоординированного олова  $\text{Sn}_3^{2+}$ , имеющего в своем ближайшем окружении атомы халькогена (см. рис. 7, a). Доля центров  $\text{Sn}_6^{4+}$  возрастает с увеличением содержания в стекле атомов халькогена.

При интерпретации мессбауэровских спектров  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$  предполагалось

изовалентное замещение атомами трехвалентной сурьмы атомов трехвалентного мышьяка в структурной сетке стекла. Методом ядерного квадрупольного резонанса на изотопе  $^{75}\text{As}$  в структуре стеклообразных соединений  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  наблюдается одна широкая линия [50–53]. Таким образом, и в мессбауэровских спектрах  $\text{As}_2\text{S}_3 : ^{119}\text{Sb}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3 : ^{119}\text{Sb}$  следовало ожидать появления одного состояния атомов  $^{119m}\text{Sn}$ . Однако в действительности в этих спектрах наблюдаются два состояния атомов олова. Для объяснения этого факта следует иметь в виду, что электронный распад  $^{119}\text{Sb}$  сопровождается оже-процессом и появлением

высокозаряженных дочерних атомов  $^{119m}\text{Sn}$ . Эти атомы за время, много меньшее  $\tau_0 \approx 18$  нс, переходят в зарядовое состояние, отвечающее зарядовому состоянию материнских атомов  $^{119}\text{Sn}^{3+}$ , и, поскольку трехвалентное состояние не характерно для соединений олова, протекает процесс диспропорционирования



который проявляется в мессбауэровских спектрах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$  в виде линий, отвечающих состояниям  $\text{Sn}_3^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ . Сравнивая уравнения (1) и (15), можно заключить, что состояние  $\text{Sn}_3^{2+}$  в мессбауэровских спектрах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119}\text{Sb}$  отвечает однократно ионизованному акцептору, состояние  $\text{Sn}_6^{4+}$  отвечает однократно ионизованному донору, а неустойчивое состояние  $\text{Sn}^{3+}$  представляет собой нейтральное состояние амфотерного двухэлектронного центра олова с отрицательной корреляционной энергией.

### 3.1.3. Материнские атомы $^{119m}\text{Te}$ [15,16].

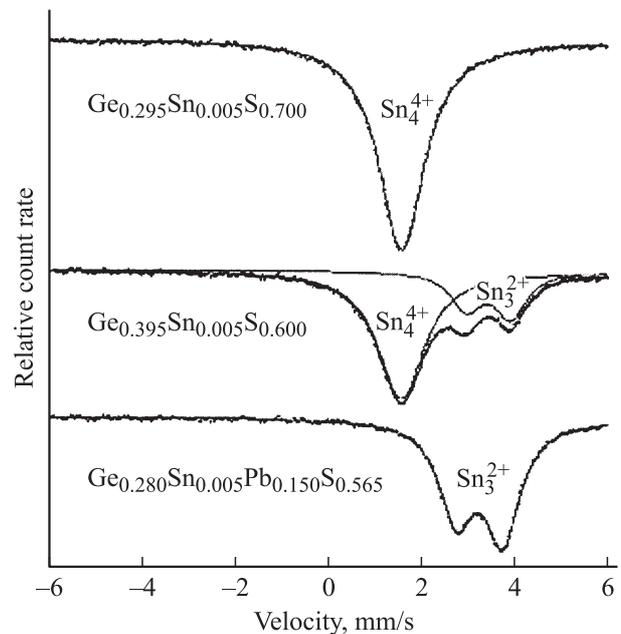
Эмиссионные мессбауэровские спектры стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119m}\text{Te}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119m}\text{Te}$  представляют собой наложение двух уширенных линий (см. рис. 7, b). Более интенсивная линия имеет изомерный сдвиг, который для стекол, обогащенных халькогеном, отвечает атомам олова, имеющим в своем окружении атомы мышьяка. Этот спектр следует приписать центрам олова  $\text{Sn}^0$ , образовавшимся в структурной сетке стекла после распада материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$  в узлах халькогена.

Для объяснения появления в мессбауэровских спектрах стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119m}\text{Te}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119m}\text{Te}$  второй (менее интенсивной) линии следует иметь в виду, что образованию мессбауэровского уровня  $^{119m}\text{Sn}$  после распада  $^{119m}\text{Te}$  предшествует двойной электронный захват, причем максимальная энергия отдачи испускаемого нейтрино для дочернего зонда составляет  $\sim 24$  эВ. Это позволяет ожидать в мессбауэровских спектрах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} : ^{119m}\text{Te}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} : ^{119m}\text{Te}$  появления состояний, отвечающих атомам  $^{119m}\text{Sn}$ , смещенным из этих узлов. Менее интенсивная линия имеет изомерный сдвиг, зависящий от химической природы халькогена, и она отвечает центрам  $\text{Sn}_6^{4+}$ , сместившимся за счет энергии отдачи из структурной сетки, образованной атомами халькогена.

### 3.2. $U^-$ -центры олова в стеклообразных халькогенидах германия [14]

Настоящий раздел посвящен исследованию локальной структуры атомов олова в стеклообразных полупроводниках систем  $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$  методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$ : предполагалось, что примесные атомы олова изовалентно замещают атомы германия в структурной сетке стекла и локальная структура олова отражает локальную структуру атомов германия.

Стекла синтезировались из элементарных веществ в вакуумированных до  $10^{-3}$  мм рт.ст. тонкостенных кварцевых ампулах при  $950^\circ\text{C}$  с последующей закалкой

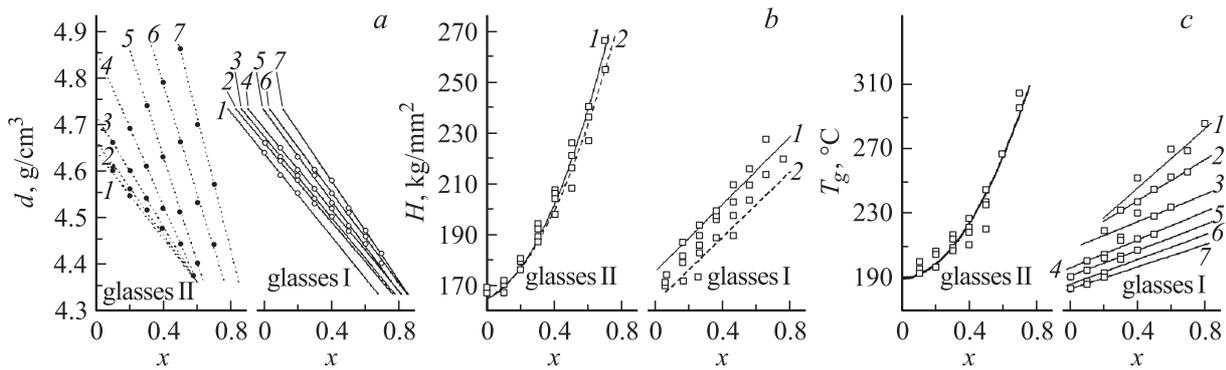


**Рис. 8.** Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  стекол  $\text{Ge}_{0.295}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_{0.700}$ ,  $\text{Ge}_{0.395}\text{Sn}_{0.005}\text{S}_{0.600}$  и  $\text{Ge}_{0.280}\text{Sn}_{0.005}\text{Pb}_{0.150}\text{S}_{0.565}$  [14]. Показано разложение экспериментальных спектров на синглет, отвечающий центрам  $\text{Sn}_4^{4+}$ , и квадрупольный дублет, отвечающий центрам  $\text{Sn}_3^{2+}$ .

расплава ( $\sim 1$  г) погружением в воду. Стеклообразное состояние фиксировали по отсутствию включений, отсутствию линий на дебаграммах и раковистому излому. Олово в виде обогащенного до 92% изотопа  $^{119}\text{Sn}$  вводилось в исходную шихту (его концентрация составляла 0.5 ат%).

Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  стекол, обогащенных халькогеном ( $x \geq 0.66$ ), представляют собой одиночные линии, отвечающие четырехвалентному олову (рис. 8), причем величина изомерного сдвига спектров стекол  $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$  и  $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$  типична для олова, имеющего в локальном окружении только атомы халькогена. Особо отметим, что даже для стекла  $\text{Ge}_{0.195}\text{Sn}_{0.005}\text{Te}_{0.8}$  характерно присутствие в мессбауэровском спектре  $^{119}\text{Sn}$  только четырехвалентного состояния олова, причем изомерный сдвиг спектра близок к изомерному сдвигу мессбауэровского спектра  $\alpha\text{-Sn}$ , для которого известна идеальная система тетраэдрических связей. Иными словами, в указанных стеклах атомы олова являются четырехвалентными и четырехкоординированными  $\text{Sn}_4^{4+}$ .

Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  стекол, обедненных халькогеном ( $x < 0.66$ ), представляют собой наложение линии, отвечающей  $\text{Sn}_4^{4+}$ , и квадрупольного дублета, отвечающего двухвалентному трехкоординированному олову  $\text{Sn}_3^{2+}$ , изомерный сдвиг которого типичен для олова, имеющего в локальном окружении только атомы халькогена. Это позволяет заключить, что валентное и координационное состояния атомов олова в стеклах  $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$  зависят от содержания халькогена в составе стекла, причем атомы олова об-



**Рис. 9.** Зависимости от  $x$  плотности  $d$  (а), микротвердости  $H$  (б), температуры размягчения  $T_g$  (с) стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe_2)_x$  (стекла I) и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$  (стекла II) [8]. а:  $z = 0.8$  (1), 0.7 (2), 0.6 (3), 0.5 (4), 0.4 (5), 0.3 (6), 0.2 (7). б:  $z = 0.2$  (1) и 0.8 (2); для остальных значений  $z$  экспериментальные зависимости лежат между 1 и 2. с:  $z = 0.2$  (1), 0.3 (2), 0.4 (3), 0.5 (4), 0.6 (5), 0.7 (6), 0.8 (7).

разуют в структуре стекол двухэлектронные амфотерные центры с отрицательной корреляционной энергией: центры  $Sn_4^{4+}$  отвечают ионизованным донорам, а центры  $Sn_3^{2+}$  — ионизованным акцепторам. Во всех случаях в локальном окружении атомов германия находятся только атомы халькогена.

Особенностью вхождения примесных атомов олова в структурную сетку стекол типа  $Ge_{40}X_{60}$  является зависимость соотношения двух- и четырехвалентного олова в стекле от присутствия в стекле атомов свинца — для стекол, содержащих свинец ( $Ge_{28.5}Pb_{15}S_{56.5}$  и  $Ge_{27}Pb_{17}Se_{56}$ ), в мессбауэровских спектрах  $^{119}Sn$  наблюдаются только центры  $Sn_3^{2+}$  (рис. 8). Поскольку свинец в структуре таких стекол только двухвалентен, можно сделать вывод, что примесные атомы олова преимущественно стабилизируются в положениях свинца в двухвалентном состоянии. Здесь ситуация близка к той, что наблюдается для примесных атомов олова в халькогенидах свинца: олово замещает свинец и в электронном образце стабилизируется в состоянии  $Sn^{2+}$  (ионизованное состояние акцепторного центра).

### 3.3. $U^-$ -центры олова в многокомпонентных стеклах [7–11]

Согласно современным представлениям, в гомогенном халькогенидном стеклообразном полупроводнике атомы, составляющие структурную сетку стекла, используют все свои валентные электроны на образование связей с окружающими атомами (модель Губанова–Мотта [4]). Однако, как было показано выше, возможны стеклообразные системы, которые не соответствуют модели Губанова–Мотта. Следовало ожидать, что к числу таких систем принадлежат стекла  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ , для которых, если исходить из их состава, возможно присутствие в структурной сетке атомов олова как в четырехвалентном, так и в двухвалентном состояниях.

Настоящий раздел посвящен сравнительному исследованию стекол систем  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe_2)_x$ ,  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ ,  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$ , различающихся возможным валентным состоянием атомов олова.

Образцы получались сплавлением элементарных веществ в вакуумированных до  $10^{-3}$  мм рт.ст. кварцевых ампулах. Синтез проводился при 1250 К в течение 4 ч при вибрационном перемешивании расплава. Закалка расплава весом 5 г проводилась на воздухе.

Согласно параметрам мессбауэровских спектров  $^{119}Sn$ , в системах  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe_2)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$  олово находится только в состоянии  $Sn_6^{4+}$ , тогда как в системах  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Tl_2Se)_x$  олово стабилизируется в двух состояниях —  $Sn_6^{4+}$  и  $Sn_3^{2+}$ , причем в ближайшем окружении олова находятся только атомы халькогена. Параметры спектров  $Sn_3^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$  не зависят от состава стекла, но отношение площадей под спектрами  $Sn_3^{2+}$  и  $Sn_6^{4+}$  зависит от соотношения в шихте  $GeSe$ ,  $Tl_2Se$  и  $SnSe$ .

Температурные зависимости электропроводности стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe_2)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$  носят активационный характер, появления примесной проводимости не отмечается. Это соответствует правилу Губанова–Мотта. Как видно из рис. 9, для этих стекол наблюдаются линейные зависимости плотности  $d$ , микротвердости  $H$  и температуры стеклования  $T_g$  от состава. Это позволяет сделать вывод, что стекла  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe_2)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Tl_2Se)_x$  построены из структурных единиц, отвечающих соединениям  $As_2Se_3$ ,  $SnSe_2$ ,  $GeSe_2$  и  $As_2Se_3$ ,  $SnSe_2$ . Действительно, в рамках такой модели замена структурных единиц  $As_2Se_3$  ( $d = 4.60$  г/см<sup>3</sup>) на  $SnSe_2$  ( $d = 5.13$  г/см<sup>3</sup>) в стеклах должна приводить к возрастанию плотности, что и

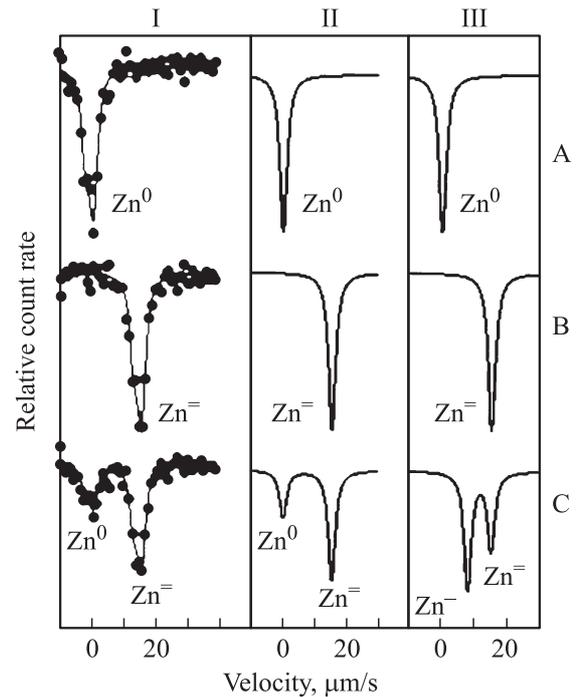
наблюдается (рис. 9). Увеличение микротвердости при замене селенида мышьяка на селенид олова в структуре этих стекол естественным образом коррелирует с увеличением их температуры размягчения.

Температурные зависимости электропроводности стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Te_2Se)_x$  также носят активационный характер, появления примесной проводимости для стекол, содержащих как малые, так и большие количества  $Sn_3^{2+}$ , не отмечается. Это противоречит модели Губанова–Мотта, и должен существовать более общий механизм, ответственный за отсутствие примесной проводимости стекол, содержащих атомы с ненасыщенными химическими связями. Предполагается, что такой механизм должен включать представления о существовании в структуре этих стекол  $U^-$ -центров. В этом случае центр  $Sn_3^{2+}$  рассматривается как однократно ионизованный акцептор, центр  $Sn_6^{4+}$  — как однократно ионизованный донор, а центр  $Sn^{3+}$  — как нейтральное состояние амфотерной примеси. Химический потенциал оказывается закрепленным между энергетическими уровнями олова и, как результат, не наблюдается примесная проводимость.

Как и в случае стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe_2)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(Te_2Se)_x$ , зависимости плотности стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Te_2Se)_x$  от состава линейны и замена  $As_2Se_3$  на  $SnSe$  сопровождается возрастанием плотности (рис. 9). Это согласуется с данными по плотности  $As_2Se_3$  ( $d = 4.60 \text{ г/см}^3$ ) и  $SnSe$  ( $d = 6.18 \text{ г/см}^3$ ). Однако стабилизация центров  $Sn_3^{2+}$  в стеклах кардинально меняет характер зависимостей микротвердости и температуры стеклования от состава (рис. 9). Зависимости от состава физических свойств стекол  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$  и  $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(Te_2Se)_x$  могут быть объяснены в рамках модели многокомпонентных стекол как полупроводниковых твердых растворов (в данном случае это твердые растворы на основе структурных единиц соединений  $As_2Se_3$ ,  $AsSe$ ,  $GeSe_2$ ,  $GeSe$ ,  $SnSe_2$ ,  $SnSe$  и  $As_2Se_3$ ,  $AsSe$ ,  $Te_2Se$ ,  $SnSe_2$ ,  $SnSe$ ).

#### 4. $U^-$ -центры цинка в кремнии [39]

Примесные атомы цинка в кремнии являются акцепторами и образуют в запрещенной зоне два глубоких энергетических уровня. Очевидно, что либо эти уровни относятся к двухэлектронным акцепторным центрам цинка с  $U > 0$  (так что цинк в зависимости от положения уровня Ферми может стабилизироваться в трех зарядовых состояниях — нейтральном,  $Zn^0$ , однократно,  $Zn^-$ , и двукратно,  $Zn^{2-}$ , ионизованном), либо эти уровни относятся к двухэлектронным акцепторным центрам цинка с  $U < 0$  (так что центр  $Zn^-$  оказывается нестабильным и спонтанно распадается по реакции  $2Zn^- \rightarrow Zn^0 + Zn^{2-}$ ). Для выбора между двумя возможными моделями необходима



**Рис. 10.** Экспериментальные мессбауэровские спектры (I) примесных атомов  $^{67}Zn$  в кремнии при 4.2 К для образцов А (спектр отвечает центрам  $Zn^0$ ), В (спектр отвечает центрам  $Zn^-$ ), С (спектр отвечает присутствию  $Zn^-$  и  $Zn^0$ ) и расчетные мессбауэровские спектры  $^{67}Zn$  для образцов А, В, С при  $U < 0$  (II) и  $U > 0$  (III) [39]. Скоростная шкала всех спектров приводится относительно спектра образца А.

идентификация центров  $Zn^0$  и  $Zn^-$ , а также экспериментальное определение соотношения концентраций этих центров в зависимости от положения уровня Ферми. Эти данные были получены с использованием эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}Ga(^{67}Zn)$ .

Были измерены мессбауэровские спектры  $^{67}Ga(^{67}Zn)$  трех образцов кремния:

образец А — исходный образец был дырочным с концентрацией  $p = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; после диффузионного легирования радиоактивным галлием ( $^{67}Ga$ ) тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились;

образец В — исходный образец был электронным с концентрацией  $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; после диффузионного легирования галлием тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились;

образец С — исходный образец был электронным с концентрацией  $n = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; вначале было проведено диффузионное легирование образца цинком (при  $1080^\circ\text{C}$  в течение 60 ч с последующим снятием с поверхности слоя  $\sim 100 \text{ мкм}$ ; концентрация цинка в образце стала  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), так что низкоомный исходный образец ( $\sim 0.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) стал высокоомным ( $\sim 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) без изменения типа проводимости; затем было проведено диффузионное легирование галлием, после этого тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились.

Считалось, что диффузионное введение изотопа  $^{67}\text{Ga}$  в кремний гарантирует стабилизацию как материнского,  $^{67}\text{Ga}$ , так и дочернего,  $^{67}\text{Zn}$ , атомов в положении замещения.

Мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  измерялись при 4.2 К с поглотителем  $^{67}\text{ZnS}$ . Спектры образцов А и В представляли собой одиночные линии, причем переход от дырочного к электронному образцу приводит к сдвигу центра тяжести  $S$  спектра в область положительных скоростей (см. рис. 10, I). Очевидно, спектр образца А отвечает нейтральным центрам  $^{67}\text{Zn}^0$ , а спектр В — двукратно ионизованным центрам  $^{67}\text{Zn}^-$ . Возрастание  $S$  при переходе от  $\text{Zn}^0$  к  $\text{Zn}^-$  свидетельствует о возрастании электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  и, следовательно, о локализации на мессбауэровском центре двух электронов.

Спектр образца С представляет собой наложение спектров образцов А и В (см. рис. 10, I). На рис. 10, II, III приведены ожидаемые формы мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Zn}$  для случаев  $U < 0$  и  $U > 0$ . Сравнение экспериментальных и расчетных мессбауэровских спектров однозначно свидетельствует в пользу того, что для двухэлектронных центров цинка в кремнии  $U < 0$ .

## 5. $U^-$ -центры меди в металлооксидах меди [40—43]

В настоящее время предложено много различных моделей для объяснения природы высокотемпературной сверхпроводимости [25—27], но лишь немногие из них доведены до состояния, когда возможно не только делать заключение о соответствии их известным экспериментальным фактам, но и делать предположения о новых ожидаемых эффектах. В частности, в работах [23,24] результаты исследований свойств высокотемпературных сверхпроводников систем  $\text{LaSrCuO}$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{YBaCuO}$  проанализированы в рамках модели, предполагающей, что механизмом, ответственным за высокотемпературную сверхпроводимость, является взаимодействие электронов с двухатомными двухэлектронными центрами с отрицательной корреляционной энергией. В указанных соединениях пара соседних катионов меди представляет собой двухэлектронный центр с отрицательной корреляционной энергией ( $U^-$ -центр). В этой модели постулируется, что при достаточно низких температурах созданные допированием дырки в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  локализованы в  $\text{CuO}_2$ -плоскости на ионах кислорода, принадлежащих кислородному октаэдру, введенные допированием дырки в  $\text{YBaCuO}$  локализованы вокруг ионов  $\text{Cu}$  в  $\text{CuO}_3$ -цепочках на ионах кислорода, а электроны в  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  — на ионах меди.

Справедливость указанного предположения может быть проверена путем сравнения экспериментальных и рассчитанных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия, описывающего взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра-зонда с тен-

зором градиента электрического поля (ГЭП) на ядре. В результате такого сравнения оказывается возможным измерить эффективные заряды атомов, а отклонение зарядов от стандартных значений дает возможность судить о пространственном распределении электронов и дырок.

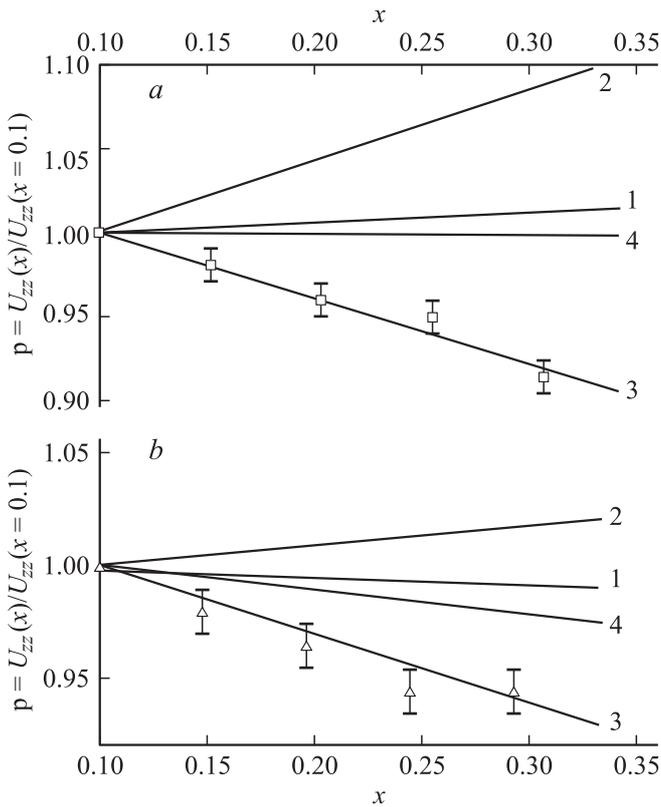
Перспективным методом экспериментального определения параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в твердых телах является мессбауэровская спектроскопия на „кристаллических“ зондах, т.е. зондах, на ядрах которых ГЭП возникает преимущественно за счет ионов кристаллической решетки. В частности, для металлооксидов меди следует использовать эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  и  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ : при легировании указанных соединений изотопом  $^{67}\text{Cu}$  кристаллический зонд  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  после радиоактивного распада  $^{67}\text{Cu}$  оказывается в медных узлах решетки, а при легировании указанных соединений изотопом  $^{67}\text{Ga}$  кристаллический зонд  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  после радиоактивного распада  $^{67}\text{Ga}$  оказывается в узлах редкоземельного металла.

Мессбауэровские источники готовились методом диффузии изотопов  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$  в готовые керамики. Мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  и  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  снимались со стандартным поглотителем  $\text{ZnS}$  при 4.2 К.

В частности, эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  и  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  керамики  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  представляют собой квадрупольные триплеты, отвечающие единственному состоянию дочерних атомов  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  как в узлах меди, так и в узлах лантана. Мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$  и  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  позволяют определить постоянную квадрупольного взаимодействия  $C = eQU_{zz}(1 - \gamma)$  и параметр асимметрии  $\eta = (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}$  (здесь  $U_{xx}$ ,  $U_{yy}$ ,  $U_{zz}$  — компоненты тензора кристаллического ГЭП,  $eQ$  — квадрупольный момент ядра  $^{67}\text{Zn}$ ,  $\gamma$  — коэффициент Штернхеймера).

Компоненты тензора кристаллического ГЭП рассчитывались в рамках модели точечных зарядов, при этом учитывалось, что в решетке  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  атомы лантана, стронция и меди занимают единственные позиции, тогда как атомы кислорода занимают две равнозаселенные кристаллографически неэквивалентные позиции O(1) и O(2). Тензоры решеточных сумм  $U_{pq}$  от всех подрешеток для узлов  $\text{La}(\text{Sr})$  и  $\text{Cu}$  диагональны в кристаллографических осях и аксиально симметричны.

Использование модели точечных зарядов позволяет определить лишь компоненты тензора кристаллического ГЭП и параметр асимметрии. Поскольку отсутствуют надежные данные по величинам  $eQ$  и  $\gamma$ , то для керамики  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  было проведено сравнение отношений  $C(x)/C(x=0.1)$  и  $p = U_{zz}(x)/U_{zz}(x=0.1)$ , которые не должны зависеть от коэффициента Штернхеймера и квадрупольного момента  $^{67}\text{Zn}$  (здесь  $C(x)$ ,  $U_{zz}(x)$  и  $C(x=0.1)$ ,  $U_{zz}(x=0.1)$  обозначают соответствующие величины для керамики  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  с текущим значением  $x$  и  $x=0.1$ ). На рис. 11 приведены зависимости  $p(x)$  для узлов меди и лантана. Расчет  $U_{zz}$  был проведен



**Рис. 11.** Зависимости  $p = U_{zz}(x)/U_{zz}(x = 0.1)$  от  $x$  для узлов меди (а) и узлов лантана (б) решетки  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  для моделей 1–4 (см. в тексте). Точки — данные по величинам  $C(x)/C(x = 0.1)$ , полученные методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) (а) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) (б) [40].

для четырех моделей: 1) дырка находится в подрешетке меди, 2) дырка находится в подрешетке O(1), 3) дырка находится в подрешетке O(2), 4) дырка равномерно распределена между подрешетками O(1) и O(2). Как видно из рис. 11, уменьшение  $p = U_{zz}(x)/U_{zz}(x = 0.1)$  с ростом  $x$  для центров  $\text{Zn}^{2+}$  в узлах меди и лантана может быть количественно объяснено, если дырка преимущественно локализована в подрешетке атомов кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди. Таким образом, на основе сравнения экспериментальных и расчетных параметров тензора кристаллического ГЭП показано, что дырки, появляющиеся в результате замещения  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  в решетке  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , локализованы преимущественно на атомах кислорода, находящихся в одной плоскости с атомами меди. Аналогичные результаты были получены для решеток  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (электроны, появляющиеся в решетке  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  за счет замещения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  на  $\text{Ce}^{4+}$ , локализованы в подрешетке меди) и  $\text{YBaCuO}$  (дырки в решетках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  и  $\text{YBa}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$  локализованы вокруг ионов Cu в  $\text{CuO}_3$ -цепочках на ионах кислорода). Эти результаты находятся в согласии с моделью, предполагающей, что механизм, ответственным за высоко-

температурную сверхпроводимость, является взаимодействие электронов с двухатомными двухэлектронными центрами с отрицательной корреляционной энергией.

## 6. Мессбауэровские $U^-$ -центры как инструмент исследования процесса бозе-конденсации в сверхпроводниках

### 6.1. Бозе-конденсация электронных пар в сверхпроводниках

Согласно микроскопической теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ), в основе явления сверхпроводимости лежат эффекты возникновения при температуре ниже критической температуры  $T_c$  связанных состояний электронов (так называемых куперовских пар с расстоянием между компонентами пары в классических сверхпроводниках  $\sim (10^{-7} - 10^{-4})$  см) и последующего образования бозе-конденсата куперовских пар [51]. Это означает, что фазовый переход в сверхпроводящее состояние сопровождается переходом от системы электронов, описываемой блоховскими волновыми функциями, к системе электронов, описываемых единой когерентной волновой функцией. Следовательно, распределение электронной плотности в кристалле должно быть различным при температурах выше и ниже температуры  $T_c$ , и это различие возможно зарегистрировать методом мессбауэровской спектроскопии путем измерения центрального сдвига мессбауэровского спектра  $S$  зонда при температурах выше и ниже температуры перехода вещества в сверхпроводящее состояние. Мессбауэровский  $U^-$ -центр — это двухэлектронный центр с отрицательной корреляционной энергией, образованный мессбауэровским изотопом.

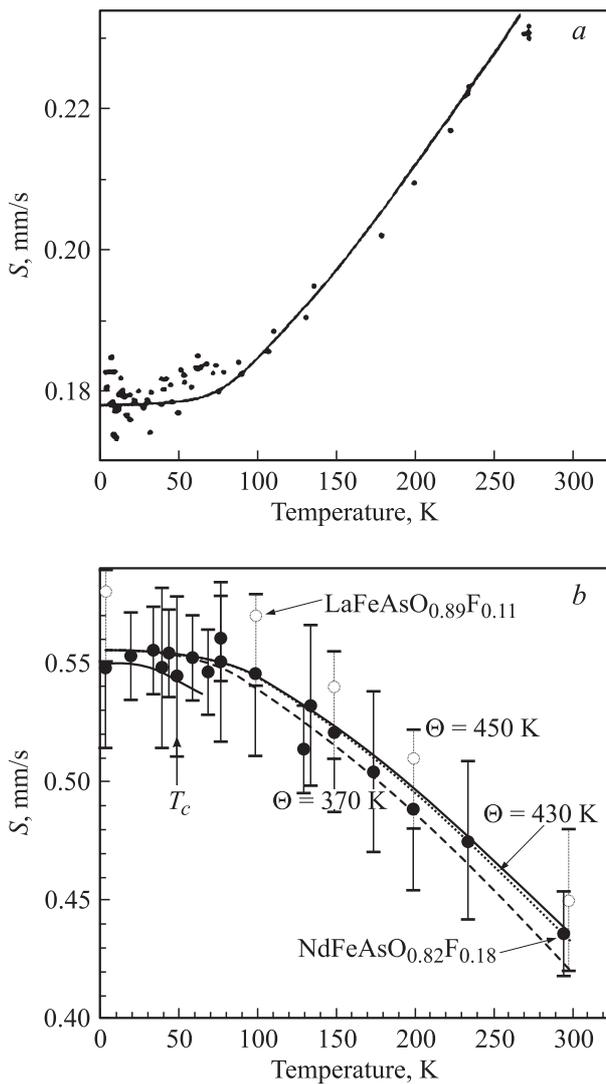
Температурная зависимость центрального сдвига мессбауэровского спектра  $S$  (при условии постоянства давления  $P$ ) определяется выражением

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta I}{\delta \ln V}\right)_T \left(\frac{\delta \ln V}{\delta T}\right)_P + \left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)_V + \left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_P, \quad (16)$$

где первый член описывает зависимость изомерного сдвига  $I$  от объема  $V$ , второй член описывает температурную зависимость изомерного сдвига при постоянном объеме и третий член описывает зависимость доплеровского сдвига второго порядка  $D$  от температуры. Появление члена  $(\delta I/\delta T)_V$  вызвано изменением электронной плотности кристалла при его переходе из нормального в сверхпроводящее состояние. Ожидаемое изменение электронной плотности кристалла в процессе бозе-конденсации электронных пар может быть рассчитано согласно соотношению

$$I = \alpha \Delta |\Psi(0)|^2. \quad (17)$$

Здесь  $\Delta |\Psi(0)|^2$  — разность электронных плотностей на исследуемых ядрах при  $T > T_c$  и  $T < T_c$ ,  $\alpha$  — постоянная



**Рис. 12.** Температурная зависимость центра тяжести мессбауэровского спектра  $^{119}\text{Sn}$  соединения  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [55] (a) и спектров  $^{57}\text{Fe}$  соединений  $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  и  $\text{NdFeAsO}_{0.82}\text{F}_{0.18}$  [57] (b).

ная, зависящая от ядерных параметров мессбауэровского изотопа.

Сравнение данных мессбауэровской спектроскопии и теоретических величин изменения электронной плотности при фазовом переходе в сверхпроводящее состояние может служить критерием выбора моделей, описывающих явление сверхпроводимости. В частности, в рамках модели БКШ температурная зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов  $\rho(T)$  должна описываться соотношением [54]

$$\rho(T) = 1 - \frac{2\beta E_F}{k_F^5} \int_0^\infty \frac{k^4 \exp(\beta E_k)}{\exp(\beta E_k + 1)^2} dk, \quad (18)$$

где  $E_F = k_F^2/2m$  — энергия Ферми,  $m$  — эффективная масса электрона,  $k$  — волновой вектор,  $k_F$  — значение

волнового вектора на поверхности Ферми,  $E_k$  — энергия  $k$ -состояния,  $\beta = 1/k_0T$ ,  $k_0$  — постоянная Больцмана.

Однако ранние попытки обнаружить бозе-конденсат в классическом сверхпроводнике  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  не были успешными [55]: зависимость  $S(T)$  (рис. 12, a) описывалась доплеровским сдвигом второго порядка в рамках модели Дебая

$$\left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_p = -\frac{3k_0E_0}{2Mc^2} F\left(\frac{T}{\Theta}\right), \quad (19)$$

(где  $E_0$  — энергия изомерного перехода,  $M$  — масса ядра-зонда,  $c$  — скорость света в вакууме,  $\Theta$  — температура Дебая,  $F(T/\Theta)$  — функция Дебая), причем вблизи температуры перехода в сверхпроводящее состояние не было обнаружено аномалий зависимости  $S(T)$ .

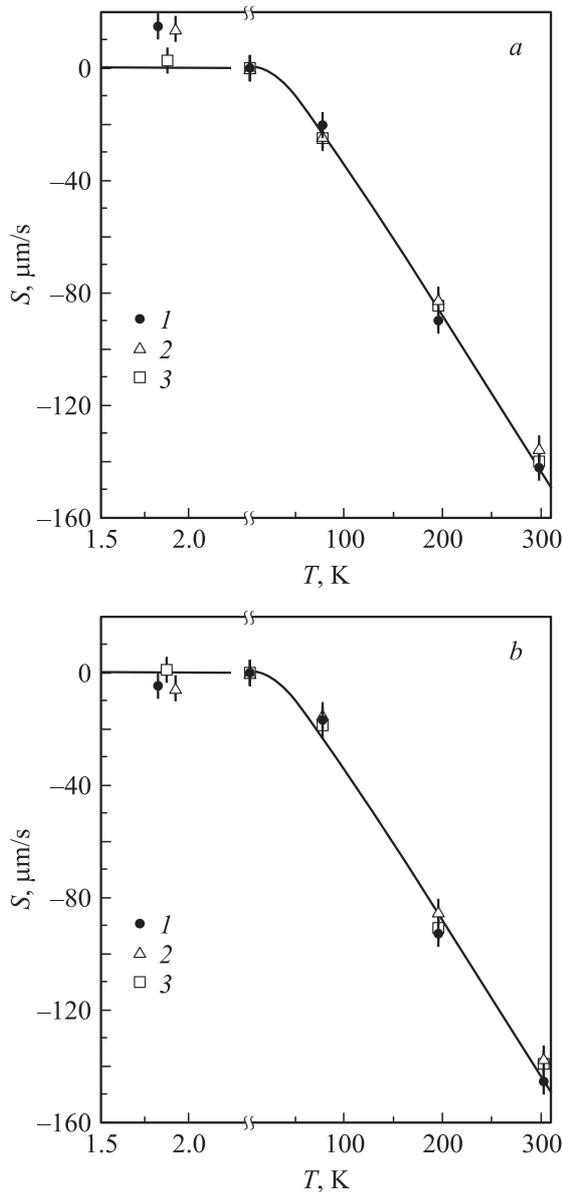
Недавно были предприняты также попытки обнаружения бозе-конденсата электронных пар с помощью мессбауэровской спектроскопии на атомах  $^{57}\text{Fe}$  (в решетках сверхпроводящих слоистых соединений железа) [56–69]. Как видно из рис. 12, b, результаты этих работ также не были успешными — при переводе соединений из нормального в сверхпроводящее состояние не были обнаружены аномальные изменения на зависимостях  $S(T)$ .

Невозможность обнаружить процесс бозе-конденсации методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  объясняется малой разрешающей способностью мессбауэровской спектроскопии на этих изотопах, т.е. малой величиной  $R = \Delta/2G$  (здесь  $\Delta$  — максимальная разность изомерных сдвигов мессбауэровских спектров для данного изотопа,  $G$  — естественная ширина ядерного уровня мессбауэровского изотопа), которая для изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  не превышает 6.

Далее будут представлены полученные результаты по исследованию процесса бозе-конденсации в высокотемпературных и классических сверхпроводниках с помощью мессбауэровских  $U^-$ -центров  $^{67}\text{Zn}$  и  $^{73}\text{Ge}$ .

## 6.2. Бозе-конденсация электронных пар в полупроводниковых твердых растворах $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ [39,40]

Фазовый переход полупроводников в сверхпроводящее состояние происходит обычно при температурах  $\sim (0.1-0.5)$  К, и в этом отношении исключением являются полупроводниковые твердые растворы  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ , которые обладают критической температурой  $T_c \approx 4$  К [70]. Исходя из зависимости температуры фазового перехода в сверхпроводящее состояние от состава твердых растворов  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$  для исследований были выбраны два состава —  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$  и  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ , которые переходили в сверхпроводящее состояние при  $T_c \approx 4.2$  К. В качестве контрольного был выбран твердый раствор  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ , который оставался в нормальном состоянии вплоть до 2 К. Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl.



**Рис. 13.** Температурные зависимости центра тяжести  $S$  мессбауэровских спектров  $^{73}\text{Ge}$  в катионных (а) и анионных (б) узлах твердых растворов  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$  (1),  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$  (2) и  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$  (3) относительно значений при 4.2 К. Сплошная линия — теоретическая температурная зависимость  $S$  для случая доплеровского сдвига второго порядка при  $\Theta = 130$  К [49].

Мессбауэровские источники  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te} : ^{73}\text{As}$  готовили путем диффузионного легирования поликристаллических образцов радиоактивным  $^{73}\text{As}$ , причем концентрация примесных атомов мышьяка не превышала  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При столь малых концентрациях примеси не следовало ожидать изменения величины  $T_c$ .

Мессбауэровские спектры источников  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te} : ^{73}\text{As}$  снимались с использованием поглотителей либо в виде монокристаллической пленки германия (регистрировались спектры,

отвечающие центрам  $\text{Ge}^0$ ), либо в виде пленки мелкокристаллического  $\text{GeTe}$  (регистрировались спектры, отвечающие центрам  $\text{Ge}^{2+}$ ). Спектры в интервале температур 2–297 К, причем температура поглотителя была 297 К.

Мессбауэровские спектры источников  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te} : ^{73}\text{As}$ ,  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te} : ^{73}\text{As}$  и  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te} : ^{73}\text{As}$  в интервале температур 2–297 К представляют собой одиночные линии. Спектр, полученный с поглотителем  $^{73}\text{Ge}$ , приписан центрам  $^{73}\text{Ge}^0$  в анионной подрешетке  $\text{PbTe}$ . Спектр, полученный с поглотителем  $^{73}\text{GeTe}$ , приписан центрам  $^{73}\text{Ge}^{2+}$  в катионной подрешетке. Как видно из рис. 13, экспериментальная температурная зависимость центра тяжести спектра  $S$ , отвечающего зонду  $^{73}\text{Ge}$  в катионной и анионной подрешетках твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te} : ^{73}\text{As}$  (он не является сверхпроводником), в температурном интервале 2–297 К совпадает с теоретической зависимостью (19) доплеровского сдвига второго порядка от температуры.

Из рис. 13 следует, что в случае сверхпроводящих твердых растворов  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$  зависимость  $S(T)$  для спектров, отвечающих зонду  $^{73}\text{Ge}$  в катионной подрешетке, при  $T > T_c$  также описывается доплеровским сдвигом второго порядка, однако для области температур  $T < T_c$  величина  $S$  зависит от температуры более резко, чем это следует из формулы (19), и, очевидно, следует принимать во внимание температурную зависимость изомерного сдвига: переход в сверхпроводящее состояние сопровождается возрастанием электронной плотности на ядрах  $^{73}\text{Ge}$  в катионной подрешетке.

Иная ситуация возникает для случая зонда  $^{73}\text{Ge}$  в анионной подрешетке сверхпроводящих твердых растворов  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ . Как видно из рис. 13, экспериментальная температурная зависимость центра тяжести спектра  $S$  в этом случае в температурном интервале 2–297 К практически совпадает с теоретической зависимостью доплеровского сдвига второго порядка от температуры. Следовательно, для анионной подрешетки не наблюдается изменения электронной плотности на ядрах  $^{73}\text{Ge}$  при переходе соединения в сверхпроводящее состояние или по крайней мере это изменение не может быть зарегистрировано методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{73}\text{Ge}$ .

Очевидно, что для решетки в твердых растворах  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$  имеет место пространственная неоднородность бозе-конденсата (изменение электронной плотности при переходе от нормального к сверхпроводящему состоянию оказывается существенно большим для катионной подрешетки по сравнению с анионной подрешеткой).

### 6.3. Бозе-конденсация электронных пар в сверхпроводящем соединении $\text{Nb}_3\text{Al}$ [48]

Соединение  $\text{Nb}_3\text{Al}$  — классический сверхпроводник образуется инконгруэнтно при температуре  $\sim 2300$  К,

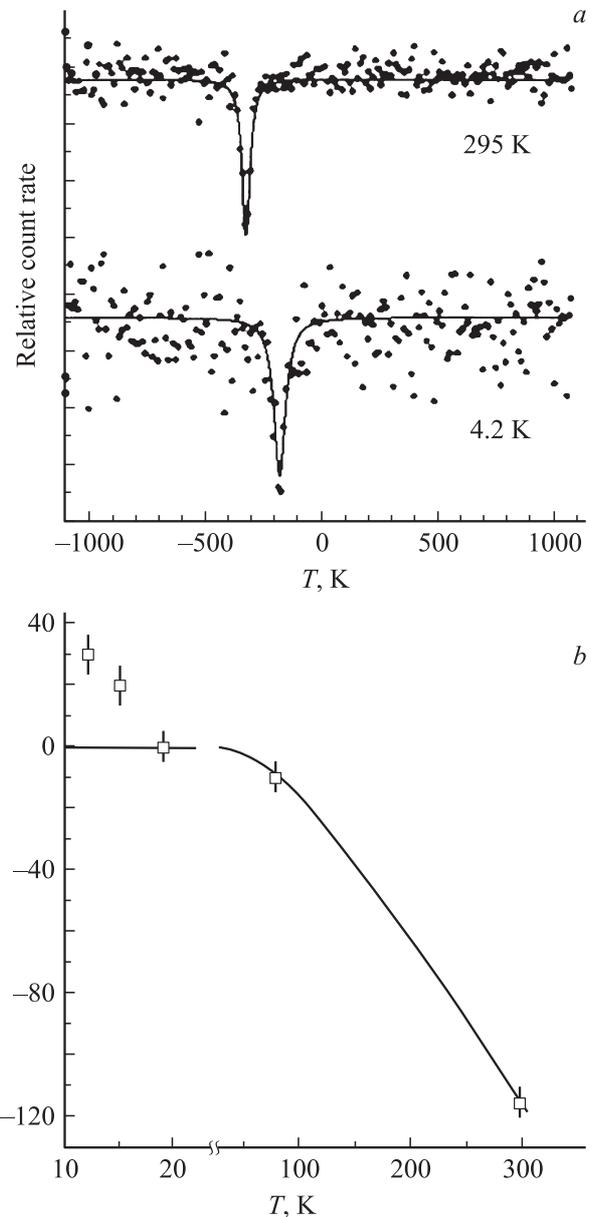
и на диаграмме состояния ему соответствует широкая область однородности (от 21.2 до 23.4 ат% алюминия). Синтез образцов проводился методом плавки во взвешенном состоянии. Поскольку температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  зависит от концентрации алюминия и наивысшее значение  $T_c$  достигается для сплавов с максимальным содержанием алюминия, то для исследований был выбран состав с содержанием компонентов 75.5% Nb, 24.5% Al и  $T_c = 18.6$  К.

Материнский изотоп  $^{73}\text{As}$  вводился в состав соединения  $\text{Nb}_3\text{Al}$  методом диффузионного легирования в процессе дополнительного низкотемпературного гомогенизирующего отжига. При этом предполагалось, что материнские атомы мышьяка изоэлектронно замещают атомы ниобия в решетке  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , так что дочерний изотоп  $^{73}\text{Ge}$  также стабилизируется в подрешетке ниобия.

Мессбауэровские спектры источников  $\text{Nb}_3\text{Al} : ^{73}\text{As}$  измерялись с поглотителем в виде монокристаллического  $^{73}\text{Ge}$ , причем температура источника менялась в интервале 4.2–300 К, тогда как температура поглотителя была 297 К.

Мессбауэровские спектры  $\text{Nb}_3\text{Al} : ^{73}\text{As}$  при всех температурах представляли собой одиночные линии (рис. 14, *a*), центр тяжести которых заметно изменялся с температурой. Зависимость  $S(T)$  для примесных атомов  $^{73}\text{Ge}$  в узлах ниобия решетки  $\text{Nb}_3\text{Al}$  приведена на рис. 14, *b*. Видно, что температурная зависимость центра тяжести спектра  $S$ , измеренного относительно его значения при  $T_c$ , в температурном интервале 19–297 К хорошо описывается формулой (19), если использовать дебаевскую температуру 300 К. Иными словами, изменения изомерного сдвига как за счет изменения объема, так и за счет изменения температуры практически не сказываются на зависимости  $S(T)$  в области существования нормального состояния. Поскольку для  $\text{Nb}_3\text{Al}$  в температурном интервале 19–297 К не происходит структурных фазовых переходов, такое поведение  $S(T)$  является вполне ожидаемым.

Для области температур  $T < T_c$  величина  $S$  зависит от температуры более резко, чем это следует из формулы (19), и необходимо принимать во внимание член, который описывает температурную зависимость изомерного сдвига. Согласно теории БКШ [54], в сверхпроводниках конечная доля электронов сконденсирована в „сверхтекучую жидкость“, распространенную на весь кристалл, причем считается, что сверхтекучая жидкость образована из электронных пар, связанных силами поляризации решетки. При нулевой температуре конденсация является полной и все электроны участвуют в формировании сверхтекучей жидкости (хотя конденсация существенно влияет лишь на движение электронов, близких к поверхности Ферми). При увеличении температуры часть электронов „испаряется“ из конденсата и образует „нормальную жидкость“. Когда температура приближается к критическому значению  $T_c$ , доля электронов, находящихся в сверхтекучей жидкости, стремится к нулю и система претерпевает фазовый переход второго рода. Именно эту



**Рис. 14.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $\text{Nb}_3\text{Al} : ^{73}\text{As}$  при 295 и 4.2 К (*a*) и температурная зависимость центра тяжести  $S$  мессбауэровского спектра  $\text{Nb}_3\text{Al} : ^{73}\text{As}$  (*b*). *b*: сплошная линия — температурная зависимость релятивистского доплеровского сдвига в дебаевском приближении для температуры Дебая 300 К [48].

картину изменения с температурой доли сверхтекучей жидкости, образованной куперовскими парами, отражает зависимость  $S(T)$  на рис. 14, *b*: в области низких температур ( $T \ll T_c$ ) влияние бозе-конденсата на изменение электронной плотности оказывается максимальным и наблюдается максимальное отклонение величины  $S$  от значения, ожидаемого для модели Дебая; с ростом температуры (в области сверхпроводящего состояния) доля бозе-конденсата уменьшается, уменьшается его влияние на изменение электронной плотности и, как результат,

величина  $S$  стремится к значению, ожидаемому для модели Дебая.

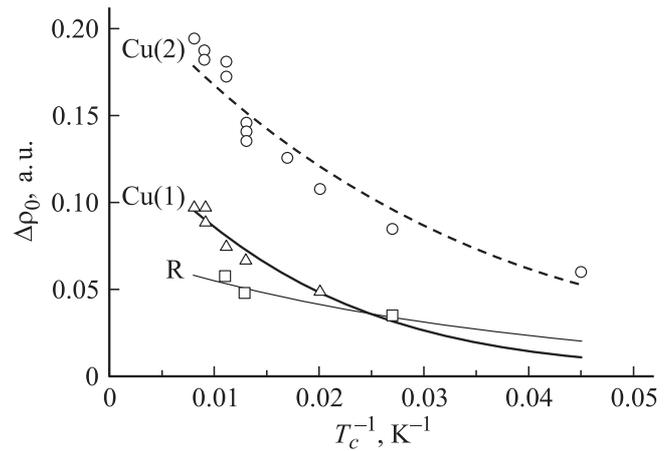
Наблюдается отчетливая корреляция между изменением электронной плотности на ядрах  $^{73}\text{Ge}$  (мерой этого изменения служит величина  $\Delta S = S - D$ , где  $S$  — положение центра тяжести экспериментального спектра при  $T \ll T_c$ ,  $D$  — релятивистский доплеровский сдвиг при той же температуре) и величиной  $T_c$ . Корреляция изменения электронной плотности в узлах кристаллической решетки при фазовом переходе в сверхпроводящее состояние с величиной  $T_c$  может быть понята, если учесть, что стандартная корреляционная длина  $\xi_0$  („размер“ куперовской пары при  $T \rightarrow 0\text{ К}$ ) для анизотропных сверхпроводников определяется как  $\xi_0 \propto T_c^{-1}$ , и, таким образом, указанная зависимость отражает зависимость изменения электронной плотности от стандартной корреляционной длины  $\xi_0$ .

#### 6.4. Бозе-конденсация в сверхпроводящих металлооксидах меди [39,44–47]

В данном разделе представлены результаты экспериментального определения изменения электронной плотности в узлах кристаллических решеток металлооксидов меди  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ) и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) с использованием данных эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ).

Алгоритм обработки экспериментальных данных был следующим:

- определялся центральный сдвиг  $S$  спектра для данного соединения при различных температурах (сверхпроводящего и контрольного, полученного путем термообработки сверхпроводящего образца и для которого не наблюдалось перехода в сверхпроводящее состояние);
- строились температурные зависимости центрального сдвига  $S$  для контрольного и сверхпроводящего соединений;
- для контрольных соединений в соответствии с формулой (19) определялось согласие экспериментальных зависимостей  $S(T)$  и теоретических зависимостей  $D(T)$ ;
- для сверхпроводящего соединения для каждой температуры определялся изомерный сдвиг как  $I = S - D$ , где  $D$  и  $S$  — расчетное значение доплеровского и экспериментальное значение центрального сдвигов;
- согласно формуле (17) определялось изменение электронной плотности  $\Delta\rho$  в узлах кристаллической решетки, занятых мессбауэровским зондом;
- строилась температурная зависимость  $\Delta\rho$ , которая аппроксимировалась полиномом;
- путем экстраполяции зависимости  $\Delta\rho = f(T)$  к  $T = 0\text{ К}$  определялось предельное значение изменения электронной плотности  $\Delta\rho_0$ .

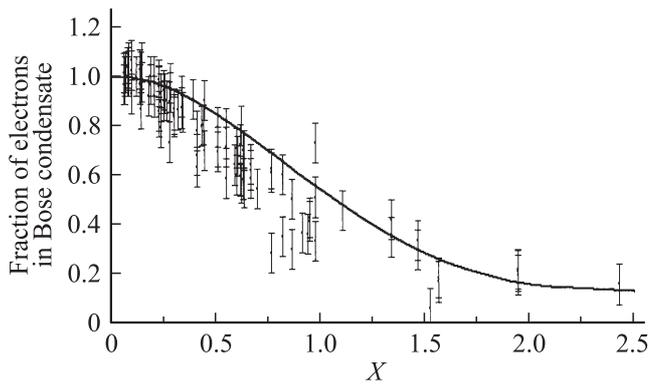


**Рис. 15.** Зависимость  $\Delta\rho_0$  от  $T_c^{-1}$  для узлов Cu(1), Cu(2) и редкоземельных элементов R в соединениях  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ) и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) [44-47].

Зависимости  $S(T)$  существенно различаются для контрольного и сверхпроводящего материалов: для контрольного образца зависимости для узлов Cu(1) и Cu(2) описываются теоретической зависимостью дебаевского сдвига  $D(T)$  во всей области температур; аналогичные зависимости для сверхпроводящего образца в области температур  $T > T_c$  описываются такой же функцией  $D(T)$ , а при  $T < T_c$  зависимость  $S(T)$  становится более резкой, хотя при переходе через  $T_c$  для всех соединений резких скачков в величине  $S$  не наблюдается.

Значение  $\Delta\rho_0$  тем больше, чем выше  $T_c$ , а для соединений, включающих позицию иттрия и две позиции меди, величина  $\Delta\rho_0$  оказывается наибольшей для узлов Cu(2), существенно меньшей для узлов Cu(1) и минимальной для узлов Y. На рис. 15 приведены зависимости  $\Delta\rho_0 = f(T_c^{-1})$  для узлов меди Cu(1), Cu(2) и Y с использованием экспоненциальной аппроксимирующей функции. С ростом  $T_c$  возрастает величина  $\Delta\rho_0$ , и отражает факт возрастания электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  при переходе от несверхпроводящей к сверхпроводящей фазе. Зависимость  $\Delta\rho_0$  от  $T_c^{-1}$  возникает вследствие того, что изменение электронной плотности при переходе в сверхпроводящее состояние должно зависеть от размера куперовских пар. Действительно, стандартная корреляционная длина  $\xi_0$  („размер“ куперовской пары при  $T \rightarrow 0\text{ К}$ ) в теории БКШ определяется как  $\xi_0 \propto T_c^{-1}$  и поэтому на рис. 15 по сути приведена зависимость  $\Delta\rho_0$  от  $\xi_0$ .

Оказалось, что максимально возможное изменение электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  при переходе в сверхпроводящее состояние для узлов Cu(2) составляет 0.23(1) ат.ед., для узлов Cu(1) составляет 0.15(1) ат.ед., для узлов Y, La составляет 0.07(1) ат.ед., и эти величины соответствуют минимально возможным „размерам“



**Рис. 16.** Зависимость доли электронов в бозе-конденсате от параметра  $X = 1.76k_0T/\Delta$ . Сплошная кривая — теоретическая зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра  $X$  [54]. Точками представлены данные для узлов Cu(1), Cu(2) и редкоземельных элементов R в соединениях  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ ,  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ),  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ) и  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) [44-47].

электронной пары  $\xi_0^{\min}$  в подрешетках Cu(2), Cu(1) и Y, La.

Существование минимального „размера“ куперовских пар связано с невозможностью их существования с расстоянием между компонентами, меньшим некоторой критической длины. Если считать, что в области малых  $\xi_0$  имеет место соотношение  $\Delta\rho^2 \sim \xi_0^{-3}$ , то получим  $\xi_0^{\min} \approx 5 \text{ \AA}$  для подрешетки Cu(1) и  $\xi_0^{\min} \approx 2.5 \text{ \AA}$  для подрешетки Cu(2). Эти величины согласуются с общепринятыми значениями  $\xi_0^{\min} \approx 0.5-30 \text{ \AA}$ .

В общем случае температурная зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов  $\rho(T)$  может быть записана в виде (18). С другой стороны, следовало ожидать, что  $\rho \sim I_T/I_0$  (здесь  $I_T$  и  $I_0$  — изомерные сдвиги при температурах  $T$  и  $T = 0 \text{ K}$ ). Поэтому на рис. 16 приведена теоретическая зависимость  $\rho$  от параметра  $X = 1.76k_0T/\Delta$  (здесь  $\Delta = 3.06k_0\sqrt{T_c(T_c - T)}$  — энергетическая щель в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника), взятая из [54], вместе с данными по зависимости  $I_T/I_0$  от параметра  $X$  для узлов Y и La решеток  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_7$  и  $YBa_2Cu_4O_8$ , узлов Cu(1) и Cu(2) решеток  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_3Cu_3O_{10}$ ,  $HgBa_2Ga_2Cu_3O_8$ , а также узлов Cu решеток  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ,  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ ,  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ,  $HgBa_2CuO_4$ ,  $HgBa_2CaCu_2O_6$ . Видно, что имеется удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных температурных зависимостей эффективной плотности сверхтекучих электронов. Это согласие следует рассматривать как указание на то, что процессы образования электронных пар и их бозе-конденсация в подрешетках, по которым осуществляется перенос сверхтекучих электронов, должны присутствовать в любой теории высокотемпературной сверхпроводимости.

## 7. Заключение

В результате проведенных исследований к настоящему времени идентифицированы двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией (определены зарядовые состояния центров, симметрия их локального окружения, природа электрической активности):

- амфотерные  $U^-$ -центры олова стабилизируются в структурной сетке стеклообразных халькогенидов мышьяка и германия, а также многокомпонентных халькогенидных стекол;

- донорные  $U^-$ -центры олова и германия стабилизируются в кристаллической решетке халькогенидов свинца;
- акцепторные  $U^-$ -центры цинка стабилизируются в кристаллической решетке кремния;

- двухатомные  $U^-$ -центры меди стабилизируются в  $CuO_2$ -плоскости в кристаллических решетках сверхпроводящих металлооксидов меди.

Показано, что мессбауэровские  $U^-$ -центры являются эффективным инструментом исследования влияния бозе-конденсации куперовских пар на распределение электронной плотности в кристаллах классических и высокотемпературных сверхпроводников:

- изменение электронной плотности в катионных узлах кристаллической решетки при фазовом переходе в сверхпроводящее состояние тем больше, чем меньше стандартная корреляционная длина;

- изменение электронной плотности в результате бозе-конденсации электронных пар оказывается большим для катионных подрешеток классических сверхпроводников;

- изменение электронной плотности в результате бозе-конденсации электронных пар оказывается наибольшим для узлов плоскостной меди в решетках высокотемпературных сверхпроводников на основе металлооксидов меди;

- существует минимально возможное значение стандартной корреляционной длины, причем для металлооксидов меди, имеющих две структурно неэквивалентные позиции меди, минимальное значение стандартной корреляционной длины наблюдается для подрешетки плоскостной меди;

- экспериментальная температурная зависимость доли сверхпроводящих электронов в решетках металлооксидов меди коррелирует с аналогичной зависимостью, следующей из теории бозе-конденсации системы бозонов с зависящим от температуры числом частиц и наличием щели в энергетическом спектре.

## Список литературы

- [1] J. Hubbard. Proc. Royal Soc., **A277**, 237 (1964).
- [2] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34** (15), 953 (1975).
- [3] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Phys. Rev. Lett., **37** (22), 1504 (1976).
- [4] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).

- [5] П.П. Серегин, А.А. Андреев. В кн.: *Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов* (М., Мир, 1998).
- [6] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко. *Идентификация  $U^{-}$  центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мессбауэровской спектроскопии* (СПб., Наука, 2010).
- [7] Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, Е.И. Теруков. *Письма ЖТФ*, **32** (21), 1 (2006).
- [8] Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. *ФТП*, **41** (1), 23 (2007).
- [9] Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро, А.В. Марченко, С.А. Немов, П.П. Серегин. *ФТП*, **41** (12), 1429 (2007).
- [10] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, Е.И. Теруков, П.П. Серегин, Т.В. Лиходеева. *ФТП*, **42** (11), 1353 (2008).
- [11] Г.А. Бордовский, И.А. Дземидко, А.В. Марченко, П.П. Серегин. *Физика и химия стекла*, **35** (4), 468 (2009).
- [12] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. *ФТП*, **43** (1), 7 (2009).
- [13] Г.А. Бордовский, С.А. Немов, Н.И. Анисимова, И.А. Дземидко, А.В. Марченко, П.П. Серегин. *ФТП*, **43** (3), 369 (2009).
- [14] Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков, Н.И. Анисимова, А.В. Марченко, П.П. Серегин. *ФТП*, **43** (9), 1232 (2009).
- [15] Г.А. Бордовский, П.В. Гладких, М.Ю. Кожокар, А.В. Марченко, П.П. Серегин. *ФТП*, **44** (8), 1012 (2010).
- [16] Г.А. Бордовский, А.Ю. Дашина, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. *ФТП*, **45** (6), 801 (2011).
- [17] И.А. Драбкин, Б.Я. Мойжес. *ФТП*, **15** (4), 625 (1981).
- [18] А.Г. Никитина, В.В. Зуев. *ФТП*, **41** (5), 549 (2007).
- [19] А.Г. Никитина, В.В. Зуев. *ФТП*, **43** (7), 869 (2009).
- [20] И.А. Барыгин, К.Д. Цэндин. *ФТТ*, **51** (1), 28 (2009).
- [21] И.А. Барыгин, А.И. Капустин, К.Д. Цэндин. *Письма ЖТФ*, **34** (6), 1 (2008).
- [22] К.Д. Цэндин, И.А. Барыгин, А.И. Капустин, Б.П. Попов. *ЖЭТФ*, **105** (4), 788 (2007).
- [23] O. Ivanenko, K. Mitsen. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, **460–462**, 1092 (2007).
- [24] K.V. Mitsen, O.M. Ivanenko. *J. Phys. Chem. Sol.*, **69** (12), 3375 (2008).
- [25] Е.Г. Максимов, О.В. Долгов. *УФН*, **177** (9), 983 (2007).
- [26] Ф.С. Мищенко. *УФН*, **179** (12), 1259 (2009).
- [27] В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов. *УФН*, **180** (1), 3 (2010).
- [28] Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, В.Ф. Мастеров, П.П. Серегин. *ФТТ*, **41** (11), 1897 (1999).
- [29] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. *ФТП*, **39** (3), 309 (2005).
- [30] С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов. *ФТП*, **39** (6), 669 (2005).
- [31] Р.А. Кастро, С.А. Немов, П.П. Серегин. *ФТП*, **40** (8), 927 (2006).
- [32] С.А. Немов, Р.А. Кастро, А.Ю. Алексеева, П.П. Серегин, А.А. Добродуб. *ФТП*, **40** (11), 1335 (2006).
- [33] Р.А. Кастро, С.А. Немов, П.П. Серегин, А.А. Добродуб. *Изв. РГПУ им. А.И. Герцена*, № 6 (15), 120 (2006).
- [34] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин. *ФТП*, **37** (12), 1414 (2003).
- [35] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.A. Nemov, A.Yu. Yanavareva. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 7591 (2003).
- [36] С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин. *ФТП*, **37** (3), 279 (2003).
- [37] Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, М.Ю. Кожокар, П.П. Серегин. *ФТП*, **45** (4), 437 (2011).
- [38] Е.И. Теруков, А.В. Марченко, А.В. Зайцева, П.П. Серегин. *ФТП*, **41** (12), 1434 (2007).
- [39] Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, П.П. Серегин, А.В. Зайцева. *ФТП*, **42** (10), 1172 (2008).
- [40] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. *Письма ЖТФ*, **34** (9), 79 (2008).
- [41] Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков, А.В. Марченко, П.П. Серегин. *ФТТ*, **51** (11), 2094 (2009).
- [42] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин. *Физика и химия стекла*, **35** (6), (2009).
- [43] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко. *Изв. РГПУ им. А.И. Герцена*, № 122, 63 (2010).
- [44] Н.П. Серегин, П.П. Серегин. *ЖЭТФ*, **118** (6), 1421 (2000).
- [45] N.P. Seregin, F.S. Nasredinov, P.P. Seregin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 149 (2001).
- [46] N.P. Seregin, F.S. Nasredinov, H.M. Ali, O.A. Gordeev, Ch.S. Saidov, P.P. Seregin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 7399 (2002).
- [47] Н.П. Серегин, Т.Р. Степанова, Ю.В. Кожанова, В.П. Волков, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая. *ФТП*, **37** (7), 830 (2003).
- [48] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.Н. Троицкая, В.П. Волков, Н.П. Серегин, В.Ф. Шамрай. *ФТТ*, **46** (2), 228 (2004).
- [49] С.А. Немов, П.П. Серегин, В.П. Волков, Н.П. Серегин, Д.В. Шамшур. *ФТП*, **38** (2), 190 (2004).
- [50] T. Su, P. Hari, E. Ahn, P.C. Taylor, P.L. Kuhns, W.G. Moulton, N.S. Sullivan. *Phys. Rev. B*, **67**, 085 201 (2003).
- [51] P.C. Taylor, T. Su, P. Hari, E. Ahn, A. Kleinhammes, P.L. Kuhns, W.G. Moulton, N.S. Sullivan. *J. Non-Cryst. Sol.*, **326–327**, 193 (2003).
- [52] И.П. Корнева, Н.Я. Синявский, М. Ostafin, B. Nogaj. *ФТП*, **40** (9), 1120 (2006).
- [53] I. Korneva, M. Ostafin, N. Sinyavsky, B. Nogaj, M. Maćkowiak. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **31** (3), 119 (2007).
- [54] Дж. Шриффер. *Теория сверхпроводимости* (М., Наука, 1970).
- [55] L.S. Lingam, K.N. Shrivastava. *Modern Phys. Lett.*, **B10**, 1491 (1996).
- [56] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, H. Hosono. *Phys. Rev. B*, **78** (18), 184 512 (2008).
- [57] M. Pissas, Y. Sanakis, V. Psycharis, A. Simopoulos, E. Devlin, Z.-A. Ren, X.-L. Shen, Z.-X. Zhao. *Supercond. Sci. Technol.*, **21** (11), 115 015 (2008).
- [58] S. Kitao, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, M. Saito, Y. Kamihara, M. Hirano, T. Mitsui, M. Seto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (10), 103 706 (2008).
- [59] M. Tegel, I. Schellenberg, R. Pöttgen, D. Johrendt, Z. Naturforsch. B, **63** (9), 1057 (2008).
- [60] I. Nowik, I. Felner, V.P.S. Awana, A. Vajpayee, H. Kishan. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (29), 292 201 (2008).
- [61] I. Nowik, I. Felner. *J. Supercond. and Novel Magn.*, **21** (5), 297 (2008); I. Nowik, I. Felner. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, **469** (9–12), 485 (2009).
- [62] D. Johrendt, R. Pöttgen. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, **469** (9–12), 332 (2009).
- [63] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F.J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, B. Büchner. *Nature Mater.*, **8** (4), 305 (2009).

- [64] S. Higashitaniguchi, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Saito, M. Kurokuzu, T. Mitsui, H. Hosono. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78** (2), 024 704 (2009).
- [65] N. Kumar, R. Nagalakshmi, R. Kulkarni, P.L. Paulose, A.K. Nigam, S.K. Dhar, A. Thamizhavel. *Phys. Rev. B*, **79** (1), 012 504 (2009).
- [66] A. Blachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski, J. Przewoznik, K. Wojciechowski, Z.M. Stadnik. *J. Alloys Comp.*, **494**, 1 (2004).
- [67] P. Wang, Z.M. Stadnik, C. Wang, G.-H. Cao, Z.-An Xu. *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 145 701 (2010).
- [68] Y. Kamihara, T. Nomura, M. Hirano, J.E. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kobayashi, S. Kitao, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto, H. Hosono. *New J. Phys.*, **12**, 033 005 (2010).
- [69] J. Prakash, S.J. Singh, D. Das, S. Patnaik, A.K. Ganguli. *J. Solid State Chem.*, **183**, 338 (2010).
- [70] Д.В. Шамшур, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, М.С. Конончук, V.I. Nizhankovskii. *ФТТ*, **50** (11), 1948 (2008).

*Редактор Л.В. Шаронова*

### **Mossbauer spectroscopy investigation of two-electron centers with negative correlation energy in crystal and amorphous semiconductors**

*G.A. Bordovsky, S.A. Nемов\*, A.V. Marchenko, P.P. Seregin*

Herzen Russian State Pedagogical University,  
191186 St. Petersburg, Russia

\* St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia