# МЕССБАУЭРОВСКИЕ U<sup>-</sup>-ЦЕНТРЫ КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Показано, что зарядовое состояние антиструктурного дефекта <sup>73</sup>Ge не зависит от положения уровня Ферми, тогда как в катионной подрешетке PbS и PbSe центр <sup>73</sup>Ge представляет собой двухэлектронный донор с отрицательной корреляционной энергией. Для частично компенсированных образцов PbSe реализуется быстрый электронный обмен между нейтральными и ионизованными донорными центрами. Установлено, что сверхпроводящий фазовый переход в твердых растворах  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$  сопровождается возрастанием электронной плотности в катионных узлах, тогда как в анионных узлах изменение электронной плотности не наблюдается. Сравнение полученных данных с аналогичными данными для Nb<sub>3</sub>Al показало, что наблюдается корреляция между изменением электронной плотности на ядрах мессбауэровских зондов и величиной  $T_c$ . Предполагается, что эта корреляция отражает зависимость изменения электронной плотности от стандартной корреляционной длины.

**Ключевые слова**: сверхпроводимость, электронная плотность, мессбауэровская спектроскопия.

G. Bordovsky, A. Zaiceva, R. Castro, A. Marchenko, P. Seregin

## MOSSBAUER U<sup>-</sup>-THE CENTERS AS THE TOOL STUDY OF SUPERCONDUCTING PHASE TRANSITION

It is shown that the charge state of the <sup>73</sup>Ge antistructural defect does not depend on the Fermi level position. In contrast, the <sup>73</sup>Ge center in the cation sublattice of PbS and PbSe is a two-electron donor with negative correlation energy. In the case of partially compensated samples of PbSe the fast electron exchange between neutral and ionized donor centers is revealed. It is found out that superconducting phase transition in solid solutions  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$  is accompanied by an increase in electronic density in cation sites whereas in anions sites no change of electronic density is observed. A comparison of the received data with the similar data for Nb<sub>3</sub>Al has shown that a correlation between change of electronic density on nucleus of Mossbauer probes and size  $T_c$  is observed. It is supposed that this correlation reflects dependence of the change of electronic density on the standard correlation length.

Key words: Superconductivity, electronic density, Mossbauer spectroscopy.

Настоящая работа посвящена рассмотрению экспериментальных результатов, полученных методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе <sup>73</sup>Ge, по идентификации двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергий (U<sup>-</sup>-центров) в халькогенидах свинца (PbS, PbSe, PbTe), и использованию таких центров как инструмент исследования процессов бозе-конденсации электронных пар при сверхпроводящем фазовом переходе в классических сверхпроводниках типа Nb<sub>3</sub>Al и в твердых растворах (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>1-z</sub>In<sub>z</sub>Te.

Согласно теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ), явление сверхпроводимости объясняется образованием бозе-конденсата куперовских пар, а распределение электронной плотности в узлах кристаллической решетки различно при температурах выше и ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние [4, с. 75]. Перспективным направлением в исследовании свойств бозе-конденсата является изучение сверхпроводящих материалов с помощью эффекта Мессбауэра: в принципе возможно обнаружить процесс бозеконденсации куперовских пар путем измерения температурной зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров зонда, образующего в структуре сверхпроводника двухэлектронный центр с отрицательной корреляционной энергией (U<sup>-</sup>-центры). Однако попытки обнаружить процесс образования куперовских пар и их бозе-конденсацию в класических сверхпроводниках типа Nb<sub>3</sub>Sn [5, с. 1491] методом измерения температурной зависимости центра тяжести мессбауэровских спектров <sup>119</sup>Sn (согласно работе [2, с. 1335] примесные атомы олова способны образовывать U<sup>-</sup>-центры) не были успешными, что объясняется малой разрешающей способностью мессбауэровской спектроскопии на этом изотопе. В связи с этим для определения изменения электронной плотности в процессе сверхпроводящего перехода было предложено использовать эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию (ЭМС) на зонде <sup>67</sup>Zn [7, с. 7399]: этот изотоп имеет высокую разрешающую способность (превышающую разрешающую способность изотопа<sup>119</sup>Sn, по-крайней мере, в 200 раз), и он может образовывать U-центры [1, с. 275]. Однако было показано, что наблюдаемое изменение электронной плотности на ядрах <sup>67</sup>Zn зависит от температуры фазового перехода T<sub>c</sub>, и это ставит вполне определенные препятствия для наблюдения изменения электронной плотности методом ЭМС на изотопе <sup>67</sup>Zn в сверхпроводниках, имеющих температуру фазового перехода ниже 20 К [3, с. 8301.

Именно поэтому для исследования процесса бозе-конденсации куперовских пар в сверхпроводниках типа Nb<sub>3</sub>Al и (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>1-z</sub>In<sub>z</sub>Te нами используется ЭМС на изотопе <sup>73</sup>Ge: разрешающая способность этого изотопа превышает разрешающую способность изотопа <sup>67</sup>Zn, по крайней мере, в 10 раз. На рис. 1 приведена схема образования мессбауэровского уровня <sup>73</sup>Ge после радиоактивного распада материнского изотопа <sup>73</sup>As: электронный захват в материнском ядре <sup>73</sup>As сопровождается испусканием нейтрино. Как показывают расчеты, энергия отдачи дочерних атомов <sup>73</sup>Ge не превышает энергию смещения атомов из нормальных узлов решетки и можно ожидать, что радиоактивное превращение не приводит к смещению атомов германия из нормальных узлов кристаллической решетки.

Несмотря на широкое использование представлений о двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией для объяснения электриче-

ских и оптических свойств конденсированных материалов, эти центры не наблюдались прямыми экспериментальными методами и их введение в теоретические модели осуществляется путем априорных предположений. Одним из исключений являются примесные атомы олова в халькогенидах свинца, для которых методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе <sup>119</sup>Sn такие центры были идентифицированы [2, с. 1335]. Учитывая схожесть в химических свойствах олова и германия, следует ожидать, что и германий в халькогенидах свинца может образовывать двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией.



*Puc. 1.* Схема распада <sup>73</sup>As

Халькогениды свинца PbX (X = S, Se, Te) получали сплавлением исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем — спрессованных порошков при 650 °C в течение 120 часов. Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. Образцы PbX были вырожденными либо электронного (с избытком свинца,  $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), либо дырочного типа (с избытком халькогена,  $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

Фазовый переход полупроводников в сверхпроводящее состояние происходит обычно при температурах ~ 0,1–0,5 К и в этом отношении исключением являются полупроводниковые твердые растворы (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>1-z</sub>In<sub>z</sub>Te, которые обладают критической температурой  $T_c \sim 4$  К [6, с. 313]. Исходя из зависимости температуры сверхпроводящего фазового перехода от состава твердых растворов (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>0,84</sub>In<sub>0,16</sub>Te для исследований были выбраны два состава — (Pb<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,6</sub>)<sub>0,84</sub>In<sub>0,16</sub>Te и (Pb<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>)<sub>0,84</sub>In<sub>0,16</sub>Te, которые переходили в сверхпроводящее состояние при  $T_c \approx 4,2$  К. В качестве контрольного был выбран твердый раствор (Pb<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,6</sub>)<sub>0,97</sub>In<sub>0,03</sub>Te, который оставался в нормальном состоянии вплоть до 2 К. Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl.

Соединение Nb<sub>3</sub>Al — классический сверхпроводник, образуется инконгруэнтно при температуре ~ 2300 К, и на диаграмме состояния ему соответствует широкая область однородности (от 21,2 до 23,4 ат% алюминия). Кристаллизуется это соединение в структурном типе A15 (в элементарной ячейке структурно-эквивалентные позиции 2 (*a*) заняты атомами алюминия, а атомы ниобия размещаются в позициях 6 (*c*)). Синтез образцов проводился методом плавки во взвешенном состоянии. Шихта составлялась из металлических ниобия (99,9%) и алюминия (99,999%). Гомогенизирующий отжиг слитков проводился в два этапа: вначале — при 1820 К (в течение пяти часов) и затем — при 970 К (в течение 100 часов). Поскольку температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  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.

Радиоактивный изотоп <sup>73</sup>As получали по реакции <sup>74</sup>Ge(p,2n)<sup>73</sup>As. Для выделения безносительного препарата <sup>73</sup>As использовали методику «сухой химии», основанную на большой разнице в летучести атомов мишени и материнских атомов [6, с. 313]. С этой целью облученная мишень (монокристаллическая пленка германия, содержащая ~ 98% изотопа <sup>74</sup>Ge) после ее выдержки в течение трех месяцев (для уменьшения содержания в ней радиоактивного <sup>74</sup>As) помещалась в эвакуированную кварцевую ампулу и ее конец, содержащий мишень, нагревали пять часов при 900 К в трубчатой печи. После вскрытия ампулы ~ 80% атомов <sup>73</sup>As оказывались сорбированными на внутренних стенках кварцевой ампулы и безносительный препарат <sup>73</sup>As смывали раствором азотной кислоты. Весовые потери облученного изотопно обогащенного материала при этой операции оказываются ~ 1–2%, и он может быть повторно использован для приготовления циклотронной мишени.

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

Мессбауэровские источники  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe:^{73}As$  готовили путем диффузионного легирования поликристаллических образцов радиоактивным <sup>73</sup>As в вакуумированных кварцевых ампулах при 500 °C в течение 10 часов, причем концентрация примесных атомов мышьяка не превышала  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. При столь малых концентрациях примеси не следовало ожидать изменения величины  $T_c$  и, как результат, контрольные опыты показали, что указанный выше диффузионный отжиг не изменял заметно  $T_c$  для  $(Pb_{0,4}Sn_{0,6})_{0,84}In_{0,16}Te$  и  $(Pb_{0,5}Sn_{0,5})_{0,84}In_{0,16}Te$ .

Материнский изотоп <sup>73</sup>As вводился в состав соединения Nb<sub>3</sub>Al методом диффузионного легирования в процессе дополнительного низкотемпературного гомогенизирующего отжига. При этом предполагалось, что материнские атомы мышьяка изоэлектронно замещают атомы ниобия в решетке Nb<sub>3</sub>Al, так что дочерний изотоп <sup>73</sup>Ge также стабилизируется в подрешетке ниобия.

Мессбауэровские спектры <sup>73</sup>As(<sup>73</sup>Ge) измерялись на спектрометре CM-2201. Поскольку невозможно в одном экспериментальном спектре <sup>73</sup>Ge зарегистрировать зарядовые состояния Ge<sup>o</sup>, Ge<sup>2+</sup> и Ge<sup>4+</sup>, то спектры источников PbS:<sup>73</sup>As, PbSe:<sup>73</sup>As, PbTe:<sup>73</sup>As и (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>1-z</sub>In<sub>z</sub>Te:<sup>73</sup>As снимались с использованием поглотителей либо в виде монокристаллической пленки германия (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge<sup>o</sup>), либо в виде пленок кристаллических GeX (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge<sup>2+</sup>), либо в виде пленок кристаллических GeX<sub>2</sub> (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge<sup>4+</sup>). Спектры источников PbS:<sup>73</sup>As, PbSe:<sup>73</sup>As, PbTe:<sup>73</sup>As измерялись при 295 К, а спектры источников (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>1-z</sub>In<sub>z</sub>Te:<sup>73</sup>As снимались в интервале температур 2–297 К, причем температура источника менялась в интервале 4,2–300 К, тогда как температура поглотителя была 297 К. Мессбауэровские спектры источников Nb<sub>3</sub>Al:<sup>73</sup>As измерялись с поглотителем в виде монокристаллического <sup>73</sup>Ge, причем температура источника менялась в интервале 4,2–300 К, тогда как температура поглотителя была 297 К.

# Халькогениды свинца и твердые растворы $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$

Идентификация U-центров германия. Вначале рассмотрим данные для образцов PbS:<sup>73</sup>As и PbSe:<sup>73</sup>Ge, приготовленных методом сплавления. Типичные спектры источников PbSe:<sup>73</sup>As *n*- и *p*-типа с различными поглотителями приведены на рис. 2 (аналогичные спектры были получены для источников PbS:<sup>73</sup>As), а результаты обработки всех спектров сведены в таблицу.

Спектры электронных образцов PbS:<sup>73</sup>As и PbSe:<sup>73</sup>Ge с поглотителем в виде монокристаллической пленки германия (рис. 2, а) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для интерметаллических соединений германия, и их следует приписать центрам Ge<sup>o</sup> в анионной подрешетке PbS и PbSe — в этом случае атомы <sup>73</sup>Ge<sup>o</sup> образуются из материнских атомов <sup>73</sup>As, находящихся в анионной подрешетке PbS и PbSe (спектры типа I). Спектры электронных образцов PbS:<sup>73</sup>As и PbSe:<sup>73</sup>Ge с поглотителями GeX (GeS, GeSe) (рис. 2, б), имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений двухвалентного германия, и их следует приписать центрам  $\text{Ge}^{2+}$  в катионной подрешетке PbS и PbSe — в этом случае атомы <sup>73</sup>Ge<sup>2+</sup> образуются из атомов <sup>73</sup>As, находящихся в катионной подрешетке PbS и PbSe (спектры типа II). При использовании поглотителей GeX<sub>2</sub> (GeS<sub>2</sub> и GeSe<sub>2</sub>) экспериментальные спектры электронных образцов PbS:<sup>73</sup>As и PbSe:<sup>73</sup>Ge не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую погрешность (рис. 2, в). Иными словами, электронные образцы не содержали центров  $Ge^{4+}$ . Отсутствие резонансного поглощения на рис. 2, *в* однозначно свидетельствует, что спектры на рис. 2, а и 2, б относятся к двум неэквивалентным состояниям дочерних примесных атомов германия.



*Puc. 2.* Эмиссионные мессбауэровские спектры источников *n*-PbSe:<sup>73</sup>As (*a*, *б*, *в*) и *p*-PbSe:<sup>73</sup>As (*c*, *d*, *e*) при 295 K с поглотителями GeSe (*a*, *c*), Ge (*б*, *d*) и GeSe<sub>2</sub> (*b*, *e*)

## ФИЗИКА

Спектры дырочных образцов PbS:<sup>73</sup>As и PbSe:<sup>73</sup>As с поглотителями в виде монокристаллической пленки германия и в виде GeX<sub>2</sub> также представляют собой одиночные линии (см. рис. 2,  $\partial$ , e). Спектры с поглотителем в виде монокристаллической пленки германия имеют параметры, близкие к параметрам спектров типа I, и эти спектры следует приписать центрам <sup>73</sup>Ge<sup>o</sup>, которые образовались из атомов <sup>173</sup>As, находящихся в анионной подрешетке PbS и PbSe. Спектры с поглотителями GeX<sub>2</sub> (спектры типа III) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений четырехвалентного германия, и их следует приписать центрам <sup>73</sup>Ge<sup>4+</sup>, которые образовались из атомов <sup>173</sup>As, находящихся в катионной подрешетке PbS и PbSe. При использовании поглотителей GeX экспериментальные спектры дырочных образцов PbS:<sup>73</sup>As и PbSe:<sup>73</sup>As не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую погрешность (см. рис. 2, e). Иными словами, дырочные образцы не содержали центров <sup>73</sup>Ge<sup>2+</sup>.

Примесный центр германия в катионной подрешетке PbS и PbSe (ему соответствуют спектры типа II и III) представляет собой изоэлектронную примесь замещения. Тот факт, что зарядовое состояние этого центра зависит от типа проводимости материала (в электронном материале атомы германия стабилизируются в состоянии Ge<sup>2+</sup>, а в дырочном — в состоянии Ge<sup>4+</sup>) 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. Отсутствие резонансного поглощения на рис. 2, *в*, *г* также свидетельствует об электрической активности атомов германия в катионной подрешетке PbS и PbSe.

Для электронных образцов PbTe:<sup>73</sup>As были получены спектры, аналогичные спектрам электронных образцов PbS:<sup>73</sup>As и PbSe:<sup>73</sup>Ge. Иные результаты были получены для дырочных образцов PbTe:<sup>73</sup>As. Спектр этих образцов с поглотителем в виде монокристаллической пленки германия представляет собой одиночную линию, параметры которой близки к параметрам спектров типа I, и этот спектр следует приписать центрам <sup>73</sup>Ge<sup>o</sup>, которые образовались из атомов <sup>173</sup>As, находящихся в анионной подрешетке PbTe. Спектр этих образцов с поглотителем GeTe также представляет собой одиночную линию, но параметры которой близки к параметрам спектров типа II, и этот спектр следует приписать центрам <sup>73</sup>Ge<sup>2+</sup>, которые образовались из атомов <sup>173</sup>As, находящихся в катионной подрешетке PbTe. Как следует из независимости параметров спектров PbTe:<sup>73</sup>As от типа проводимости PbTe, примесные атомы германия в катионной подрешетке PbTe электрически не активны.

Примесный центр германия в анионной подрешетке всех халькогенидов свинца PbX (ему соответствует спектр I) представляет собой антиструктурный дефект и, как следует из независимости изомерного сдвига спектра I от типа проводимости образцов PbX, зарядовое состояние антиструктурного дефекта не зависит от положения уровня Ферми.

Электронный обмен между нейтральными и ионизованными U-центрами германия. В условиях проведенного диффузионного отжига для образцов PbSe:<sup>73</sup>As 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. уровень Ферми находился в области нахождения уровней германия).

Спектры с поглотителями GeSe (спектр II) и GeSe<sub>2</sub> (спектр III) при 80 и 295 К представляют собой одиночные линии (рис. 3, a - c), и их следует приписать электрически активным донорным центрам германия в катионной подрешетке PbSe: спектр II отвечает нейтральным донорным центрам германия (ионы Ge<sup>2+</sup>), а спектр III — двукратно ионизованным донорным центрам германия (ионы Ge<sup>4+</sup>). Отсутствие в спектрах линий, отвечающих однократно ионизованным центрам германия (ионы Ge<sup>3+</sup>), позволяет сделать вывод, что примесные атомы германия в катионной подрешетке PbSe образуют двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией, так что промежуточное (однократно ионизованное) состояние центров оказывается неустойчивым и оно распадается по реакции диспропорционирования:  $2Ge^+ \rightarrow Ge^0 + Ge^{2+}$ . Сближение линий, отвечающих состояниям Ge<sup>2+</sup> и Ge<sup>4+</sup>, с ростом температуры свидетельствует о существовании электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами германия с ростом температуры.



*Рис.* 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры источника *p*-PbSe:<sup>73</sup>As с поглотителями GeSe (*a*, *b*), GeSe<sub>2</sub> (*b*, *c*) и Ge (*d*, *e*) при 80 K (*a*, *b*, *d*) и 295 K (*b*, *c*, *e*)

Спектры образцов PbSe:<sup>73</sup>As, приготовленных методом диффузионного легирования, с поглотителем в виде монокристаллической пленки германия (спектры типа I) представляют собой одиночные линии (рис. 3, *d*, *e*) и его следует приписать центрам Ge<sup>o</sup> в анионной подрешетке PbSe. Центр тяжести спектра I лишь незначительно изменяется с температурой.

Бозе-конденсация куперовских пар в ( $Pb_{1-x}Sn_x$ )<sub>1-z</sub> $In_zTe$ . Мессбауэровские спектры источников ( $Pb_{0,4}Sn_{0,6}$ )<sub>0,84</sub> $In_{0,16}Te$ :<sup>73</sup>As, ( $Pb_{0,5}Sn_{0,5}$ )<sub>0,84</sub> $In_{0,16}Te$ :<sup>73</sup>As и ( $Pb_{0,4}Sn_{0,6}$ )<sub>0,97</sub> $In_{0,03}Te$ :<sup>73</sup>As в интервале температур 2–297 К представляют собой одиночные линии. Спектры, полученные с поглотителем <sup>73</sup>Ge, следует приписать центрам <sup>73</sup>Ge<sup>o</sup> в анионной подрешетке твердого раствора ( $Pb_{1-x}Sn_x$ )<sub>1-z</sub>. Спектры, полученные с поглотителем <sup>73</sup>Ge<sup>2+</sup>

в катионной подрешетке  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$ . Таким образом, можно сделать вывод, что примесные атомы мышьяка в решетке  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$  локализуются как в анионной, так и в катионной подрешетке.

Для обнаружения процесса бозе-конденсации куперовских пар в сверхпроводниках методом мессбауэровской спектроскопии необходимо измерить температурную зависимость центра тяжести S мессбауэровского спектра, причем при постоянном давлении P эта зависимость имеет вид

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_{P} = \left(\frac{\delta I}{\delta \ln V}\right)_{T} \left(\frac{\delta \ln V}{\delta T}\right)_{P} + \left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_{P} + \left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)_{V}.$$
(1)

Первый член в выражении (1) представляет зависимость изомерного сдвига I от объема V, второй член есть допплеровский сдвиг второго порядка D и, наконец, третий член описывает температурную зависимость изомерного сдвига I. Именно этот член характеризует изменение электронной плотности на мессбауэровских ядрах при переходе матрицы в сверхпроводящее состояние:

$$I = \alpha \Delta |\Psi(0)|^2, \tag{2}$$

где  $\Delta |\Psi(0)|^2$  — разность электронных плотностей на исследуемых ядрах в двух образцах,  $\alpha$  — постоянная, зависящая от ядерных параметров изотопа <sup>73</sup>Ge.

Как видно из рис. 4, экспериментальная температурная зависимость центра тяжести спектра S, отвечающего зонду <sup>73</sup>Ge в катионной и анионной подрешетках твердого раствора раствора ( $Pb_{0,4}Sn_{0,6})_{0,97}In_{0,03}Te$ :<sup>73</sup>As, в температурном интервале 2–297 К совпадает с теоретической зависимостью допплеровского сдвига второго порядка от температуры:

$$\left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_{\rm P} = -\frac{3kE_{\rm o}}{2Mc^2}F\left(\frac{T}{\theta}\right),\tag{3}$$

(где k — постоянная Больцмана;  $E_o$  — энергия изомерного перехода; М — масса ядра-зонда; c — скорость света в вакууме;  $\theta$  — температура Дебая;  $F(T/\theta)$  функция Дебая), если использовать дебаевские температуры, полученные из измерений теплоемкости.

Как видно из рис. 4, *a*, для сверхпроводящих твердых растворов (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>1-z</sub>In<sub>z</sub>Te зависимость S(T) для спектров, отвечающих зонду <sup>73</sup>Ge в катионной подрешетке, при T > T<sub>c</sub> также описывается допплеровским сдвигом второго порядка (3), однако для области температур T < T<sub>c</sub> величина S зависит от температуры более резко, чем это следует из формулы (3), и, очевидно, в выражении (1) следует принимать во внимание температурную зависимость изомерного сдвига: переход в сверхпроводящее состояние сопровождается возрастанием электронной плотности на ядрах <sup>73</sup>Ge в катионной подрешетке.

Иная ситуация возникает для случая зонда <sup>73</sup>Ge в анионной подрешетке сверхпроводящих твердых растворов ( $Pb_{1-x}Sn_x$ )<sub>1-z</sub>In<sub>z</sub>Te. Как видно из рис. 4, *б*, экспериментальная температурная зависимость центра тяжести спектра S в этом случае в температурном интервале 2–297 К практически совпадает с теоре-



*Рис.* 4. Температурные зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров <sup>73</sup>Ge: a - в катионных и  $\delta - в$  анионных узлах твердых растворов для (Pb<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,6</sub>)<sub>0,84</sub>In<sub>0,16</sub>Te (1), (Pb<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>)<sub>0,84</sub>In<sub>0,16</sub>Te (2) и (Pb<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,6</sub>)<sub>0,97</sub>In<sub>0,03</sub>Te (3), измеренные относительно их значений при 4,2 К. Сплошной линией показана теоретическая температурная зависимость S для случая допплеровского сдвига второго порядка при  $\theta = 130$  K

тической зависимостью допплеровского сдвига второго порядка от температуры. Следовательно, для анионной подрешетки не наблюдается изменение электронной плотности на ядрах <sup>73</sup>Ge при переходе соединения в сверхпроводящее состояние или, по крайней мере, это изменение не может быть зарегистрировано методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе <sup>73</sup>Ge. Очевидно, что для решеток твердых растворов ( $Pb_{1-x}Sn_x$ )<sub>1-z</sub>In<sub>z</sub>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).

### Соединение Nb<sub>3</sub>Al

Мессбауэровские спектры Nb<sub>3</sub>Al:<sup>73</sup>As при всех температурах представляли собой одиночные линии, центр тяжести которых заметно изменялся с температурой (см. рис. 5). Зависимость S(T) для примесных атомов <sup>73</sup>Ge в узлах ниобия решетки Nb<sub>3</sub>Al приведена на рис. 6 — видно, что температурная зависимость центра тяжести спектра S, измеренного относительно его значения при T<sub>c</sub>,



*Рис.* 5. Эмиссионные мессбауэровские спектры Nb<sub>3</sub>Al:<sup>73</sup>As при 297 К (a) и 4,2 К ( $\delta$ )

в температурном интервале 19–297 К хорошо описывается формулой (3), 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 Nb<sub>3</sub>Al в температурном интервале 19–297 К не происходит структурных фазовых переходов, то такое поведение S(T) является вполне ожидаемым.



*Рис. 6.* Температурная зависимость центра тяжести S мессбауэровского спектра Nb<sub>3</sub>Al:<sup>73</sup>As. Сплошной линией проведена температурная зависимость релятивистского допплеровского сдвига в дебаевском приближении для температуры Дебая 300 К

Для области температур T < T<sub>c</sub> величина S зависит от температуры более резко, чем это следует из формулы (3), и в выражении (1) следует принимать во внимание третий член, который описывает температурную зависимость изомерного сдвига. Согласно теории БКШ [4, с. 75], 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 Т<sub>с</sub>, доля электронов, находящихся в сверхтекучей жидкости, стремится к нулю и система претерпевает фазовый переход второго рода. Именно эту картину изменения с температурой доли сверхтекучей жидкости, образованной куперовскими парами, отражает зависимость S(T) на рис. 6: в области низких температур (T << T<sub>c</sub>) влияние бозе-конденсата на изменение электронной плотности оказывается максимальным и наблюдается максимальное отклонение величины S от значения, ожидаемого для модели Дебая, тогда как 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 <sup>73</sup>Ge (мерой этого изменения служит величина  $\Delta S = S - D$ ,

где S — положение центра тяжести экспериментального спектра при T << T<sub>c</sub>; D — релятивисткий допплеровский сдвиг при той же температуре) и величиной T<sub>c</sub>: для T<sub>c</sub> = 18,6 K (соединение Nb<sub>3</sub>Al)  $\Delta$ S = 30 ± 7 мкм/с, тогда как для T<sub>c</sub> ≈ 4 K (сплав (Pb<sub>0,4</sub>Sn<sub>0,6</sub>)<sub>0,84</sub>In<sub>0,16</sub>Te)  $\Delta$ S = 15 ± 5 мкм/с. Зависимость изменения электронной плотности в узлах кристаллической решетки при сверхпроводящем фазовом переходе и величиной T<sub>c</sub> может быть понята, если учесть, что стандартная корреляционная длина  $\xi_0$  («размер» куперовской пары при T → 0K) для анизотропных сверхпроводников определяется как  $\xi_0 \sim T_c^{-1}$ , и, таким образом, указанная зависимость отражает зависимость изменения электронной плотности от стандартной корреляционной длины  $\xi_0$ .

\* \* \*

Показано, что зарядовое состояние антиструктурного дефекта <sup>73</sup>Ge, возникающего в анионной подрешетке PbS, PbSe и PbTe после радиоактивного превращения <sup>73</sup>As, не зависит от положения уровня Ферми, тогда как в катионной подрешетке PbS и PbSe центр <sup>73</sup>Ge представляет собой двухэлектронный донор с отрицательной корреляционной энергией: в образцах *n*-типа мессбауэровский спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра (Ge<sup>2+</sup>), а в образцах *p*-типа — двукратно ионизованному состоянию (Ge<sup>4+</sup>) этого центра. Для частично компенсированных образцов PbSe реализуется быстрый электронный обмен между нейтральными и ионизованными донорными центрами. Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе <sup>119</sup>Sn продемонстрировано, что в PbS и PbSe энергетические уровни германия лежат выше уровней, образуемых в этих полупроводниках примесными атомами олова.

Установлено, что сверхпроводящий фазовый переход в твердых растворах  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$  (температура фазового перехода ~ 4 К) сопровождается возрастанием электронной плотности в катионных узлах, тогда как в анионных узлах изменение электронной плотности не наблюдается. Исследовано изменение электронной плотности при сверхпроводящем фазовом переходе в классическом сверхпроводнике Nb<sub>3</sub>Al с критической температурой  $T_c = 18,6$  К. Сравнение полученных данных с аналогичными данными для твердых растворов  $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$  показало, что наблюдается корреляция между изменением электронной плотности на ядрах мессбауэровских зондов и величиной  $T_c$ . Предполагается, что эта корреляция отражает зависимость изменения электронной плотности от стандартной корреляционной длины.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Насрединов Ф. С., Серегин Н. П., Серегин П. П., Бондаревский С. И. Мессбауэровское исследование двухэлектронной акцепторной примеси цинка в кремнии // ФТП. 2000. Т. 34. С. 275–277.

2. Немов С. А., Кастро Р. А., Алексеева А. Ю., Серегин П. П., Добродуб А. А. Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией в твердых растворах Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se // ФПП. 2006. Т. 40. С. 1335–1337.

3. Серегин Н. П., Степанова Т. Р., Кожанова Ю. В., Волков В. П., Серегин П. П., Троицкая Н. Н. Влияние перехода порядок—беспорядок в электронной подсистеме кристалла на электронную плотность в узлах решетки // ФТП. 2003. Т. 37. С. 830–834.

4. Шриффер Дж. Теория сверхпроводимости. — М.: Наука, 1970. — 311 с.

#### ФИЗИКА

Lingam L. S., Shrivastava K. N. Mossbauer second-order Doppler shift and the recoilless fraction of 119Sn in superconductors // Modern Physics Letters B. 1996. V. 10. P. 1491–1495.
 *Parfeniev R. V., Shamshur D. V., Shakhov M. F.* Observation of superconducting transition in (Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>1-z</sub>In<sub>z</sub>Te solid solutions // J. Alloys Compd. 1995. M. 219. P. 313–321.
 *Seregin N. P., Nasredinov F. S., Ali H. M., Gordeev O. A., Saidov Ch. S., Seregin P. P.*

Spatial distribution of Bose condensate in high-temperature superconductors, determined by emission Mossbauer spectroscopy // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 7399–7407.