

КООПЕРАТИВНЫЙ ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ СУРЬМЫ СО СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

А.Ю. Александров, С.Н. Ионов, Д.А. Балтрунас, Е.Ф. Макаров

В работе [1] было показано, что в полупроводниковых кристаллах со смешанной валентностью может происходить фазовый переход второго рода (типа электронный "порядок-беспорядок") с двухэлектронным туннельным переносом. Наша теоретическая модель фазового перехода второго рода на примере сильного анизотропного (квазиодномерного), альтернирующего кристалла иллюстрируется рис. 1. В высокотемпературной фазе (ВТФ) на каждый центр приходится по одному электрону и электроны делокализованы, в низкотемпературной фазе (НТФ) электроны локализуются с некоторой разницей в электронной плотности на четных (i) и нечетных (j) центрах

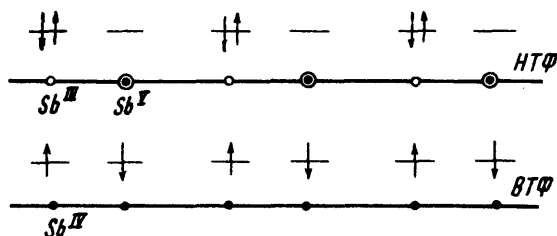
$$z = \rho_i - \rho_j.$$


Рис. 1

В данной работе с помощью эффекта Мессбауэра в анизотропных кристаллах с темно-фиолетовой окраской Cs_2SbCl_6 (A) и $\text{RbSbCl}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{SbCl}_6$ (B) обнаружено это явление.

Мессбауэровские спектры снимались в интервале температур $77 \pm 150^\circ\text{K}$ с источником $^{121}\text{SnO}_2$ (толщина поглотителей $5 - 7 \text{ мг/см}^2$ по Sb). Образцы были синтезированы Дзем и Аткинсоном в Оксфорде. Спектры кристаллов (A) и (B) приведены на рис. 2.

В результате рассмотрения спектров резонансного поглощения можно сделать выводы: 1) для исследованных соединений наблюдаются два пика, соответствующие по величине изомерного сдвига Sb^{III} и Sb^{V} ; 2) в обоих соединениях имеется также промежуточный пик, ин-

тенсивность которого растет с увеличением температуры, в то время как интенсивность пиков, соответствующих Sb^{III} и Sb^V падает, причем этот процесс обратим; 3) все пики обладают сверхтонкой структурой, обусловленной квадрупольным взаимодействием. В отличие от приведенных здесь спектров коричневые модификации (А) и (В) не обнаруживают в исследованном температурном диапазоне промежуточного пика [2]. Появление последнего и его рост с температурой указывает на появление атомов Sb нового сорта в отличие от III и V – валентном состоянии. Изомерный сдвиг этого состояния лежит в области предполагаемых значений для Sb^{IV} .

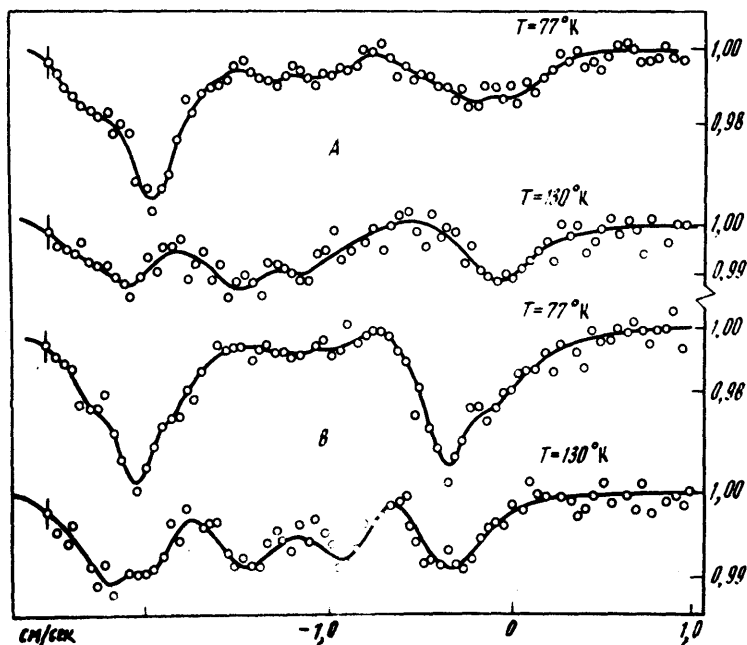


Рис. 2

Используя данные мессбауэровских спектров, можно оценить относительное количество атомов Sb^{IV} при $130^{\circ}K$. Если предположить, что величина эффекта Мессбауэра не зависит от электронного строения атомов Sb и определяется лишь структурой решетки, то относительное число атомов сурьмы Sb^{IV} (n_{IV}) равно $\eta = n_{IV}(130^{\circ}K) : n_{III}(77^{\circ}K) = 0,35$. Концентрация атомов Sb^{IV} настолько велика по мессбауэровским данным, что не может быть объяснена температурным возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости при ширине запрещенной зоны $\sim 1,5$ эв [3]. Измерение концентрации неспаренных электронов в зоне проводимости методом ЭПР, проведенное нами, а также по данным электронной проводимости монокристаллов (А) [3], дают величину $\sim 10^{18}$ спин/град, что на два порядка меньше, чем по мессбауэровским спектрам. Таким образом, возникновение Sb^{IV} может быть объяснено только в рамках модели фазового перехода второго рода "порядок-беспорядок" [1] с быстрым обменом пар электронов за время, меньшее чем время жизни ядра $Sb^{121} = 3,5 \cdot 10^{-9}$ сек. Отметим, что кристалл (А) диамагнитен с

$\chi = (-0,1 + -0,34) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ в интервале 1,5 до 300°К. Последний факт исключает возможность локализованных состояний, электроны делокализованы по всей системе.

Фазовый переход первого рода исключается на основании проведенных калориметрических измерений в интервале температур 77 – 300°К.

Температура фазового перехода "порядок-беспорядок" $kT_n \sim V_z^{1/2}$
[1]. При экстраполяции температурной зависимости эффекта Sb^{IV} в сторону низких температур получаем T_n в районе 60°К. Расчет потенциала взаимодействия V связан с большими математическими трудностями, аналогичными при расчете потенциала взаимодействия между электронами в теории сверхпроводимости. Поскольку $T_n \sim 60^\circ\text{К}$, то при $z \sim 1,8 + 2,0$ V имеет порядок 10^2 см^{-1} . Аналогичное явление, по-видимому, наблюдается в темно-фиолетовом кристалле (B).

В заключение благодарим Дзя, Притчарда за образцы, В.И.Гольданского за поддержку работы, В.И.Трофимова, А.В.Заварыкину, В.Б.Стрюкова, А.П.Шведчикова за помощь при проведении экспериментов; Г.В.Ионову и Н.А.Александрова за обсуждение работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Институт оптико-физических измерений

Поступила в редакцию
2 июня 1972 г.

После переработки
19 июля 1972 г.

Литература

- [1] С.П.Ионов, Г.В.Ионова, В.С.Любимов, А.Ю.Александров. Письма в ЖЭТФ, 12, 544, 1971.
- [2] А.Ю.Александров, С.П.Ионов, А.М.Притчард, В.И.Гольданский. Письма в ЖЭТФ, 13, 13, 1971.
- [3] L. Atkinson, P. Day. J. Chem. Soc. (A), 16, 2432, 1969.