

На правах рукописи
УДК 537.311.33

Попов Борис Петрович

**СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ
В СИСТЕМЕ 3d-ЦЕНТРОВ**

Специальность: 01.04.10.– физика полупроводников

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении
высшего профессионального образования
“Санкт-Петербургский государственный политехнический университет”

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Агафонов Александр Иванович

доктор физико-математических наук,
Заслуженный деятель науки РФ,
профессор **Грабов Владимир Минович,**

доктор физико-математических наук,
профессор **Саморуков Борис Егорович**

Ведущая организация – Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН

Защита состоится « 10 » апреля 2008 года в 16⁰⁰ часов
на заседании Диссертационного совета Д 212.199.21 по защите диссертаций на
соискание ученой степени доктора наук в Российском государственном
педагогическом университете им. А.И.Герцена по адресу:
191186, Санкт-Петербург, наб. реки. Мойки, 48, корп.3, ауд.20

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Российского государственного педагогического университета им. А.И.Герцена.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2008 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук, доцент

/Анисимова Н.И./

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение магнетизма и сверхпроводимости представляет собой интенсивно развивающуюся область физики полупроводников. Оба явления сугубо кооперативные. Они возникают как результат взаимодействия между электронами. Один электрон не может стать ни ферромагнетиком, ни сверхпроводником - для этого требуется конденсация, являющаяся следствием взаимодействия. В этой связи особый интерес представляет изучение кооперативных явлений в системах, образованных глубокими 3d-центрами. Их взаимодействие между собой, с дефектами и атомами основной решетки во многом определяет физические процессы, протекающие в полупроводниках [2, 3, 4]. Известно, что с такими центрами связаны локальные и квазилокальные состояния с энергетическими уровнями, положение которых сильно колеблется в зависимости от сорта примеси [3-5, 12], а сами центры могут иметь несколько зарядовых состояний, принимая или отдавая до двух-трех электронов. Присутствие глубоких центров в полупроводниках может значительно влиять на подвижность основных носителей, приводить к возникновению метастабильных состояний, определять оптические, электрические и магнитные свойства материалов микро- и нанoeлектроники. Важную роль 3d-центры играют в качестве основы магнитных полупроводников и высокотемпературных сверхпроводников.

Традиционно под глубокими центрами понимают дефекты, энергия связи которых сравнима с шириной запрещенной зоны. Такие дефекты имеют сильный короткодействующий (локальный) потенциал. Исследования последних лет показали, что глубокие центры могут также создавать в запрещенной зоне достаточно “мелкие” энергетические состояния. Среди центров указанного типа особое место занимают переходные элементы группы железа, главной особенностью которых является наличие частично заполненной 3d-оболочки, что обеспечивает в ряде случаев большой магнитный момент центров. Это обстоятельство часто используется косвенно при исследованиях электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), магнитной восприимчивости. При этом стараются извлечь информацию о зарядовом состоянии примесных центров, о симметрии их окружения, и мало внимания уделяют исследованию спиновых состояний электронов, распределению волновой функции электронов центра по ближайшему окружению, а также поведению 3d-ионов при высоких уровнях легирования. В то же время хорошо известно, что 3d-центры имеют тенденцию к образованию комплексов. Нанокластеры из 3d-центров обладают “гигантскими” магнитными моментами и могут придавать материалу уникальные свойства. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к исследованию упорядоченных магнитных нанобластей (суперпарамагнитных областей) в эпитаксиальных пленках полупроводников, связанный с необходимостью получения периодических наноструктур, состоящих из квантовых ям, проволок или точек. Можно ожидать, что в ближайшие годы будут созданы приборы, основанные на внутренней связи магнитных, электрических и оптических свойств через электронный спин, так называемые, спинтронные устройства [13]. Предложены схемы спинового транзистора, попытками создания которого занимается много научных групп во всем мире.

Кроме того, гибридизация волновых функций частиц, связанных на 3d-центрах, с зонными состояниями приводит к существенной роли электрон-решеточных взаимодействий, в частности, взаимодействий, связанных с перестройкой системы валентных связей вблизи дефекта. Учет этих взаимодействий в неупорядоченных низкоразмерных системах позволил Ф.Андерсону [1] сделать предположение о возможности существования дефектов с отрицательной корреляционной энергией (так называемые U-минус центры). На таких центрах имеет место эффективное притяжение двух электронов с противоположными спинами. Модель пар Андерсона позволила объяснить особенности электронного спектра в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП)[2].

С открытием высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) круг объектов, содержащих 3d-центры, существенно расширился [6,7,8]. Определенная аналогия поведения 3d-центров в полупроводниках и ВТСП-материалах делает актуальным перенос ряда идей физики неупорядоченных систем в физику высокотемпературной сверхпроводимости. Исследование состояний 3d-центров в ВТСП-материалах позволило бы получить ряд важных параметров, таких, например, как величину эффективной корреляционной энергии, характеристики примесной зоны U-минус центров, температуру перехода в сверхпроводящее состояние, объяснить аномалии электропроводности в нормальном состоянии.

К сожалению, в физике сверхпроводимости имеется незначительное число теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию механизма спаривания электронов /дырок/ на глубоких центрах [7,11,12,14]. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования последних лет, безусловно, способствовали углублению наших представлений об электрических, оптических и магнитных свойствах полупроводников, легированных 3d-элементами. Однако, как видно из краткого обзора, приведенного выше, еще остается много неясного. Так, отсутствуют адекватные представления о природе магнитных и локальных электрон-решеточных взаимодействиях 3d-центров в полупроводниковых матрицах.

Важным направлением в физике полупроводников является исследование магнитных полупроводников и систем, обладающих полупроводниковыми свойствами, легированных 3d-элементами, которые образуют центры с отрицательной корреляционной энергией электронов /U-минус центры/. Исследование взаимодействий в системе 3d-центров позволит определить их роль в формировании как магнитного, так и сверхпроводящего состояний. Поэтому теоретические и экспериментальные исследования кооперативных явлений в системах, образованных 3d-центрами, в матрицах соединений A^3B^5 , металлооксидах и в соединениях на основе углерода обуславливают актуальность темы диссертации.

Спектр **экспериментальных методов**, используемых при исследованиях 3d-центров, чрезвычайно широк. Видное место в этом ряду занимает метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Он является незаменимым инструментом исследования электронной структуры локальных центров, т.е. определения структурного положения центра, его зарядового состояния, магнитного момента, параметров взаимодействия центра с другими дефектами и ионами основной решетки.

Что касается исследования металлооксидов, то вместе с методом ЭПР широко используется метод микроволнового поглощения (МВП), который позволяет регистрировать нерезонансное поглощение микроволновой мощности в “нулевых” магнитных полях. Метод особенно информативен при изучении свойств джозефсоновской среды.

Цель данной работы состояла в разработке единого подхода к исследованию магнитных и сверхпроводящих свойств полупроводниковых соединений, легированных 3d-элементами и в развитии модельных представлений о механизмах этих явлений. Анализ ситуации в области исследования кооперативных явлений (суперпарамагнетизма и сверхпроводимости) позволил сформулировать конкретные **задачи**, которые можно было бы решать в рамках единого экспериментального подхода.

К **задачам исследования** относятся:

1. Экспериментальное изучение электронной структуры и характера взаимодействий, изолированных 3d-центров с учетом их эффективной корреляционной энергии; установления закономерностей образования магнитных нанокластеров в полупроводниковых соединениях типа $A^III B^V$.

2. Развитие теоретической модели сверхпроводящего состояния на основе локальных центров с отрицательной корреляционной энергией /U-минус центров/.
3. Экспериментальное установление основных закономерностей формирования магнитных и сверхпроводящих нанокластеров в углеродных системах, интеркалированных медью.
4. Поиск ВТСП-материалов на основе 3d-центров с переменной валентностью.

Научная новизна результатов исследования заключается в следующем:

- В отличие от предыдущих работ по исследованию электронной структуры переходных элементов группы железа, в которых пренебрегалось вкладом спиновой плотности в электронные состояния, в диссертации получены прямые экспериментальные подтверждения результатов спин-поляризованного расчета электронной структуры примесных 3d-центров в GaAs.
- В отличие от предыдущих работ по высокотемпературной сверхпроводимости, в которых за нормальное и сверхпроводящее состояния ответственна одна и та же система носителей заряда, в настоящей работе предложена модель высокотемпературного сверхпроводящего состояния, в которой сверхпроводящий фазовый переход происходит в результате бозе-конденсации электронных (дырочных) пар в зонах U-минус центров, а в нормальном состоянии перенос заряда осуществляется электронами (дырками) из широкой зоны проводимости (валентной) с учетом их статистического взаимодействия с электронами, принадлежащими системе U-минус центров.

В результате выполнения исследования получен ряд новых результатов:

- показано, что при высоких уровнях легирования ($n=10^{18} \text{ см}^{-3}$) в кристаллах GaAs<Fe> образуются суперпарамагнитные области. Определена намагниченность нанобластей: $I_s(0)=33 \text{ Гс}$ и величина их магнитного момента - $\mu=1,4 \cdot 10^{-18} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1}$.
- обнаружен низкотемпературный фазовый переход, соответствующий ферромагнитному упорядочению кристалла GaAs<Fe> при температуре $T_C = 60\text{К}$, который может быть интерпретирован в рамках теории примесного ферромагнетизма.
- обнаружен и исследован новый класс ВТСП материалов на основе медьсодержащих фуллеренов (Cu-C₆₀). Показано, что сверхпроводящее состояние связано с электронными (дырочными) парами в зонах, образованных U-минус центрами меди.
- показано, что суперпарамагнитное состояние в системе медь-ультрадисперсный алмаз (УДА) существует в интервале температур (10 - 130)К.
- показано, что медь в $\alpha\text{-C}$ может находиться в двух зарядовых состояниях: $3d^9$ и $3d^{10}$. Модификация состояний меди под влиянием отжига происходит с непосредственным участием кислорода, через который она встраивается в углеродную матрицу.

Основное направление данной диссертационной работы составило комплексное исследование методами ЭПР, ЯМР, МВП и магнитной восприимчивости состояний 3d-центров с различной эффективной корреляционной энергией как положительной в матрицах $A^{III}B^V$, так и отрицательной в матрицах металлооксидов и углеродных матрицах.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Суперпарамагнитные области с температурой Кюри $T_{C1}=460\text{К}$ образуются в арсениде галлия легированном железом с концентрацией выше 10^{18} см^{-3} в результате косвенного обменного взаимодействия парамагнитных центров Fe^{3+} , волновые функции которых делокализованы на атомах двух ближайших координационных сфер.
2. Магнитная поляризация арсенида галлия с температурой фазового перехода $T_{C2} = 60\text{К}$ возникает в неупорядоченной системе парамагнитных центров железа, распределенных

между суперпарамагнитными областями. Магнитный фазовый переход может быть интерпретирован в рамках теории примесного ферромагнетизма.

3. Модель высокотемпературного сверхпроводящего состояния, в которой фазовый переход происходит в результате бозе-конденсации электронных (дырочных) пар в зонах W^- и W^+ центров с отрицательной корреляционной энергией. В нормальном состоянии перенос заряда осуществляется электронами (дырками) из широкой зоны проводимости (валентной) с учетом их статистического взаимодействия с электронами, принадлежащими системе U-минус центров.

4. Модель высокотемпературной сверхпроводимости U-минус центров позволяет объяснить с единой точки зрения: высокие значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние, экспериментально наблюдаемую зависимость температуры сверхпроводящего перехода от уровня легирования, состояние с псевдощелью и добавочную проводимость.

5. Фазовый переход в сверхпроводящее состояние при $T_c = 120\text{K}$ происходит в неупорядоченной системе 3d-центров, полученной в результате интеркалирования меди в углеродную матрицу фуллеритов. Сверхпроводящее состояние может быть интерпретировано в рамках зонной модели U-центров.

6. Суперпарамагнитное состояние в неупорядоченной системе 3d-центров, полученной в результате интеркалирования меди в углеродную матрицу ультрадисперсного алмаза существует в интервале температур $T=(10 - 130)\text{K}$.

На основании выполненных исследований следует, что в диссертации решена крупная научно-техническая проблема, имеющая важное хозяйственное значение – разработан и реализован единый подход к исследованию механизмов намагниченности и сверхпроводимости в неупорядоченных полупроводниках, легированных элементами переходной группы железа, в котором взаимодействие глубоких центров рассматривается с учетом их эффективной корреляционной энергии. Проведенные исследования являются существенным развитием научного направления: **“Магнетизм и сверхпроводимость неупорядоченных полупроводников”**.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что в ней теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения полумагнитных полупроводников на основе соединений A^3B^5 , предложены новый теоретический подход для объяснения высокотемпературной сверхпроводимости на основе зонной модели двухэлектронных центров и интерпретация особенностей фазовой диаграммы ВТСП. Полученные в диссертации результаты дают обширный экспериментальный материал для развития теоретических представлений о механизмах взаимодействия глубоких центров в полупроводниковых соединениях.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Результаты исследования суперпарамагнетизма арсенида галлия могут быть использованы для практических применений в спинтронике.

2. Результаты исследования арсенида галлия с концентрацией парамагнитных центров $n=10^{18}-10^{20}\text{ см}^{-3}$ показали, что специальное легирование 3d-элементами позволяет в широких пределах управлять свойствами полупроводниковых материалов, которые находят широкое применение в наноэлектронике, элементной базе радиоэлектронных компонент, в вычислительной технике, в устройствах хранения и переработки информации. Полумагнитные полупроводники перспективны для изготовления высокочувствительных датчиков магнитного поля.

3. Новый сверхпроводящий полупроводник с температурой фазового перехода $T_c = 120\text{K}$, полученный на основе меди, интеркалированной в фуллерен может быть использован для

создания приемников электромагнитного излучения, работающих в гигагерцовом диапазоне частот.

4. Впервые предпринятый поиск U-минус центров в ВТПС материалах позволяет классифицировать точечные дефекты по величине и знаку корреляционной энергии, и тем самым определяет пути получения, как магнитных полупроводников, так и высокотемпературных сверхпроводников.

5. Полученные в диссертации результаты имеют большое значение для разработки теоретических основ технологии получения новых материалов с заданным комплексом физико-химических свойств.

6. Результаты диссертационной работы могут быть использованы как в курсах по общей физике, так и в специальных курсах по физике полупроводников и сверхпроводимости.

Достоверность и надежность результатов диссертационной работы обеспечивается корректным использованием современных экспериментальных методик (ЭПР, ЯМР, МВП), обоснованностью теоретических представлений при построении модели центров, а также детальным сопоставлением полученных экспериментальных результатов с литературными данными для ряда дефектов в полупроводниках. Научные положения и выводы апробированы в печати и на научных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на международных конференциях:

- 1-я Международная встреча по компонентам электронных систем, (RICSE-91) Оран, Алжир, 1991;
- Симпозиум по наноструктурным материалам - MRS Full Meeting, Los Angeles, USA, 1994;
- Фуллерены и атомные кластеры (IWFAC'95, 97) Санкт-Петербург, Россия; Наука и технология синтетических металлов, (ICSM'98), Montpellier, France, 1998;
- IV Международная конференция по халькогенидным стеклообразным полупроводникам, Санкт-Петербург, Россия. 1998;
- Границы магнетизма – (FIM-99), Stockholm, Sweden, 1999;
- The Third Intern.Conf. on Magnetic and Supercond. Materials. (MSM'03) Tunisia, 2003;
- The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, (SCES '04) Karlsruhe, July 2004;
- IV Международная конференция по аморфным и микрокристаллическим полупроводникам, Санкт-Петербург, Россия, июль 2004;
- 1-я и 2-я Международные конференции: Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости (ФПС'04) и (ФПС'06) в 2004 и 2006 годах;
- The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, (SCES '06). Dresden, July 2006,
- а также на научных семинарах ряда учреждений: ФТИ им. А.Ф.Иоффе, РАН; ПИЯФ им. Б.П.Константинова, РАН; ФГУП "ГОИ им. С.И.Вавилова", ГОУ ВПО "СПбГПУ", РГПУ им. А.И.Герцена.

Личный вклад автора. В тексте диссертации изложены результаты тех исследований, в проведении которых автор принимал прямое участие. Эксперименты по ЭПР и МВП выполнены лично автором. Автору принадлежат идеи исследований, обработка полученных результатов, их интерпретация и обобщение, формулировка научных положений. Автором предложена зонная модель U-минус центров для объяснения высокотемпературного сверхпроводящего состояния. Автору принадлежит идея использования 3d-центров, в частности, меди для создания в ВТСП материалах центров с отрицательной корреляционной

энергией, приоритет в обнаружении и исследовании ферромагнитных фазовых переходов в медь-углеродных полупроводниках. Участие автора в проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, является важнейшей составной частью всех совместных публикаций.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 39 работ, из которых 18 статей в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка авторской и цитируемой литературы. Ее полный объем, включая 67 рисунков, 12 таблиц и 225 наименования цитируемой литературы составляет 286 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, дана характеристика объектов исследования и применяемых экспериментальных методов. Определяется текущее состояние проблемы, формулируется цель работы, перечислены результаты, полученные впервые, раскрыта их научная ценность и практическая значимость. Указаны положения, выносимые на защиту, описана структура и объем диссертации.

Первая глава “Электронная структура 3d-примесей в соединениях типа A^3B^5 ” имеет в основном обзорный характер. В ней излагаются существующие представления об электронной структуре 3d-центров. Обсуждаются проблемы энергетического спектра изолированных примесных центров группы железа в соединениях типа A^3B^5 .

Основной проблемой, возникающей при теоретическом описании глубоких центров в полупроводниках, является учет гибридизации атомных функций примесного центра с зонными состояниями кристалла. В связи с этим в обзорной главе кратко рассмотрены теоретические подходы к решению данной проблем, в той их части, которая потребуется для дальнейшего обсуждения. Во-первых, это - локальный метод, разработанный Р.Хейдоком, В.Хейне и М.Келли для неупорядоченных структур и развитый В.Ф.Мастеровым, Н.П.Ильиным и А.Э.Васильевым [4] для расчета энергетического спектра кристаллов с глубокими центрами. В качестве базисных функций используется линейная комбинация орбиталей 3d-центра (t^2, e) и орбиталей атомов основной решетки кристалла. Энергетический спектр 3d-центров в полупроводниковых матрицах A^3B^5 описывается системой из восьми спин-поляризованных уровней ($t_{2\sigma^\pm}, e_{\sigma^\pm}$), то есть учитывается различие энергий уровней, занятых электронами с противоположным направлением спинов. Вклад в полный спин примесного центра учитывается как со стороны d-орбиталей типа t_2 и e , так и со стороны орбиталей лигандов. По степени локализации волновых функций (C_d^2) резонансных уровней в разрешенных зонах и примесных уровней в запрещенной зоне их разбивают на три группы: D-уровни или “резонансы” в валентной зоне или в зоне проводимости, для которых значения (C_d^2) близко к единице, M-уровни - уровни, попадающие в запрещенную зону, имеют приблизительно одинаковые квадраты амплитуд на 3d-орбиталях и sp^3 -орбиталях ближайших соседей и L-уровни- уровни, образованные в основном орбиталями лигандов. Методом непрерывных дробей рассчитывается локальная функция Грина $G(E)$ для кристалла с дефектом. В результате расчета авторами [4] был получен энергетический спектр кристалла с дефектом и определены квадраты амплитуд волновых функций на орбиталях атомов, входящих в характерный для примесного центра

“радиус локализации”. Результаты теоретического расчета показали, что волновые функции 3d-центров делокализованы, по крайней мере, на атомах трех координационных сфер.

Второй подход получил название зонного, в котором базисные функции получаются в результате гибридизации блоховских состояний электронов кристалла с локализованными состояниями d-оболочки примесного атома. Метод был предложен Т.Халдейном и Ф.Андерсоном, В.Н.Флеровым и К.А.Кикоиным. В зонном методе все возможные типы зарядовых состояний 3d-центров моделируются с помощью гамильтониана Халдейна-Андерсона, при этом дополнительно учитываются кулоновское взаимодействие блоховских электронов между собой и с d-электронами центра, а также потенциал остова примеси. К нему близко примыкает квазизонный метод кристаллического поля, предложенный М.Линфельдом и А.Зангером. Метод применим как к локализованным s-p - электронам, так и к сильно локализованным d-электронам переходных ионов. В окончательном варианте теории Зангера учитывается спиновая поляризация d-подобных примесных состояний.

Результаты теоретических расчетов можно коротко сформулировать следующим образом:

1. В запрещенной зоне кристаллов A^3B^5 , легированных переходными элементами группы железа, появляются два дополнительных уровня симметрии e и t_2 . При этом у “легких” элементов уровень t_2 может попасть в зону проводимости, а у “тяжелых” уровень e – в валентную зону.
2. Волновые функции примесных 3d-центров с уровнями в запрещенной зоне делокализованы на атомах основной решетки в пределах 2-3 координационных сфер. Они имеют либо типично “молекулярный” характер, то есть обладают приблизительно одинаковым квадратом амплитуд на 3d-орбиталях и sp^3 -орбиталях ближайших соседей, или образованы в основном орбиталями лигандов.
3. Зарядовое состояние всех примесных 3d-центров оказывается “d-нейтральным”, то есть эффективное число электронов, локализованных на 3d-орбиталях центра, практически совпадает с числом электронов в 3d-оболочке свободного атома. Локальный магнитный момент примесного 3d-центра заметно отличается от магнитного момента свободного атома (до половины магнетона Бора) за счет делокализации волновых функций на уровнях в запрещенной зоне и перераспределением состояний в валентной зоне.

В данной главе кратко описаны экспериментальные методы, которые были использованы автором при выполнении диссертационной работы: электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), микроволновое поглощение (МВП) в нулевых магнитных полях, измерение статической магнитной восприимчивости.

Во второй главе “Экспериментальные исследования состояний железа в соединениях A^3B^5 ” приведены результаты исследования электронного парамагнитного резонанса одиночных центров железа, обменно-связанных пар железа, суперпарамагнитных областей и примесного магнетизма кристаллов арсенида галлия. Равномерность распределения примеси по кристаллу контролировалась методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Решались следующие основные задачи: исследование возможности получения образцов арсенида галлия, обладающих равномерным распределением примеси по кристаллу. Исследование методом ЭПР обменно-связанных пар 3d-центров. Определение основных параметров суперпарамагнитных областей. Исследование примесного магнетизма кристаллов GaAs.

Исследовались кристаллы арсенида галлия, полученные модифицированным методом направленной кристаллизации, легированные железом из расплава. Концентрация примеси в образцах, по данным химико-спектрального анализа и ЭПР, варьировалась в пределах от

10^{17} см^{-3} до 10^{20} см^{-3} . При низкой концентрации примеси наблюдался хорошо известный спектр ЭПР железа, которому соответствовал спин $S=5/2$ и кубическая симметрия центра. Сдвиг g-фактора вычислялся с учетом ковалентности связей. Разность энергий основного и возбужденного состояний Δ , определяющая сдвиг g-фактора, равна $\Delta = E_{d_0} - E_{d_1} \approx 1 \text{ эВ}$. Расчет ширины линии центрального перехода ($m_s = 1/2 \rightarrow m_s = -1/2$) проводился с учетом суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) электронов центрального атома с ядрами двух ближайших координационных сфер. Результаты расчета параметров спектра ЭПР, а также их экспериментальные значения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры спектра ЭПР GaAs <Fe >

значения	g	A, 10^{-4} см^{-1}	ΔH_{pp} , Э
Эксперимент.	2,046	342	50
теоретические	2,046	340	58
работы [3]	2,045	342	52,4

Методом ЯМР контролировалась равномерность распределения примесных атомов железа по объему кристалла при повышенных уровнях легирования. При достаточно равномерном распределении примесных магнитных центров появлялся аномальный сдвиг линии ЯМР ядер основной решетки, и наблюдалась его угловая зависимость. Такое поведение сигнала ЯМР является прямым следствием того, что орбитали примесного центра формируются не только из волновых функций центрального атома, но и атомов лигандов. Сдвиг линии ЯМР может быть обусловлен двумя видами взаимодействий. Во-первых, дипольным взаимодействием, описываемым выражением:

$$H_{d-d} = \sum \frac{\langle \mu_i \rangle}{R_i^3} (3 \cos^2 \theta_i - 1)$$

где $\langle \mu_i \rangle$ - средний магнитный момент центра, R_i - расстояние от магнитного центра до ядра лиганда. Во-вторых, суперсверхтонким взаимодействием с магнитными моментами ядер лигандов:

$$H_{\text{ССТВ}} = - (g_n \beta_n) [A_s + (A_\sigma - A_\pi) (3 \cos^2 \theta_i - 1)] \langle S_i \rangle$$

где A_s - описывает изотропную часть, а $(A_\sigma - A_\pi)(3 \cos^2 \theta_i - 1)$ - анизотропную часть ССТВ. $\langle S_i \rangle = \chi H_0 / n g_n \beta_n$ - среднее термодинамическое значение спина. Среднее значение магнитного момента определялось из измерений статической магнитной восприимчивости в соответствии с выражением:

$$\langle \mu_i \rangle = \chi H_0 / n_{\text{Fe}} \quad /1/$$

Используя соотношения между сдвигами линий ЯМР в форме:

$$g_n \beta_n (\alpha_\perp - H_\perp / H_0) H_0 = - \langle S_i \rangle [A_s - (A_\sigma - A_\pi)] \quad /2a/$$

$$g_n \beta_n (\alpha_\parallel - H_\parallel / H_0) H_0 = - \langle S_i \rangle [A_s + 2(A_\sigma - A_\pi)] \quad /2б/ ,$$

можно определить константы суперсверхтонкого взаимодействия A_s и $(A_\sigma - A_\pi)$.

Необходимо отметить, что данный эффект должен проявляться при повышенных концентрациях магнитных примесей, когда возмущенной оказывается основная часть кристалла. Если же магнитные атомы локализируются в отдельных, сравнительно небольших областях, то их введение не должно заметно сказываться на положении линий ЯМР.

Был измерен сдвиг линий ЯМР на ядрах $\text{Ga}^{(71)}$ и $\text{As}^{(75)}$ и исследованы их угловые зависимости. Для различных образцов значение резонансного поля изменялось в пределах (1-2) Э. Линии ЯМР имели гауссову форму, при понижении температуры увеличение

сигнала ЯМР происходило в соответствии с законом Кюри, ширина линий не изменялась. Для этих же образцов проводились измерения статической магнитной восприимчивости χ . В соответствии с выражениями /1/ и /2/ были определены константы ССТВ, которые оказались равными:

$$\begin{aligned} \text{Ga}^{(71)} : \quad A_S &= 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad A_S = 0 \\ \text{As}^{(75)} : \quad (A_\sigma - A_\pi) &= 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad A_\pi = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

Используя экспериментальные значения констант суперсверхтонкого взаимодействия, рассчитаны параметры спектра ЭПР примесных центров железа, которые находятся в хорошем соответствии с их экспериментальными значениями (таблица №1). Таким образом, подтверждены результаты теоретического анализа [4] о большой радиальной протяженности волновых функций 3d-центра, захватывающих, по крайней мере, две координационные сферы.

Кроме того, сдвиг линий ЯМР и существование его угловой зависимости свидетельствуют о возможности получения кристаллов с равномерным распределением примеси по объему даже при высоких уровнях легирования. Измененная технология легирования позволила довести концентрацию железа в отдельных образцах до $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Чтобы исключить влияние химических соединений примесных атомов с атомами основной решетки проводился микро-рентгеноструктурный анализ.

Методом ЭПР в Q-диапазоне исследовались кристаллы арсенида галлия с концентрацией железа $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Спектр ЭПР состоял из широкой линии с g-фактором, равным 2,04, обусловленной группой взаимодействующих атомов железа и пяти линий спектра тонкой структуры, соответствующей одиночным центрам железа. При понижении температуры до 100К, кроме линий тонкой структуры одиночных центров, появляются линии ЭПР обменно-связанных пар магнитных центров железа с полным спином $S=5$. Исследования температурной зависимости интенсивности линий спектра ЭПР обменно-связанных пар позволили получить величину обменного интеграла J_0 , который для случая ферромагнитного взаимодействия ($J_0 < 0$) оказался равным 11К.

В случае сильного обменного взаимодействия, принимая линию связи двух ближайших атомов железа, замещающих узлы в галлиевой подрешетке, то есть ось $\langle 011 \rangle$, за ось z, спин-гамильтониан обменно-связанной пары имеет вид:

$$H = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + D(S_{Ax}^2 + S_{Bx}^2) + B/2 [(S_A \cdot S_B) - 3S_{Az}S_{Bz}], \quad /3/$$

где $S = S_A + S_B$; g и D - параметры спин- гамильтониана одиночного центра. Из угловой зависимости спектра ЭПР определена константа $B = (g^2\beta^2/R^3)(3\cos^2\theta - 1)$ и, следовательно, расстояние между ближайшими центрами, образующими пару. Радиус взаимодействия оказался равным $R \approx 5\text{Å}$. При параметре решетки арсенида галлия $5,65\text{Å}$ с учетом вероятности расположения атомов железа в соседних и следующих катионных узлах решетки, полученное расстояние соответствует структуре пары: Fe- As- Ga- As- Fe.

При высоких уровнях легирования следует ожидать образование областей однородной намагниченности (суперпарамагнитных областей (СП)). Как известно [5], переход в суперпарамагнитное состояние имеет место в магнитных системах из однодоменных ферромагнитных областей, когда термические флуктуации превышают порог перемагничивания, задаваемый магнитной анизотропией. Энергию одноосной однородно-намагниченной области можно записать в виде:

$E = K_{\text{аниз}} \cdot V \sin^2\alpha - \mu H \cos(\beta - \alpha)$, где $K_{\text{аниз}}$ – константа анизотропии, V- объем области, β и α - углы между осью легчайшего намагничивания и соответствующими векторами μ и H . Выше определенной температуры ансамбль однодоменных областей ведет себя подобно газу парамагнитных молекул с большим магнитным моментом μ . Магнитный момент СП областей флуктуирует под действием тепловых колебаний решетки, а однодоменные частицы остаются неподвижными. Вероятность перехода зависит как от энергии анизотропии - $K_{\text{аниз}} \cdot V$, так и энергии СП области в магнитном поле - μH . Следовательно, при

наличии СП областей спектры ЭПР должны существенно отличаться при измерениях на различных частотах. Одни и те же намагниченные области ведут себя как СП на низких частотах ($f < 1/\tau$) и как ФМ при высоких частотах ($f > 1/\tau$). Время релаксации τ определяется вероятностями перехода между двумя равновесными ориентациями магнитного момента.

Методом ЭПР на частотах 9,6 ГГц и 28 ГГц исследовались кристаллы арсенида галлия с концентрацией железа 10^{19} см^{-3} . На частоте 9,6 ГГц ($f < 1/\tau$) спектр ЭПР состоял из большого числа линий тонкой структуры, обусловленной возможными проекциями полного магнитного момента суперпарамагнитной области на направление магнитного поля. На частоте 28 ГГц ($f > 1/\tau$) этот спектр исчезает, появляются широкая линия и спектр одиночных центров, состоящий из пяти линий тонкой структуры центров Fe^{3+} . Большое число линий в спектре ЭПР на частоте 9,6 ГГц и их малая ширина указывают на достаточно равномерное распределение примеси в СП областях. По спектрам ЭПР определен нижний предел числа магнитных атомов в областях $n_F \sim 50$, среднее расстояние между магнитными центрами $r_{\text{cp}} \approx 10 \text{ \AA}$, а также нижняя граница параметра $\tau < 4 \cdot 10^{-11} \text{ с}$.

Таблица 2. Параметры суперпарамагнитных областей

Образец.	средняя конц Fe в образце, 10^{20} см^{-3}	Vn/V0 %	Is(0), Гс	V, 10^{-18} см^3	конц. Fe по области, 10^{20} см^{-3}
№3	0,1	10	33	0,25	5,9
№4	0,5	25	33	1,00	5,9
№5	1,0	75	33	2,50	5,9
№6	6,0	100	33	9,00	5,9

Параметры СП областей определялись по исследованию намагниченности. Были определены: средний объем областей, величина их магнитного момента и концентрация магнитных атомов в области. Указанные параметры приведены в таблице №2. При определении концентрации атомов железа в СП областях значение намагниченности экстраполировалось к температуре $T = 0 \text{ К}$. Значение g-фактора бралось равным 2,046, которое соответствует одиночным центрам. Сравнение параметров СП областей позволило сделать вывод о том, что при повышении содержания магнитной примеси в образце происходит увеличение среднего размера областей без существенного изменения их магнитной природы.

Этот вывод подтверждается также исследованиями температурной зависимости $\chi(T)$, выполненные для парамагнитного и ферромагнитного образцов. Для всех образцов наблюдался фазовый переход при одной и той же температуре $T_{C1} = 460 \text{ К}$. Данная величина температуры хорошо согласуется с ее теоретическим значением, полученным по теории молекулярного поля. Если использовать значение обменного интеграла $J_0 = 11 \text{ К}$, то экспериментальное значение T_{C1} получается при числе ближайших соседей $Z = 6$. Это свидетельствует о заметной корреляции в расположении примесных магнитных атомов в СП областях.

Повышение концентрации магнитной примеси должно на определенном этапе привести к появлению взаимодействия между теми атомами, которые не вошли в суперпарамагнитные области. Это взаимодействие приведет к магнитной поляризации всего кристалла, то есть, должен существовать второй фазовый переход в ферромагнитное (ФМ) состояние при температуре T_{C2} меньшей, чем температура $T_{C1} = 460 \text{ К}$. Экспериментальное обнаружение второго фазового перехода могло бы служить основанием для использования представлений о примесном магнетизме материалов A^3B^5 .

Обнаружение второго фазового перехода проводилось на образцах арсенида галлия с концентрацией железа $n_{Fe} = (10^{19} - 3 \cdot 10^{20}) \text{см}^{-3}$. По данным ЯМР области спонтанной поляризации занимали (10–75)% от полного объема образца. В случае неравномерного распределения СП областей по размерам и, следовательно, по величинам магнитных моментов изменение интенсивности сигнала ЭПР одиночных центров с температурой должно иметь плавный характер. Это связано с тем, что в область внутреннего магнитного поля, прежде всего, будут попадать центры, расположенные между областями с большими магнитными моментами, затем с меньшими моментами и т.д. Таким образом, фазовый переход в случае непосредственного взаимодействия СП областей должен быть размытым, что экспериментально не наблюдается.

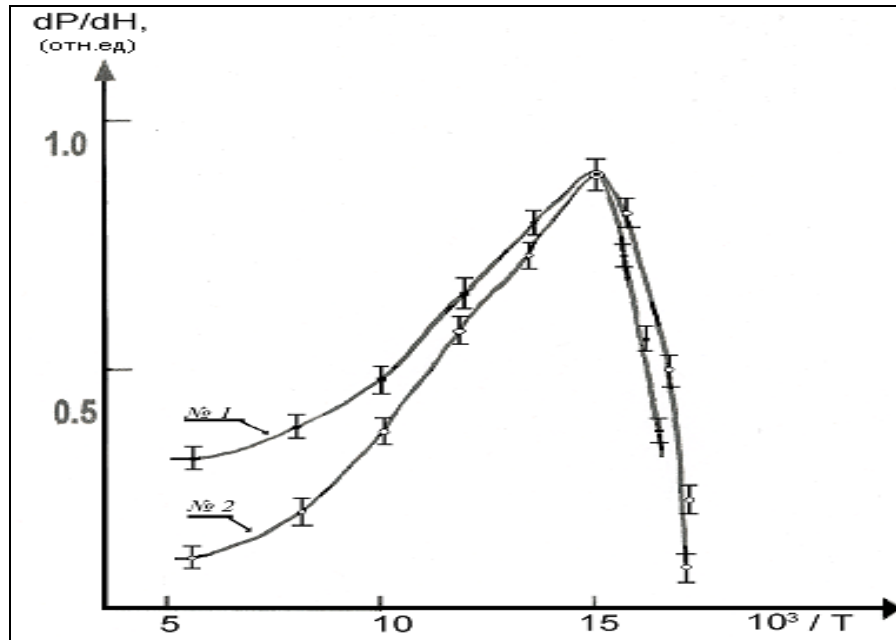


Рис. 1. Зависимость сигналов ЭПР (1) и ЯМР (2) образцов арсенида галлия с равномерным распределением примеси

На рис.1 видно, что при понижении температуры до 70К интенсивность сигнала ЭПР увеличивается и затем резко падает. Резкое изменение сигнала ЭПР, экспериментально наблюдаемое при температуре ниже 60К, можно объяснить взаимодействием, которое осуществляется между атомами железа, распределенными между областями. Таким образом, сильнолегированные кристаллы следует рассматривать как двухфазную систему. Одна фаза представляет собой СП области с заметной корреляцией в расположении атомов железа с температурой Кюри $T_{C1} = 460\text{К}$. Вторая фаза образована магнитными атомами, равномерно распределенными между СП областями, с температурой фазового перехода $T_{C2} = 60\text{К}$. Представления, основанные на теории протекания в неупорядоченных системах [5], позволили оценить температуру второго фазового перехода:

$$T_{C2} = J_0 ZS(S+1) \exp(-0,87 r_{cp} / R) \quad /4/$$

где: r_{cp} - среднее расстояние между магнитными центрами, R - радиус взаимодействия, z - число соседей, расположенных на расстоянии r_{cp} . При концентрации атомов железа $n_{Fe} = (1 \cdot 10^{19} - 3 \cdot 10^{20}) \text{см}^{-3}$ величина температуры второго фазового перехода лежит в интервале $T_{C2} = (40 - 60)\text{К}$, что находится в хорошем соответствии с ее экспериментальным значением. Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения перенасыщенных твердых растворов на основе соединений A^3B^5 , легированных железом и создания на их основе полумагнитных полупроводников.

Третья глава “Сверхпроводимость в модели локализованных центров с отрицательной эффективной корреляционной энергией” посвящена описанию центров с отрицательной эффективной корреляционной энергией и предложена модель локальных центров, формирующих сверхпроводящее состояние. Рассматривается механизм спаривания электронов (дырок) на локальном центре, обусловленный перестройкой системы его валентных связей. Впервые идея о существовании центров с отрицательной эффективной корреляционной энергией, так называемых U-минус центров, была предложена Ф.Андерсоном. [1] и развитая в работах Р.Ф.Стрита. и Н.Ф. Мотта для объяснения электронного спектра в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП). Взаимосвязанность зарядовых и спиновых корреляций метастабильных центров с переменной валентностью рассмотрена в работах Н.Т.Баграева и В.А.Машкова.

В этих работах предполагалось, что в атомной решетке материала существуют центры, обладающие особым свойством. Сильное электрон-решеточное взаимодействие приводит к тому, что энергия связи двух электронов превосходит кулоновскую корреляционную энергию Хаббарда. Важной особенностью U-минус центров является наличие значительного поляронного сдвига энергии локализованных на центре электронов, то есть существование зависимости $\epsilon_r(x)$. Как известно [2, 8], поляронный сдвиг аномально велик в низкоразмерных неупорядоченных полупроводниковых системах. Равновесные положения центра, соответствующие различным зарядовым состояниям, могут сдвигаться относительно друг друга на величину порядка постоянной решетки. Энергию локальных электрон-решеточных взаимодействий (ЛЭРВ) оценивают по ширине запрещенной зоны, которая для полупроводников составляет величину (1-2)эВ. Благодаря отрицательному знаку U оказывается энергетически выгодным центру находиться динамически в одном из двух заряженных состояний D^+ (с двумя дырками) или D^- (с двумя электронами), чем в нейтральном состоянии D^0 . Таким образом, состояния D^0 распадается на D^+ и D^- согласно реакции:



Одноэлектронная энергетическая зонная диаграмма перезарядки U-минус центров представлена на рис.2(а).

Необходимо отметить, что два центра попеременно находятся в состояниях D^+ и D^- соответственно, то есть между состояниями центров существует динамическое равновесие. Имеет место непрерывное туннелирование электронной пары от одного центра к другому. Для возникновения сверхпроводимости необходимо, чтобы пары могли перемещаться, а невырожденный бозе-газ стал вырожденным, то есть делокализованные пары перешли в когерентное состояние. О возможности возникновения сверхпроводимости в такой системе указывалось еще до возникновения теории БКШ. Впервые идея была предложена Оггом в 1946 году, впоследствии такая возможность в деталях разбиралась Шафротом в 1955г. Модели локализованных пар получили широкое распространение после того, как Беднорцем и Мюллером были открыты первые высокотемпературные сверхпроводники на основе купратов [6]. Анализ работ, свидетельствующих о существовании U-минус центров в ВТСП можно найти в обзорах [11, 14].

В диссертационной работе предложена модель U-минус центров, формирующих сверхпроводящее состояние - NUCS model (negative-U centers superconductivity model). Ее основные положения сводятся к следующему:

1. В системе имеются U-минус центры с энергией связи U много большей, чем одноэлектронные матричные элементы t, отвечающие за переход электронов между центрами: $t \ll U$. В то же время концентрация U-минус центров достаточно велика так, что благодаря значительной величине t они представляют единую транспортную систему, по которой предварительно сформированные пары могут перемещаться.

2. Кроме электронных пар, принадлежащих системе U-минус центров, существуют «обычные» зонные электроны (дырки), слабо взаимодействующие с решеткой. В первом приближении рассматривается только статистическое взаимодействие зонных электронов и электронов, принадлежащих системе U-минус центров.

3. В сверхпроводящем состоянии происходит конденсация уже существующих пар в зонах D^- и D^+ , а возможным участием в сверхпроводимости электронов из зоны проводимости (дырок валентной зоны) пренебрегается. В нормальном состоянии перенос тока осуществляется электронами (дырками) из широких зон проводимости (валентной), а вклад сильно связанных тяжелых пар из узких зон D^- и D^+ пренебрежимо мал.

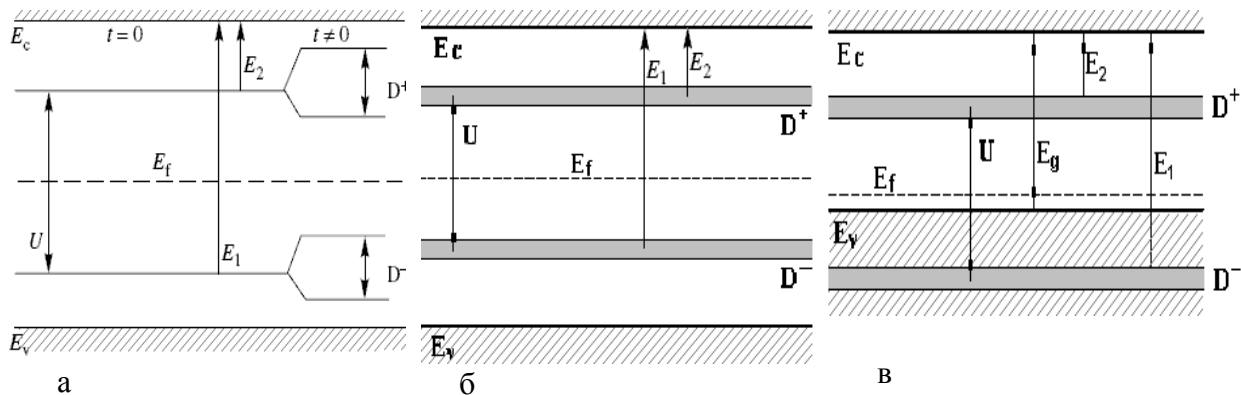


Рисунок 2а. Диаграмма энергетических уровней U-минус центров: ($t=0$) уровни U-минус центров не образуют зон и ($t \neq 0$) - образование энергетических зон D^+ and D^- . $E_{1,2}$ – первая и вторая энергии активации U-минус центров.

Рисунок 2б. Диаграмма энергетических зон ХСП. Затемненные области обозначают зоны нелокализованных электронных и дырочных пар (D^- и D^+ зоны бозонов).

Рисунок 2в. Зонная диаграмма $Y_1Ba_2Cu_3O_x$. Уровень E_f находится выше верха валентной зоны. (случай недодопированных образцов).

Модель U-минус центров основывается на теоретических работах [7, 8], в которых были изучены сверхпроводящие свойства пар, перемещающихся по системе U-минус центров. Систему U-минус центров, согласно работам Кулика И.О. и Педана А.Г., можно описать эффективным гамильтонианом Хаббарда с отрицательной корреляционной энергией, модуль которой равен разности энергий уровней D^- и D^+ .

$$H = -U \cdot \sum n_{i\uparrow} \cdot n_{i\downarrow} + \sum t_{ij} \cdot a_{i\sigma}^+ \cdot a_{j\sigma} \quad /6/$$

где $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ \cdot a_{i\sigma}$ – числа заполнения, $a_{i\sigma}^+$ и $a_{i\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электрона со спином σ на узле i , а t_{ij} – матричный элемент одноэлектронного перехода между ближайшими центрами локализации (U-минус центрами). $U > 0$ и считается, что $t_{ij} = t \ll U$. Отрицательные значения «-U» приводят к притяжению на одном узле электронов с противоположными спинами. В модели предполагается, что при достаточно большой концентрации U-минус центров уровни D^- и D^+ расплываются в соответствующие зоны W^- и W^+ , суммарная ширина которых равна $2W = 2zt^*$ для простой кубической решетки из U-минус центров (рис.2б). Поскольку величина U много больше $t_{ij} = t$, то реальными одночастичными переходами в системе U-минус центров можно пренебречь. W^- и W^+ являются зонами переноса сильно связанных пар (бозонов) с эффективным матричным элементом перехода пары равным $t^* = 2t^2/U$. При температуре T_c гамильтониан /6/ приводит к возникновению сверхпроводящей корреляции между парами, то есть к бозе-конденсации в зонах W^- или W^+ . Согласно [7] T_c равна:

$$T_c = W \cdot (1 - 2\nu) / \ln(\nu^{-1} - 1) \quad /7/$$

где ν – относительная концентрация пар, равная $n/2D$ (n – концентрация электронов в системе U-минус центров, а D – концентрация U-минус центров). Описание сверхпроводящих свойств модели в идеологическом плане, не касаясь деталей, близко к биполярному подходу [8]. Однако, существенным отличием предложенной модели является наличие в ней наряду с зонами U-минус центров, зон «обычных» электронов /дырок/. К настоящему моменту модель U-минус центров позволила объяснить ряд важных экспериментальных фактов;

а). Считая для оценки, что U-минус центры находятся в узлах простой кубической решетки и подставив в /7/ значения $t \approx 50$ мэВ и $U \approx 1.8$ эВ [2], получаем для $z=6$ и $\nu = 1/2$ величину T_c равную максимальному значению критической температуры ≈ 90 К для системы $Y_1Ba_2Cu_3O_x$.

б). Согласно формуле /7/ зависимость T_c от ν имеет куполообразную форму с максимумом при $\nu = 1/2$. Зависимость температуры бозе-конденсации электронных пар от степени допирования совпадает с температурой зависимости сверхпроводящего перехода, которая наблюдается экспериментально в целом ряде ВТСП систем.

с). Псевдощелевые особенности проводимости в недодопированных образцах и эффект дополнительной проводимости в передопированных образцах могут быть объяснены, если предположить, что середина между зонами W и W^+ находится чуть выше верха валентной зоны для недодопированных образцов и входит в валентную зону в случае передопированных образцов.

Положения модели, сформулированные выше, позволили без дополнительных предположений понять особенности фазовой диаграммы ВТСП [10], приведенной на рис.3.

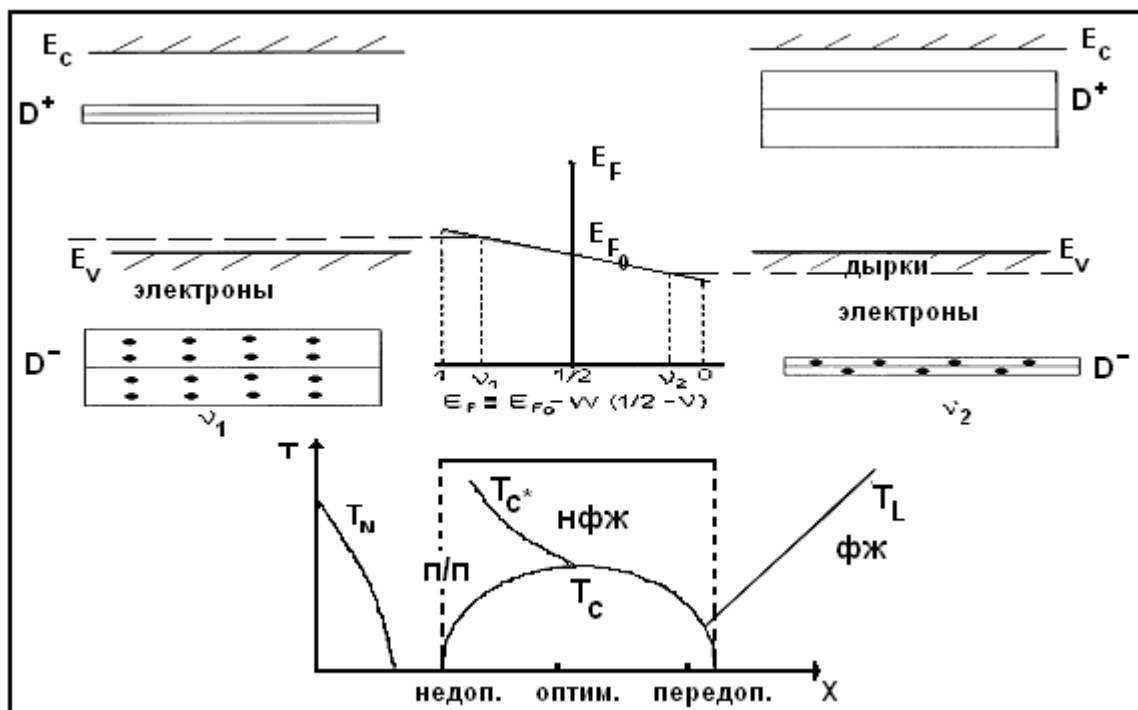


Рис. 3. Фазовая диаграмма ВТСП

Одним из важнейших статистических свойств U-минус центров является закрепление (пиннинг) ими уровня Ферми при нулевой температуре. На рисунке 2а изображено положение уровня Ферми (для случая $t=0$) между энергиями заряженных состояний U-минус центров D^- и D^+ . На левой стороне рисунка $E_{1,2}$ энергии первой и второй ионизации U-минус центров, U – модуль энергии связи пар. При изменении концентрации электронов n в

системе изменяется концентрация центров D^- и D^+ в то время, как уровень Ферми остается все время в неизменном положении E_{F0} для всех значений относительной концентрации пар электронов $\nu = n/2D$, лежащих в интервале $0 < \nu < 1$. Ситуация напоминает собственный полупроводник, в котором заполненный уровень D^- играет роль полностью заполненной «валентной зоны», а уровень D^+ - пустой «зоны проводимости». Уровень Ферми E_{F0} , равный средней энергии ионизации, рассчитанной на один электрон $(E_1 + E_2)/2$, расположен посередине между ними. Учет конечной величины t в рамках модели U-минус центров совершенно естественно приводит к зависимости положения уровня Ферми (при нулевой температуре) от допирования (зависимость E_F от ν на рис.3). Поскольку $t \neq 0$, то энергетические уровни D^- и D^+ расплывутся в зоны W^- и W^+ , ширина которых зависит от степени заполнения ν .

$$E_F = (E_{v^-} + E_{c^+})/2 = -U/2 - W(1/2 - \nu) = E_{F0} - W(1/2 - \nu) \quad /8/$$

По мере уменьшения ν от 1 до 0 энергия Ферми линейно уменьшается, проходя при половинном заполнении ($\nu = 0.5$) положение E_{F0} .

Область псевдощели (PG). В ВТСП середина между зонами W^- и W^+ расположена вблизи верха валентной зоны E_v . Примем для простоты, что уровень Ферми при половинном заполнении совпадает с верхом валентной зоны: $E_{F0} = E_v$. Тогда при $1/2 < \nu < 1$ середина между зонами W^- и W^+ , то есть уровень Ферми при нулевой температуре будет находиться над E_v . При низких температурах сопротивление образца будет иметь типичную полупроводниковую температурную зависимость с энергией активации равной $(E_F - E_v)$. С ростом температуры при температуре равной по порядку $T_p = (E_F - E_v)$ активационный закон рождения дырок в валентной зоне фактически прекращается, и температурная зависимость сопротивления будет определяться в основном подвижностью. Таким образом, в данной модели точки кривой $T_p(x)$ являются температурами кроссовера от полупроводниковой температурной зависимости сопротивления к металлической в области NFL (неферми-жидкостная область). Поэтому область PG на фазовой диаграмме рисунка 3 можно было бы назвать областью полупроводников, для которых проводимость определяется дырками валентной зоны, а положение уровня Ферми, находящегося при нулевой температуре в запрещенной зоне, определяется U-минус центрами. Металлическая проводимость в области NFL должна обладать особенностями, которые в общем виде называют неферми-жидкостными, поскольку при $T > T_p$ остается прямое квантово-механическое смешение состояний U-минус центров и «обычных» электронов валентной зоны. В интервале $1/2 < \nu < 1$ это взаимодействие становится актуальным, когда температура становится больше чем разность энергий $(E_F - E_v) = T_p$. При понижении температуры мы переходим из области PG в область сверхпроводимости SC (рис 3). При $T = T_c$ образец перейдет в сверхпроводящее состояние, которое обусловлено бозе-конденсацией пар, принадлежащих зоне W^- . При этом зависимость $T_c(x)$ будет описываться левой стороной куполообразной зависимости $T_c(x)$. На рисунке 3 (в центре) по оси абсцисс, наряду с индексом содержания кислорода x , отложена не относительная концентрация дырок p , а величина ν , которая является переменной несущей главную смысловую нагрузку в настоящей работе.

Верхняя граница валентной зоны E_v является краем зоны по подвижности, а хвост плотности локализованных состояний на рисунке 3 не изображен. Таким образом, в данной интерпретации недодопированные ВТСП из PG области являются ферми-стеклами с уровнем Ферми, расположенным на фоне локализованных состояний, плотность которых ответственна за интенсивность сигнала в экспериментах по фотоэмиссии (ARPES).

Если отвлечься от сверхпроводящего перехода, то при $0 < \nu < 1/2$ уровень Ферми при нулевой температуре входит в валентную зону, т.е. будет находиться под E_v (рис.3, случай

NFL). Энергетическая диаграмма нормального состояния ВТСП выглядит, как диаграмма классического металла с валентной зоной заполненной электронами вплоть до E_F . Однако на самом деле, это не обычный металл, поскольку при $0 < \nu < 1/2$ в нормальном состоянии положение уровня Ферми фиксируется посередине между верхом E_v -зоны W^- и низом E_c^+ зоны W^+ . Электроны, ушедшие из зонных состояний над уровнем Ферми, участвуют в формировании заселенностей зон U-минус центров. В этом диапазоне ν не определяет положение E_F . В диапазоне $0 < \nu < 1/2$ сверхпроводимость связана с бозе-конденсацией дырок из зоны W^+ . При увеличении температуры $T > T_c(x)$ происходит переход в область нефермижидкостного поведения (NFL), поскольку квантово-механическое взаимодействие между электронами валентной зоны и электронами U-минус центров имеет максимальный резонансный характер.

Область ферми-жидкостного поведения в нормальном состоянии (FL). Рассмотрим теперь область легирования, лежащую справа от значения $\nu=0$. В этой области зона W^- исчезает, так как все U-минус центры находятся только в состояниях D^+ . Уровень Ферми оторвется от середины между краями зон W^- и W^+ . При дальнейшем изменении x его положение будет следить за уменьшающимся числом электронов в валентной зоне, то есть имеет место ситуация классического ферми-жидкостного металла – область FL. Однако, такое состояние будет сохраняться только при низких температурах: $T \ll T_L$

$T_L = [(E_c^+(v=0) - E_v^-(v=0))/2 - E_F]$, когда тепловые электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, не «чувствуют» наличия U-минус центров. При температурах порядка T_L и выше снова начинается эффективное квантово-механическое взаимодействие между обычными электронами валентной зоны и электронами U-минус центров. Имеет место ситуация нефермижидкостного поведения, то есть перехода из области FL в область NFL.

В диссертации проведено сравнение теоретической модели U-минус центров с экспериментальными данными для халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Значение эффективной корреляционной энергии в ХСП обычно принимают равной $\sim 1/2 E_g$, поэтому при ширине запрещенной зоны $E_g \approx 1$ эВ, корреляционная энергия равна: $U = 0.5$ эВ. Запишем интеграл перекрытия в виде: $t = t_0 \exp(-2r/a)$, где r – расстояние между дефектами, a – радиус волновой функции. Согласно [1, 2], можно для оценки считать $t_0 \approx 5$ эВ. Концентрацию пар положим равной: $\nu \sim 0,25$, Это означает, что в материале имеются акцепторы, компенсирующие часть U-минус центров, и поэтому $\nu < 1/2$. При $T = 500$ К число дефектов увеличивается до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, откуда $r = 25 \text{ \AA}$. Электронные состояния U-минус центров аналогичны неглубоким донорам (состояние D^+) и акцепторам (состояние D^-), так что можно считать радиус волновой функции a равным $\sim 10 \text{ \AA}$. Подставляя эти значения в выражение /7/ получаем оценку для температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 500$ К. Следовательно, при наличии в системе U-минус центров с концентрацией порядка $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, можно объяснить, экспериментально наблюдаемый в ХСП, переход в состояние с аномально высокой проводимостью переходом в сверхпроводящее состояние при температуре выше комнатной.

Как известно, высокопроводящие каналы в полимерных пленках толщиной ~ 10 мкм возникают при совместном действии напряжения $V \leq 10^3$ В и одноосного давления. Особенно впечатляющими оказались эксперименты с переводом в сверхпроводящее состояние измерительных электродов – сопротивление при этом было на уровне приборного нуля, а проводимость полимерного канала превосходила проводимость лучших металлов. Аномально высокая проводимость наблюдалась в окисленных пленках. Кислород находится в одной группе периодической таблицы с селеном. Он в подавляющем числе случаев демонстрирует валентность равную двум, оставляя два своих электрона (LP-электроны) не задействованными в связях. Это обстоятельство, а так же низкокоординированность полимерных цепочек, позволяет предположить, что, как и в случае с ХСП, в окисленных

полимерах возможно возникновение достаточно большой концентрации U-минус центров и, связанный с ними переход в сверхпроводящее состояние.

В четвертой главе “Высокотемпературная сверхпроводимость в металлооксидах” рассматривается описание высокотемпературной сверхпроводимости металлооксидов на основе U-минус центров. Основанием для такого подхода послужили следующие экспериментальные факты:

а/ возможность диспропорционирования меди в этих соединениях по схеме:



б/ существование низкоразмерных цепочек Cu-O, обусловленных вакансиями кислорода.

Сложные соединения с медькислородной связью, которые могли бы содержать Cu^{2+} , в действительности, всегда содержат определенную часть меди в виде смеси зарядовых состояний Cu^{+} и Cu^{3+} , что и наблюдалось экспериментально. В этом смысле состояние меди Cu^{2+} можно отождествить с нейтральным состоянием D^0 U-минус центра, состояния Cu^{+} и Cu^{3+} с заряженными состояниями D^{-} и D^{+} . Необходимо отметить важное обстоятельство, связанное с перераспределением электронной плотности при изменении ковалентности связи. Если связь Cu-O имеет ионный характер, ионы Cu^{2+} ведут себя как локализованные $3d^9$ – ионы, цепочки Cu-O-Cu линейны. С уменьшением длины связи при переходе к ковалентной связи, изменяется характер s-p – гибридизации, что приводит к смещению электронной плотности от линии связи. В области, соответствующей диспропорционированию, связь Cu-O-Cu становится зигзагообразной, и ионы меди следует рассматривать, как ян-теллеровские центры. Именно искажение связей Cu-O-Cu, вызванное изменением зарядового состояния меди, приводит к появлению двух подсистем носителей заряда: нормальные носители заряда, принадлежащие к неискаженной подсистеме (валентная зона) и сильно связанные пары, принадлежащие к искаженной подсистеме (U-минус центры). Таким образом, в отличие от ХСП, где U-минус центрами являются собственные дефекты, в ВТСП U-минус центрами могут являться структурные единицы самой решетки с концентрацией до 10^{21} см^{-3} . Можно полагать, что в металлооксидах существует переходная область по концентрации кислорода, в которой будет наблюдаться сверхпроводимость.

При $\delta = 0$ кристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ имеет следующее распределение валентностей ионов: $\text{Y}^{3+} \text{Ba}_2^{2+} \text{Cu}_2^{2+} \text{Cu}^{+} \text{O}_6^{2-}$. Атом $^1\text{Cu}^{+}$ не имеет спинового момента и не принимает участия в формировании антиферромагнитной упорядоченности. Кристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ представляет антиферромагнитный диэлектрик, все валентные связи ионов кристалла замкнуты. Легирование по кислороду разрушает магнитное упорядочение. При появлении иона $^3\text{O}^{2-}$ в цепочке $^1\text{Cu} - ^3\text{O} - ^1\text{Cu}$ изменяется валентность иона меди $^1\text{Cu}^{+}$: Он становится двухвалентным - $^1\text{Cu}^{2+}$. В кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при $\delta > 0$ спиновый момент $^1\text{Cu}^{2+}$ начинает взаимодействовать с магнитным моментом иона $^2\text{Cu}^{2+}$ плоскостей CuO_2 . Это взаимодействие разрушает антиферромагнитную упорядоченность и система переходит в состояние спинового стекла.

По современным представлениям зона проводимости YBaCuO образуется из состояний $^1\text{Cu}(d_{x^2-y^2}) - ^3\text{O}(p_y) - ^2\text{O}(p_z)$. Зона имеет одномерный характер и связана с медькислородными цепочками в кристалле. Эта зона, образованная антисвязывающими орбиталями, почти полностью вакантна. Валентная зона, связанная с двумя медькислородными плоскостями, имеет двухмерный характер и образуется из $^2\text{Cu}((d_{x^2-y^2}) - ^1\text{O}(p_x) - ^1\text{O}(p_y))$ - состояний. Орбитали Y и Ba практически не участвуют в образовании этих зон. Зоны, происходящие из $\text{Y}(4p)$, $\text{O}(2s)$ и $\text{Ba}(5p)$ атомных состояний, располагаются значительно ниже по энергии. При варьировании индекса по кислороду δ значительные изменения претерпевают электронные состояния, происходящие от атомов ^1Cu и ^2O . Связь между плоскостями, осуществляемая

через цепочки Cu-O, усиливается. С увеличением параметра δ (по мере заполнения кислородом позиции ^3O) ион кислорода O^{2-} отнимает электроны от ионов меди $^1\text{Cu}^+$ из базисной плоскости, переводя его в состояние Cu^{2+} . Связь в цепочках Cu-O приобретает все более ковалентный характер, ионы меди ^1Cu начинают “чувствовать” друг друга, то есть становится возможной реакция диспропорционирования по схеме /9/. Полагают, что верх валентной зоны, в основном сформированный атомными состояниями кислорода, располагается между хаббардовскими компонентами $D(\text{Cu}^+)$ и $D^+(\text{Cu}^{3+})$ ионов меди. Экспериментальные исследования по магнитному резонансу свидетельствуют об относительной независимости подсистем меди и кислорода [14]. Зонная диаграмма модели представлена на рисунке 2в.

В соответствии с представлениями теории протекания, непрерывный кластер, приводящий к образованию зоны U-минус центров, начинает образовываться при концентрации $\nu_c=0,2-0,4$. Точное значение критического параметра зависит от типа решетки и выбора, рассматриваемого приближения (задача узлов или континуальная задача). Будем считать, что бесконечный кластер образуется при $x-6 \approx 0,4$, что соответствует содержанию кислорода в расчете на элементарную ячейку $x \approx 6,4$. При таком небольшом индексе легирования большая часть меди в базисных плоскостях находится в зарядовом состоянии Cu^+ ($3d^{10}$). Следовательно, зона D^- почти плотностью заполнена электронами, и перенос заряда осуществляется парами дырочного типа, что соответствует параметру ν в выражении /7/ близкому к единице. Соотношение между концентрацией электронных пар ν и индексом легирования по кислороду x можно записать в виде $\nu=7,4 - x$. Температура сверхпроводящего перехода равна $T_c=20\text{K}$ при $z = 4$. Величина ν уменьшается по мере увеличения содержания кислорода и становится равной $1/2$ при $x=7$. Температура фазового перехода $T_c=92\text{K}$ соответствует параметру z равному 6. Таким образом, ионы меди цепочек CuO и плоскостей CuO_2 образуют единый кластер. Изменение координационного числа z от 4 до 6 соответствует структурному фазовому переходу от орто11-фазы к орто1-фазе, который имеет место при $x=6,7$.

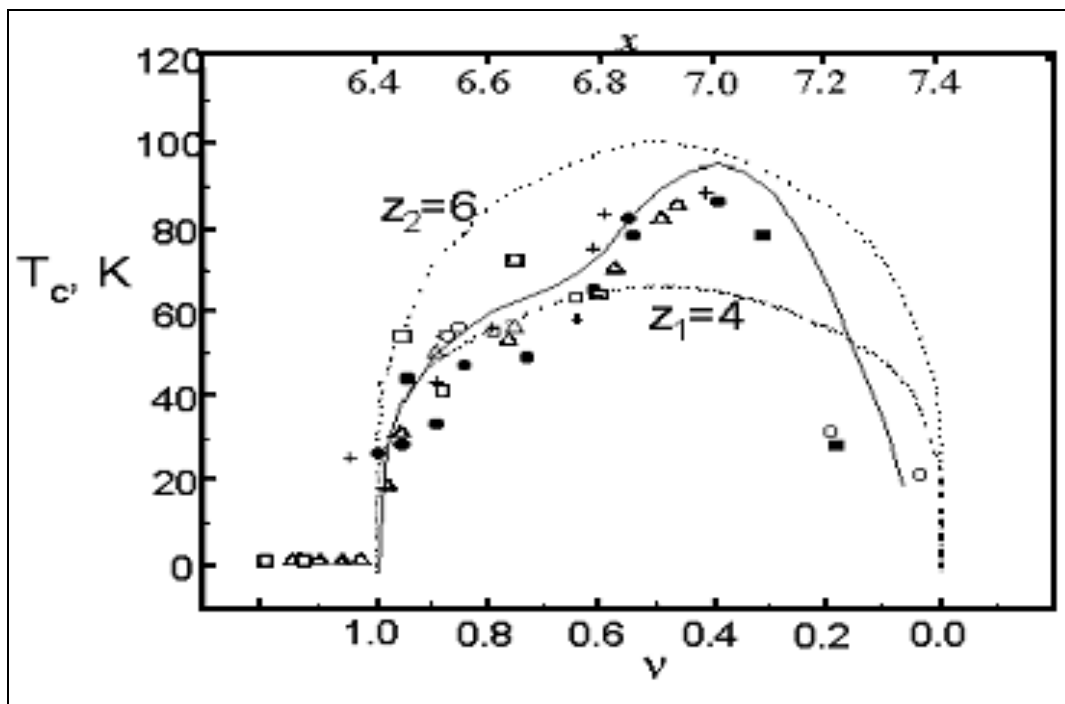


Рис. 4. Результаты расчета зависимости T_c от параметра ν (сплошная кривая) по формуле /9/, также экспериментальные значения температуры сверхпроводящего перехода при различных степенях легирования кислородом

Результаты расчета зависимости T_C от параметра v (сплошная кривая) по формуле 6, также экспериментальные значения температуры сверхпроводящего перехода при различных степенях легирования кислородом по данным работ [10, 14] приведены на рис.4. Кривая наилучшим образом описывает поведение экспериментальных зависимостей при выборе интеграла переноса $t = 50$ мэВ и величине корреляционной энергии $U = 1,8$ эВ.

Измерения зависимости удельного сопротивления металлооксидов от температуры показали, что имеет место отклонение от металлического хода проводимости для образцов близких по содержанию кислорода к оптимальному, так называемые, «псевдощелевые» особенности ВТСП [14, 15]. В недодопированных образцах при высоких температурах $YBaCuO$ ведет себя, как дырочный металл, а при низких температурах проявляет проводимость полупроводникового типа.

Температурная зависимость сопротивления по мере уменьшения температуры загибается вверх (рис.5а). В передопированных образцах она загибается вниз, возникает, так называемая, добавочная проводимость (рис.5б).

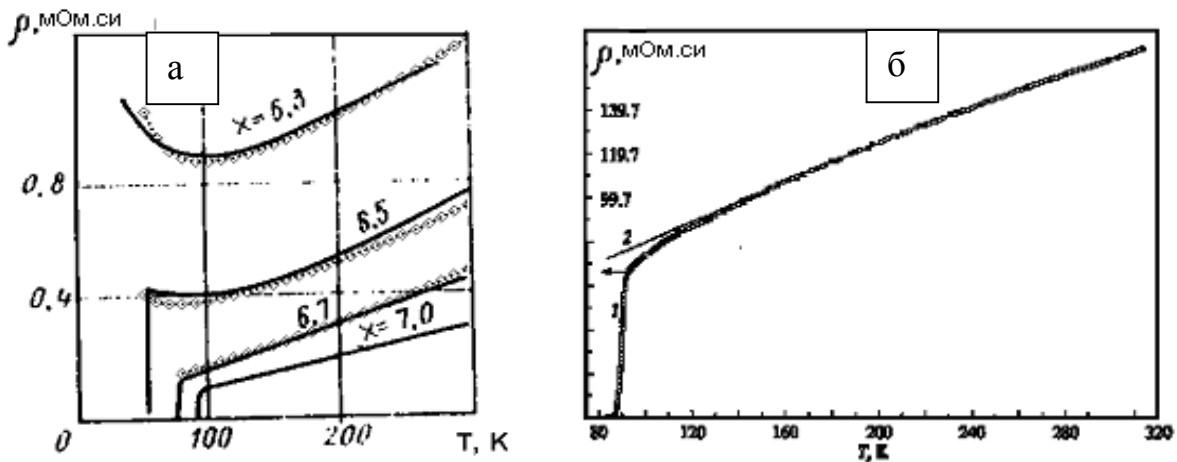


Рис.5. Зависимость удельного сопротивления от температуры для образцов $YBa_2Cu_3O_x$ с различным содержанием кислорода: а) недодопированные, б) передопированные. Сплошными линиями показаны экспериментальные данные при различном содержании кислорода [14, 15]. Ромбиками показаны теоретически рассчитанные зависимости для недодопированных образцов

Подход к решению данной проблемы с точки зрения модели U-минус центров позволил дать единое объяснение псевдощелевых особенностей ВТСП. Температурная зависимость проводимости определяется положением уровня химического потенциала, который, в свою очередь, зафиксирован примесными зонами U-минус центров. Положение уровня Ферми (ниже или выше верха валентной зоны) определяется допированием материала кислородом. Эффект пиннинга имеет место до тех пор, пока концентрация кислорода не превышает концентрацию U-минус центров. Различие в положении уровня для $YBa_2Cu_3O_x$ составляет несколько десятков meV [10, 14]. Поведение уровня Ферми в зависимости от степени допирования v показано на рисунке 3. При расположении уровней U-минус центров так, что их середина лежит выше валентной зоны, материал при температурах близких к сверхпроводящему переходу ведет себя как полупроводник (псевдощелевой «загиб вверх»). При расположении уровней U-минус центров так, что их середина находится внутри валентной зоны, неглубоко от ее верха, можно наблюдать «загибы вниз» удельного сопротивления. Эффект, возникающий в последнем случае, можно объяснить следующим

образом. Когда середина уровней U-минус центров (следовательно, и уровень Ферми) входит в валентную зону, то при нулевой температуре все электроны выше уровня Ферми переходят на U-минус центры. При повышении температуры электроны с U-минус центров будут переходить обратно на пустые места валентной зоны, тем самым уменьшая количество дырок, отвечающих за проводимость. Поэтому при понижении температуры вблизи T_c будет наблюдаться эффект добавочной проводимости. Аномальная ситуация с «загибами вниз» лучше всего должна наблюдаться на образцах, где большая часть центров занята электронными парами, то есть на образцах с большими значениями v .

Модель центров с отрицательной корреляционной энергией позволила объяснить результаты, полученные В.Ф.Мастеровым, А.В.Приходько и С.В.Козыревым в работе [9], которые наблюдали переход в сверхпроводящее состояние в образцах, приготовленных из гранул ВТСП состава $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, погруженных в сплошную матрицу стеклообразного Se. В работе был сделан вывод, что между глобулами ВТСП в селеновой матрице формируются джозефсоновские контакты, благодаря которым и возможен сквозной сверхпроводящий перенос в образцах α -Se - $YBa_2Cu_3O_7$. Известно, что длина когерентности в ВТСП материалах невелика и приблизительно равна 10-25 Å. Следовательно, толщина джозефсоновских контактов должна быть такой же по порядку величины. Однако, промежутки между ВТСП глобулами, заполненные селеновой матрицей, имеют линейный размер порядка нескольких микрометров, то есть в 10^3 раз больший, чем длина когерентности. Для объяснения сверхпроводящих свойств всего образца следует считать, что находящийся в промежутках между глобулами стеклообразный Se обладает сверхпроводящими свойствами с температурой перехода не ниже, чем у $YBa_2Cu_3O_7$. Такое предположение, конечно, не касается всего объема селена, который, как известно, не обладает высокотемпературными сверхпроводящими свойствами. Речь идет только о каналах, возникающих между глобулами ВТСП в электрическом поле в результате эффекта переключения[2]. Известно, что переход тонкого слоя Se из состояния с большим сопротивлением в состояние со сверхнизким сопротивлением (эффект переключения) происходит в электрическом поле порядка 10^5 - 10^6 В/см. Поля, которые использовались в [9], не превосходили 10^2 В/см. Таким образом, следует считать, что стеклообразный Se, находящийся в каналах между глобулами ВТСП, имеет необычные свойства и переключается в небольших электрических полях. Именно для таких каналов, возникающих в электрическом поле в результате эффекта переключения в ХСП, одним из представителей которых является Se, в работе [A12] была предложена модель сверхпроводящего состояния, основанная на концепции U-минус центров. Параметры U-минус центров в стеклообразном Se можно найти из экспериментов по дрейфовой подвижности [2]. Энергия термической активации дырок при их дрейфе по валентной зоне равна 0.14 эВ, что соответствует захвату дырок на зонное состояние U-минус центра с последующей термической ионизацией дырок. Поэтому можно считать, что центр D^- зоны расположен на расстоянии 0.14 эВ от верха валентной зоны Se. Энергия оптической ионизации D^- состояний, согласно простой модели U-минус центров, должна быть в два раза больше, чем энергия термической ионизации E_e , экспериментальное значение которой равно 0,28 эВ.

Сверхпроводящий канал, возникающий при эффекте переключения, в образцах ХСП с электродами из несверхпроводящих металлов существует только в условиях сильного электрического поля. В отличие от этого для обсуждаемых экспериментальных данных надо считать, что сверхпроводящие каналы между глобулами ВТСП в образцах, приготовленных из смеси ВТСП и Se, возникают после приложения даже слабого измерительного поля. Это отличие позволяет предположить, что роль ВТСП глобул, находящихся на концах каналов, заключается в уменьшении поля, необходимого для возникновения сверхпроводимости в канале стеклообразного Se. В системе U-минус центров образование сверхпроводящего состояния определяется энергией делокализации, то есть шириной зоны парного переноса.

Роль внешнего электрического поля сводится к формированию когерентного состояния в электронной системе U-минус центров. В соответствии с формулой /7/ можно оценить ширину зоны U-минус центров, которая составляет для селена величину порядка 10 мэВ, что хорошо соответствует энергии, приобретаемой электронной парой в электрическом поле $E=10^2$ В/см на расстоянии 1 мкм. Таким образом, бозе-конденсация электронных пар в W зоне обеспечивает сверхпроводящие свойства селенового канала, соединяющего глобулы ВТСП.

В пятой главе “Высокотемпературная сверхпроводимость и магнетизм в медь-углеродных системах” приведены результаты исследования различных углеродных систем (фуллеренов, ультрадисперсного алмаза и аморфного углерода), интеркалированных медью.

Уникальная способность углерода образовывать различные типы гибридизации валентных орбиталей позволяет углеродной матрице хорошо адаптироваться к различным включениям металлов. Например, добавление атомов ряда металлов (K,Cs,Rb) в пленки C_{60} (соединения типа A_3C_{60}) приводит к тому, что они становятся сверхпроводящими.

Исследовалась серия образцов, представляющих собой соединения меди с различными модификациями углерода: фуллерены C_{60} , аморфный углерод, графит и ультрадисперсный алмаз. Характеристики образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристика образцов.
($I_{\text{МВП}}$ – интенсивность линии МВП, T_a – температура отжига)

Образец	Исходный материал	Отношение C_{60}/Cu	T_a , °C	МВП	$I_{\text{МВП}}$ (отн.ед.)
F-1	C_{60}	7 : 1	800	есть	1,0
F-2	C_{60}	7 : 1	800	есть	0,25
F-3	30% C_{60}	7 : 1	800	есть	0,2
F-4	30% C_{60}	7 : 1	800	есть	0,05
F-5	30% C_{60}	10 : 1	800	Есть	0,2
F-6	30% C_{60}	7 : 1	700	Есть	0,3
F-7	30% C_{60}	7 : 1	900	Есть	0,4
A-1	УДА	7 : 1	800	Нет	-
A-2	УДА	7 : 1	800	Нет	-
A-3	УДА	7 : 1	700	Нет	-
G-1	графит	7 : 1	900	нет	-
G-2	α -C: H	5 : 1 (α -C: H/Cu)	400	нет	-

В качестве углеродной основы для изготовления образцов типа F- использовался порошок, синтезированный в результате реакции фуллерена C_{60} с порошком пиролеитической меди. Поликристаллические образцы были получены применением модифицированного процесса сублимации исходного фуллеренового порошка. Исходное соотношение C_{60} / Cu составляло 7:1. Смесь отжигалась в вакууме (10^{-5} Тор) при $t=800$ °C в течение 3 часов. По данным масс-спектрометрического анализа содержание C_{60} составляло 67%, C_{70} – 22%. По

данним рентгеноструктурного анализа, основной структурой фуллерита являлась ГЦК решетка с параметром $a=14,308 \text{ \AA}$. Кроме того, повышение температуры сублимации до 700-800 °С не приводило к образованию аморфной фазы и графитизации. На полученных порошках были проведены измерения эффекта Мейснера, температурного хода сопротивления, микроволнового поглощения (МВП) и ЭПР.

Данные по исследованию МВП и температурной зависимости амплитуды линии МВП для образцов типа F- приведены на рисунке 6, там же для сравнения показана температурная зависимость магнитной восприимчивости. Хорошо видно, что сигнал микроволнового поглощения исчезает в интервале температур (100–120)К, и диамагнетизм (эффект Мейснера) возникает в том же температурном интервале. Таким образом, исследования системы медь-фуллерен показали наличие в этих образцах явления сверхпроводимости с высокой критической температурой $T_c=120\text{К}$.

Спектр ЭПР образцов Cu-C₆₀ (рис. 7а) состоял из четырех линий разрешенной сверхтонкой структуры (СТС) меди в зарядовом состоянии Cu²⁺ с g-фактором равны 1,99 и узкой линии от углеродных радикалов с $g=2.003$.

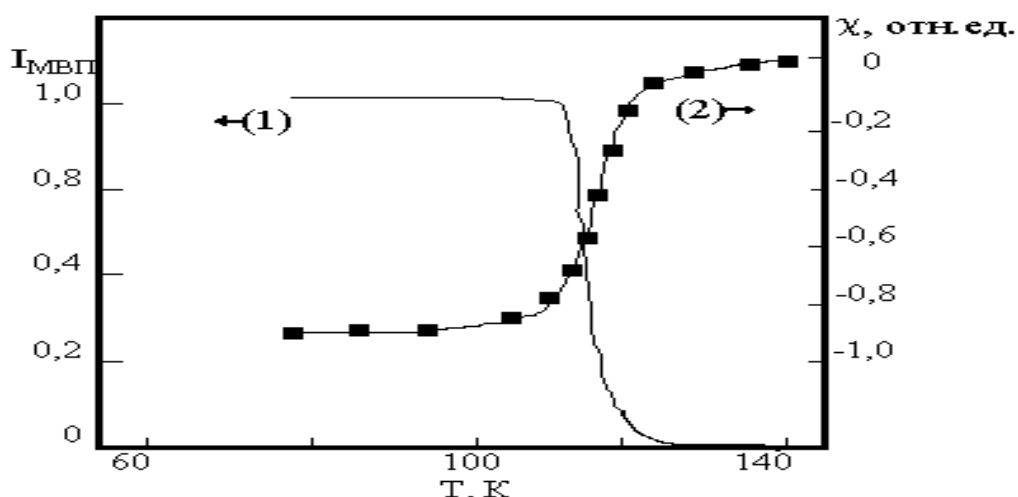


Рис.6 Температурная зависимость интенсивности линии МВП $I_{\text{МВП}}(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ от температуры для образца F – 1.

Особый интерес вызывает наличие разрешенной сверхтонкой структуры и величина константы СТС меди в фуллереновых матрицах – $A_{\text{СТС}}=131 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, которая в образцах УДА и аморфного углерода не наблюдалась. Сверхтонкое расщепление изменяется в зависимости от ковалентности связи: чем сильнее ионность связи в кристалле, тем больше расщепление. В случае ковалентной связи электроны переходят на 4s-оболочку Cu, что приводит к уменьшению вклада конфигурационного взаимодействия в константу СТС внутри конфигурации $3s^23d^9$. Следовательно, медь, интеркалированная в фуллереновую матрицу, должна находиться в области перехода от ионной связи (Cu²⁺ - область) к ковалентной (Cu⁺ + Cu³⁺ - область), что и обеспечивает реакцию диспропорционирования.

Для образцов типа А углеродной основой служил ультрадисперсный алмаз (УДА), полученный из продуктов взрыва углерода. УДА представлял собой порошок, состоящий из алмазных частиц (кластеров) размером (40-60)Å. Образцы для исследования получали в результате высокотемпературной обработки (отжиг при температурах 700-900°С) УДА и пиролизической меди.

Исследование микроволнового поглощения (МВП) образцов типа А показало отсутствие сигнала, характерного для сверхпроводящих образцов: наблюдалась линейная зависимость поглощаемой СВЧ-мощности от величины магнитного поля. В спектре ЭПР, приведенном на рисунке 7b, наблюдалась линия меди Cu^{2+} (состояние $3d^9$) с g-фактором равным 2,08 и шириной линии $\Delta H_{pp} = 400\text{Э}$ и узкая линия ЭПР от углеродных радикалов с $g=2,003$. Кроме сигналов ЭПР меди и углеродных радикалов, наблюдалась широкая линия с $g=5,28$.

Эта линия, очевидно, обусловлена взаимодействующими парамагнитными центрами неизвестной природы, но, скорее всего, содержащими медь. При понижении температуры линия с $g=5,28$ уширялась, а ее g-фактор сдвигался в область слабых полей. При температурах $T < 100\text{К}$ эта линия исчезала полностью. Подобные изменения в спектре ЭПР характерны для примесных СП областей, описанных ранее для арсенида галлия.

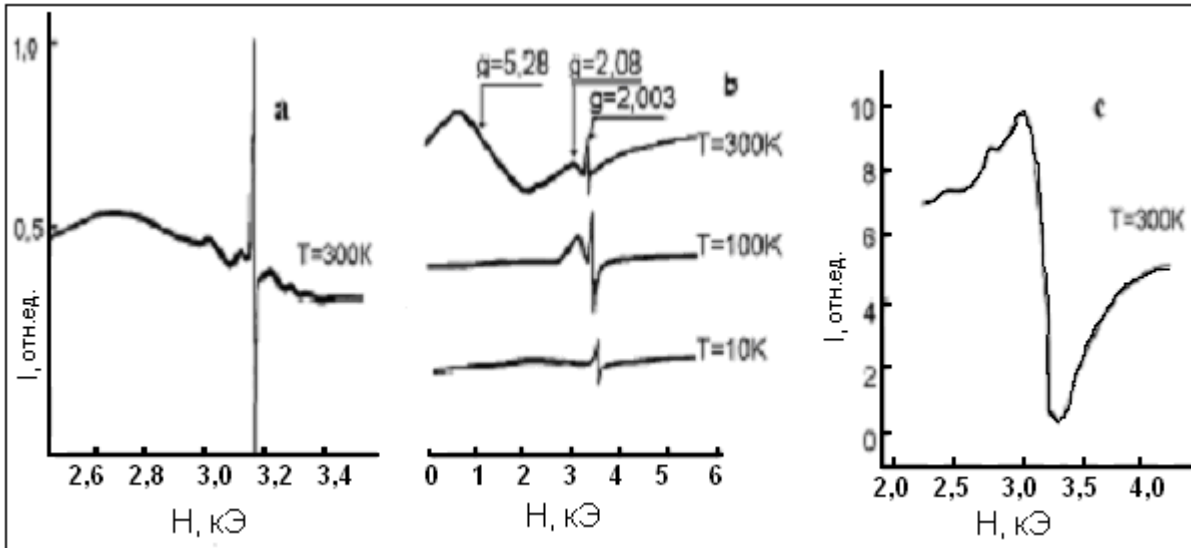


Рис.7 Спектр ЭПР образцов Cu-C_{60} (a), Cu-УДА (b) и $\text{Cu-}\alpha\text{-C:H}$ (c)

Подтверждением данного предположения являются результаты измерений на СКВИД-магнетометре, выполненные при $T = 4\text{К}$. Зависимость намагниченности имела характерный для ферромагнетиков вид петли гистерезиса. Определенная по петле гистерезиса, коэрцитивная сила образцов (УДА – Cu) составила величину: $H_c = 400\text{Э}$. На сверхвысоких частотах (порядка 10ГГц) в области слабых магнитных полей ($H = 40\text{Э}$), в зависимости производной от поглощаемой мощности СВЧ (dP/dH) от магнитного поля H , наблюдается наклон, связанный с нелинейной зависимостью намагниченности. По температурной зависимости этого наклона были определены температура и ширина магнитного фазового перехода: $T_1 = 130\text{К}$ и $\Delta T = 30\text{К}$.

Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} и углеродных радикалов (рис.7b) не обнаруживали существенных изменений при понижении температуры до 77К , что свидетельствует о неизменности системы C-Cu. Однако, при температуре $T = (8-10)\text{К}$ происходит резкое увеличение ширины линии ЭПР ионов Cu^{2+} . Она практически перестает наблюдаться. Возможно, что это связано с упорядочением меди, не вошедшей в ферромагнитные кластеры. Таким образом, в системе C-Cu, приготовленной на основе УДА с медью наблюдаются два фазовых магнитных перехода при $T_1 = 130\text{К}$ и $T_2 = 8\text{К}$. Причем высокотемпературная магнитная фаза имеет характерное время перемангничивания $\tau \sim 10^{-10}\text{с}$.

Образцы типа G представляли собой углеродные пленки, полученные распылением графита совместно с медью в аргоноводородной плазме. Исследования ЭПР образцов типа

G (рис.7с) показали, что в пленках α -C:H существуют, по крайней мере, два типа центров, которые обусловлены различными зарядовыми: немагнитное состояние меди в конфигурации $3d^{10}$ (Cu^+) и магнитное состояние - $3d^9$ (Cu^{2+}). Ионы меди встраиваются в углеродную матрицу с помощью мостиков кислорода. Влияние водорода на зарядовое состояние меди проявляется опосредственно, как результат его взаимодействия с атомами кислорода с образованием гидроксильных групп. Следы гидроксильных групп наблюдались в спектрах ИК-поглощения. В этом случае ионы меди переходят в немагнитную конфигурацию $3d^{10}$ (зарядовое состояние Cu^+). Модель, иллюстрирующая основные этапы образования парамагнитных и немагнитных состояний с участием атомов меди, кислорода и водорода в процессе отжига и релаксации связей, приведена на рисунке 8.

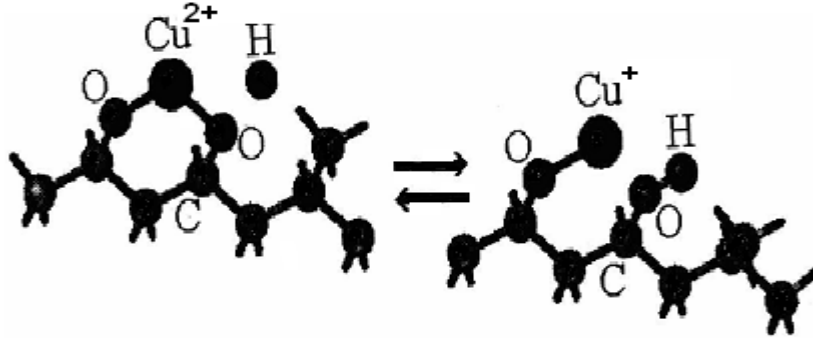


Рис.8. Модель, иллюстрирующая основные этапы образования магнитных и немагнитных состояний с участием атомов меди

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение сформулированы основные результаты и выводы диссертации:

1. Создана установка электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), работающая на частоте 10,5 ГГц с чувствительностью $3 \cdot 10^{11}$ спин/Гц и рабочим интервалом температур 60-300 К. Разработана методика измерения микроволнового поглощения (МВП) в нулевых магнитных полях.
2. Экспериментально показано, что обменно-связанные пары железа в арсениде галлия образуются в результате косвенного обменного взаимодействия парамагнитных центров Fe^{3+} , волновые функции которых делокализованы на атомах двух ближайших координационных сфер. Определена структура обменно-связанных пар железа в арсениде галлия: Fe-As-Ga-As-Fe, величина обменного интеграла $J=11\text{K}$ и их средний размер $\langle R \rangle = (5-10)\text{Å}$.
3. Показано, что увеличение концентрации железа в GaAs выше 10^{18} см^{-3} приводит к образованию суперпарамагнитных областей. Определены: концентрация железа в суперпарамагнитных областях ($n = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и величина намагниченности $I(0) = 33 \text{ Гс}$ при $T=0\text{K}$.
4. Показано, что экспериментально наблюдаемая в GaAs<Fe> точка Кюри ($T_{C1}=460\text{K}$) соответствует фазовому переходу внутри суперпарамагнитных областей. Обнаружен второй (низкотемпературный) фазовый переход при $T_{C2}=60\text{K}$, обусловленный взаимодействием магнитных атомов, распределенных между суперпарамагнитными областями. Полученный результат интерпретирован в рамках теории примесного ферромагнетизма неупорядоченных систем.
5. Предложена модель высокотемпературного сверхпроводящего состояния на основе центров с отрицательной корреляционной энергией. В рамках модели дано объяснение псевдощелевых особенностей ВТСП, эффекта добавочной проводимости, получена функциональная зависимость температуры сверхпроводящего перехода от уровня

легирования. Проведено сравнение с экспериментальными данными для металлооксидов и металлофуллеренов.

6. Предложен механизм образования высокотоккового канала при эффекте переключения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках на основе модели U-минус центров.

7. Обнаружен фазовый переход в сверхпроводящее состояние в системе медь-фуллерен (Cu-C₆₀) при T_c=120К. Показано, что фазовый переход связан с реакцией диспропорционирования меди. Сверхпроводящее состояние интерпретировано в рамках модели центров с отрицательной корреляционной энергией.

8. Обнаружены два магнитных фазовых перехода в системе медь-ультрадисперсный алмаз (Cu-УДА) при температурах T_{c1} = 130К и T_{c2} = 8К. Показано, что в интервале температур (10-130) К система Cu-УДА находится в суперпарамагнитном состоянии.

9. Показано, что в гидrogenизированном аморфном углероде (α-C:H) медь находится в двух зарядовых состояниях: 3d⁹ и 3d¹⁰. Модификация состояний меди происходит с непосредственным участием кислорода, через который она встраивается в углеродную матрицу.

Основным результатом проведенных исследований следует считать, что рассмотренные в работе явления магнетизма и сверхпроводимости с участием 3d-центров в различных полупроводниковых матрицах поняты в рамках моделей, учитывающих эффективную корреляционную энергию глубоких центров. Экспериментально показано, что полупроводники, легированные 3d-элементами, в зависимости от знака эффективной корреляционной энергии могут реализовать как магнитное, так и сверхпроводящее состояние.

Основное содержание и результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в ведущих рецензируемых журналах ВАК

- A1. К.Д.Цэндин, И.А.Барыгин, А.И.Капустин, Б.П.Попов. "Влияние U-минус-центров на температурную зависимость концентрации носителей в нормальной фазе ВТСП". **ЖЭТФ-2007-**, т.132, №4, С. 902-907. (0.2п.л./0.1п.л).
- A2. K.D.Tsendin, B.P.Popov and D.V.Denisov. "Explanation of the phase diagram of high-Temperature superconductors in terms of the model of negative – U centers superconductivity". **Supercond.Sci.Technol. -2006-**, v.19, № 4, P.313-318. (0.2 п.л./ 0.15 п.л.).
- A3. E.G.Apushkinsky., M.S.Astrov, B.P.Popov, V.K.Sobolevsky. "Negative –U Centers Model for High-T_c Superconductivity". **Physica B: Condensed Matter. -2005** - v.359, №1-4, P.563-565. (0.21п.л. / 0.15 п.л.).
- A4. Б.П.Попов., В.К.Соболевский, Е.Г.Апушкинский, В.П.Савельев "Эффекты магнитного упорядочения в сильнолегированных кристаллах GaAs<Fe>". **ФТП. -2005** - т.39, вып.5, С.521-527.(0.30 п.л. / 0.20 п.л.).
- A5. К.Д.Цэндин, Б.П.Попов, Д.В.Денисов "Единая модель псевдощелевых особенностей проводимости в ВТСП". **Письма в ЖЭТФ. -2004** - т.80, вып.4, С.277-283. (0.15 п.л. /0.10 п.л.).
- A6. K.D.Tsendin, B.P.Popov, D.V.Denisov. "Similarity in the superconducting properties of chalcogenides, cuprate oxides, and fullerides". **Physica C: Superconductivity and its Applications. -2004** - v.415, № 3, P.98-104. (0.20 п.л. / 0.15 п.л.).
- A7. Б.П.Попов "Исследования медь-углеродных систем методом ЭПР". **ФТП. -2005** - т.39, вып. 4, С.479-481. (0.23п.л./ 0.23п.л.).
- A8. K.D.Tsendin, A.V.Prihodko, B.P.Popov. "Possible High Temperature superconductivity in Se matrix with YBaCuO composition". **Journal of optoelectronics and Advanced Materials. –**

- 2001 -v. 3, N.545, P.355-361.(0.30п.л./ 0.22п.л.).
- A9. А.В.Приходько, К.Д.Цэндин, Б.П.Попов. "Высокотемпературная сверхпроводимость в халькогенидных стеклообразных полупроводниках". **ФТП. -2001** - т.35. № 6, P.707-712. (0.25 п.л. / 0.20 п.л.).
- A10. Т.К.Звонарева, В.И.Иванов-Омский, Б.П.Попов, К.Ф.Штельмах. "Электронный парамагнитный резонанс аморфного углерода, модифицированного медью." **Письма в ЖТФ. -2000** - т..26. вып.24, С.56-63. (0.18п.л. /0.10 п.л.).
- A11. K.D.Tsendin, B.P.Popov. "Negativ -U centres model of high -Tc superconductivity in metal oxides" . **Supercond.Sci.Technol. -1999** - v.12, № 5, P.255-258. (0.20п.л./0.15 п.л.).
- A12. Б.П.Попов, К.Д.Цэндин "Модель высокотемпературной сверхпроводимости в неупорядоченных полупроводниках и полимерах".**Письма в ЖТФ. -1998** - т.24, С.265-269. (0.15п.л. / 0.10 п.л.).
- A13. В.Ф.Мастеров, Б.П.Попов, А.В.Приходько. " Микроволновое поглощение в С-Си системе". **ФТТ. -1995** - т.37. P.2503-2511.(0.23 п.л. / 0.15п.л.).
- A14. В.Ф.Мастеров, О.И.Коньков, А.В.Приходько, Е.И.Теруков, Б.П.Попов, С.Г.Ястребов "Высокотемпературная сверхпроводимость в системе углерод- медь". **Письма в ЖТФ. -1994** - т.20. вып.15, С.17-21. (0.20п.л./0.15п.л.).
- A15. В.Ф.Мастеров, С.И. Марков, Б.П.Попов. "Обменное взаимодействие в сильно-легированном арсениде галлия". - **ФТП. 1984** – т.18. вып.4, С. 752-755. (0.15 п.л./ 0.10.п.л.).
- A16. В.Ф.Мастеров, Б.П.Попов " ЭПР исследования комплексов Мп-О в соединениях A^3B^5 ".**ФТП. -1982** - т.16. вып.1.С. 121-123.(0.20п.л./ 0.12п.л.).
- A17. Б.П.Попов, В.Ф.Мастеров "Суперпарамагнетизм кристаллов GaAs<Fe>". **ФТП. -1978** – т.12. вып.2. С.406-408.(0.18 п.л. / 0.12п.л.).
- A18. Б.П.Попов, В.Ф.Мастеров. "ЭПР обменно-связанных пар в кристаллах арсенида галлия". - **ФТП. 1978** - т.12, вып.2, С..404-406.(0.18 п.л. / 0.12п.л.).

Статьи в научных и методических сборниках

- A19. Попов Б.П., Мастеров В.Ф."Микроволновое поглощение в $YBaCuO$ " .М. Металлургия. -1987 - т.21. С.37-41.(0.20п.л. / 0.13п.л.).
- A20. Popov B.P., Vois D. " Le magnetism d'impurete dans les cristaux semiconducteurs". -1991 – Telecom № 78, P.29-34 .(0.45 п.л. / 0.40 п.л.).
- A21. Попов Б.П. "Примесный магнетизм и сверхпроводимость в системе 3d-центров". Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2005 - вып.1, С.99-109. (0.51п.л. /0.51 п.л.).

Материалы Всероссийских и Международных конференций

- A22. Попов Б.П., Маслов В.П. "ЭПР и ЯМР сильнолегированных кристаллов GaAs<Fe>". Труды Всесоюзной конференции по физике соединений A^3B^5 . Ленинград. -1978 - С.37 – (0.06 п.л. / 0.04 п.л.).
- A23. Попов Б.П., Михрин С.Б., Штельмах К.Ф. "ЭПР комплексов Мп-О в кристаллах арсенида галлия". ТрудыV Всесоюзной конференции по физ.-хим. основам легирования полупроводников. Москва. -1982. - С.97. (0.07 п.л./0.03п.л.).
- A24. Агекян В.Ф., Мастеров В.Ф., Попов Б.П. "Поведение марганца в кристаллах A^2B^6 " " Тезисы докладов VII Всесоюзного симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Ленинград.-1982 – С.237. (0.07 п.л./ 0.03п.л.).
- A25. Мастеров В.Ф. Попов Б.П. " Сверхпроводимость в присутствии слабого антиферромагнетизма".Тезисы докладов Симпозиум по спектроскопии твердого тела.

- Свердловск.- 1987 - С.212.(0.06 п.л. /0.04 п.л.).
- A26. Popov B.P. "Le magnetisme des centres profonds dans les cristaux du type III-V". 1ere rencontre Internationale sur les Composants et les Systemes electroniques. IMCES-1. Sidi-Belabbes. Algerie.- 1991 - P.17-19. (0.20 п.л. / 0.20 п.л.).
- A27. Masterov V.F., Popov B.P., Terucov E.I. "Superconducting phase transition in C-Cu" E-MRS Meeting. San-Francisco.J. -1994 - v.XIX. N.11. (0.12 п.л. / 0.08 п.л.).
- A28. Masterov V.F., Popov B.P. "Magnetic phase transition in the ultradispersed diamond-copper structure" International Workshop, "Fullerences and Atomic clusters".- IWFAС'97, Saint-Petersburg. Russia . - 1995 – С.127. (0.06 п.л. / 0.04 п.л.).
- A29. Popov B.P., Tsendin K.D. "Possible mechanism of HTS in low dimensional system" SLCS-98. The 8th International Conference on Shalloww-level centers in semiconductors. Montpellier. France. July 1998 – P.277.(0.07п.л./0.04 п.л.).
- A30. Попов Б.П. "Сверхпроводящий фазовый переход в модели U-минус центров". Труды IV Международной конференции по халькогенидным стеклообразным полупроводникам. Санкт-Петербург.Россия.Июнь - 1998 – С.46. (0.06 п.л. / 0.06 п.л.).
- A31. Arushkinsky E., Astrov M., Popov B. "Radio-Frequency Echo in HTSC powders". FIM-99, The Royal Institut of Technology. Stockholm, Sweden. –1999- Aug.12- 15. P..41. (0.06 п.л. / 0.04 п.л.).
- A32. Popov B.P. "Negative-U centres models of high-Tc superconductivity". / The Third Intern.Conf. on Magnetic and Supercond. Materials. MSM'03. Tunisia. - 2003 - P.34-40. (0.35 п.л. / 0.35 п.л.).
- A33. Arushkinsky E. Astrov M., Popov B " Effect of the pulse RF magnetic field on HTSC powders being in the fluxoid state." / The Third Intern.Conf. on Magnetic and Supercond. Materials. MSM'03. Tunisia. - 2003 - P.261-262. (0.18 п.л. / 0.12 п.л.).
- A34. Попов Б.П. "Исследования ЭПР системы медь-углерод". Труды IV-й Международной конференции по аморфным и микрокристаллическим полупроводникам. Санкт-Петербург. Россия. 5-7 июля. - 2004 - С.78-79. (0.10 п.л. / 0.10 п.л.).
- A35. Arushkinsky E.G., Astrov M.S., Popov B.P., Sobolevsky V.K. "Negative –U Center Model for High-T_c Superconductivity". SCES '04 - The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, University at Karlsruhe, July 26-30, -2004 - P.296. (0.07 п.л./ 0.03 п.л.).
- A36. Цэндин К.Д., Попов Б.П., Денисов Д.В, "Псевдощелевые особенности проводимости в ВТСП и халькогенидах в модели U-минус центров". Труды 1-й Международной конференции "Фундаментальные проблемы высокотемпературной Сверхпроводимости" (ФПС'04),18-22октября - 2004- С.201-203. (0.18 п.л. / 0.12 п.л.).
- A37. B.P.Popov, K.D.Tsendin and D.V.Denisov. "The phase diagram of high-Temperature superconductors of the model of negative – U centers superconductivity". M2S-HTSC-VIII, 8th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors. July 9-14, Dresden, Germany. -2006- . P. 76. (0.07 п.л. / 0.03 п.л.).
- A38. B.P.Popov, E.G.Arushkinsky and M.S.Astrov. "Effect of the pulse RF magnetic field on HTSC powders, being in the fluxoid state". Low-Energy Excitations in High-T Superconductors. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, July 5 – 7, Stuttgart, Germany.-2006-. P 36. (0.08 п.л./ 0.05 п.л.).
- A39. Б.П Попов, К.Д. Цэндин, Д.В. Денисов, "Вся фазовая диаграмма ВТСП в модели U-минус центров". Труды 2-й Международной конференции "Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости" (ФПС'06), октябрь -2006 – С.223-225. (0.22 п.л. / 0.15 п.л.).

Цитированная литература.

1. Anderson P.W. "Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors". Phys.Rev.Lett. 1975 - v.34. N 15. P.953-959.
2. Цэндин К.Д. "Примесные и дефектные электронные состояния в легированных ХСП". В сб. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. под ред. К.Д.Цэндина. -1996 – С.34-106.
3. Мастеров В.Ф., Саморуков Б.Е. "Глубокие центры в соединениях A^3B^5 ". ФТП. -1978 – т.12, в.4, С.625-652.
4. Ильин Н.П., Васильев А.Э., Мастеров В.Ф. "Основное состояние переходных элементов группы железа в арсениде и фосфиде галлия". ФТП. -1992.- т.20, вып.11, С.1878-1885.
5. Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. "Ферромагнетизм неупорядоченных систем". УФН. -1978 – т.126, вып.2, С.233- 268.
6. Bednorz J.G., Muller K.A. " Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system ". J.Phys.B. -1986 - v.64, P.189-193.
7. Кулик И.О., Педан А.Г. "Фазовый переход в модели сверхпроводящего стекла". ЖЭТФ.- 1980 - т.79 , № 4(10) , С.1469-1482.
8. Alexandrov A.S. and Mott N.F. "Polarons and Bipolarons" World Scientific, Singapore. -1995.
9. Приходько А.В., Козырев С.В., Мастеров В.Ф. "Слабая сверхпроводимость в структурах $YBaCuO-Se$ ". Сверхпроводимость: ФХТ.-1990 - т.3, С.1130 .
10. Tallon J.L., Bensemant, Williams G.V.M.and Loram J.W. "The phase diagram of high-Tc superconductors". Physica C : Superconductivity. -2004 - v.415, №1-2, P.9-14.
11. А.И.Агафонов, Э.А.Манькин. "Обзор: Сверхпроводимость в легированных невырожденных диэлектриках".- ЖЭТФ. –2003- 124. С.394-444.
12. Немов С.А., Насредин Ф.С., Серегин П.П., Серегин Н.П., Хужакулов Э.С. "Энергетические параметры двухэлектронных центров олова в $PbSe$ ". ФТП.-2005-т.39, вып.6, С.669-672.
13. Захарченя Б.П., Коренев В.А. "Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику". УФН. -2005- , т.175, №6., С.629-635.
14. Садовский М.В. "Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках". УФН. -2001 – т.171, №5, С.539-564.
15. Прокофьев Д.Д., Волков М.П, Бойков Ю.А.."Величина и температурная зависимость псевдощели в $YBaCuO$, полученные из резистивных измерений". ФТТ. -2003 – т.45, №7, С.1168-1175.