

Высокотемпературная сверхпроводимость в халькогенидных стеклообразных полупроводниках

© А.В. Приходько, К.Д. Цэндин^{*†}, Б.П. Попов

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 ноября 2000 г. Принята к печати 15 ноября 2000 г.)

Проведено обсуждение экспериментальных данных, свидетельствующее о возможности высокотемпературной сверхпроводимости в стеклообразном селене в образцах, представляющих собой глобулы хорошо известного высокотемпературного сверхпроводника состава $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, погруженные в стеклообразный Se. Возможное сверхпроводящее состояние осуществляется в каналах Se с линейными размерами порядка нескольких микрометров, которые возникают между глобулами $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ в результате эффекта переключения. Параметры каналов Se, определенные для нормального и возможного сверхпроводящего состояний, хорошо совпадают со значениями, предсказываемыми моделью U -минус центров.

В работе [1] сообщалось об исследовании сверхпроводниковых свойств образцов, приготовленных из смеси высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) состава $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ и стеклообразного Se в соотношении 1 : 6. Образцы изготавливались методом расплавления небольшого количества Se ($\sim 1 \text{ мм}^3$), смешанного с микрокристалликами ВТСП и находящегося между двумя скрещенными вольфрамовыми проволочками диаметром 50 мкм. Расплавление Se и втягивание смеси в зазор между проволочками достигалось пропусканием через проволочки тока. Поскольку концентрация ВТСП была небольшой, образцы, исследовавшиеся в [1], представляли собой отдельные гранулы ВТСП, погруженные в сплошную матрицу Se. На рис. 1 приведена карта распределения элементов на срезе образца, полученная при помощи рентгеновского микроанализа. Видно, что из-за малости концентрации ВТСП его глобулы не составляют непрерывных путей, соединяющих противоположные электроды. Исследуемые образцы были двух типов — низкоомные и высокоомные.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) низкоомного образца, измеренные при температурах $T = 297$ и 77 К приведены на рис. 2, *a*. В этих образцах межэлектродный промежуток l был минимальным и составлял $\sim 1 \text{ мкм}$. Поскольку характерный размер гранул ВТСП также равнялся нескольким микрометрам (см. рис. 1), то, считая площадь поперечного сечения проводящей области $S \approx 10 \text{ мкм}^2$, получаем для проводимости величину $\sigma \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, характерную для $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ при комнатной температуре. Отсюда можно сделать вывод, что в низкоомных образцах межэлектродный промежуток закорочен одной или несколькими гранулами ВТСП. Этот вывод подтверждается и величиной критического тока $6 \cdot 10^{-8} \text{ А}$ (рис. 2, *a*): для плотности критического тока получаем $\sim 2 \text{ А/см}^2$, что характерно для слабоплотной гранулированной среды ВТСП [2].

Вольт-амперные характеристики $I(U)$ высокоомного образца, измеренные также при температурах $T = 297$ и 77 К , приведены на рис. 2, *b*. В этих образцах межэлектродный промежуток l был больше, чем в низкоомных образцах, так что сопротивление при комнатной температуре определялось сопротивлением одной или нескольких прослоек Se. Будем для оценки считать суммарную толщину Se равной $\sim 10 \text{ мкм}$ (см. рис. 1). Тогда, считая линейный размер площади поперечного сечения проводящей области равным диаметру вольфрамовых проволочек, получаем величину проводимости этой области при комнатной температуре $\sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эта величина на много порядков превосходит проводимость чистого стеклообразного Se ($\sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [3]), но меньше проводимости кристаллического Se ($\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [3]). Извест-

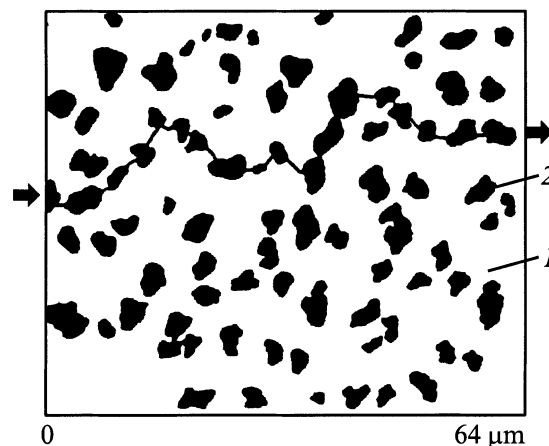


Рис. 1. Распределение элементов на срезе образца. Данные получены при помощи рентгеновского микроанализа. Рисунок взят из работы [1]. 1 — селен, 2 — ВТСП. Ломаной линией показана траектория сквозного тока, состоящая из набора сверхпроводящих каналов Se, соединяющих ближайшие глобулы ВТСП.

[†] E-mail: tsendin@pop.ioffe.rssi.ru
Fax: (812) 2471017

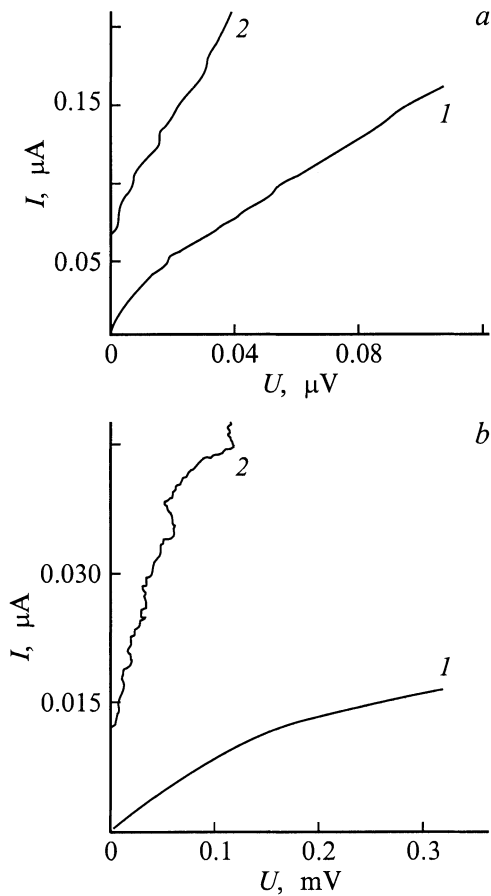


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики низкоомных (а) и высокоомных (б) образцов при температурах $T = 297$ (1) и 77 К (2).

но, что проводимость стеклообразного Se очень сильно увеличивается при введении примеси кислорода и при термической обработке. Поэтому можно предположить, что в исследуемых образцах, приготовленных на воздухе в режиме нагрева, достаточного для расплавления селена, концентрация кислорода велика и определяет наблюдаемую высокую проводимость. Возможно также, что часть Se закристаллизовалась и эффективная толщина стеклообразного Se много меньше 10 мкм. Подчеркнем, что в любом случае сопротивление высокоомных образцов при комнатной температуре не определяется материалом ВТСП.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) в высокоомных образцах практически совпадала с температурой перехода в чистом $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ [1]. Это обстоятельство подтверждают и данные рис. 2, б, из которых следует, что при $T = 77$ К сверхпроводящее состояние в высокоомных образцах исчезает при критическом токе $\sim 10^{-8}$ А. Отсюда в [1] был сделан вывод, что между глобулами ВТСП в селеновой матрице формируются джозефсоновские контакты, благодаря которым и возможен сквозной сверхпроводящий перенос в

образцах. На рис. 1 [1] вероятная траектория такого канала, соединяющего левый и правый электроды (жирные черные стрелки), нанесена сплошной ломаной линией.

Самое важное обстоятельство, на которое мы хотели бы указать в представляемой работе, заключается в следующем. В настоящее время известно, что длина корреляции в материалах ВТСП (ξ) мала и приблизительно равна $\xi = 10-15$ Å [4,5]. Следовательно, толщина джозефсоновских контактов должна быть такой же по порядку величины. В то же время из рис. 1 видно, что промежутки между глобулами ВТСП, заполненные селеновой матрицей, имеют линейный размер порядка нескольких микрометров, т.е. в 10^3 раз больше ξ . Отсюда следует, что для объяснения сверхпроводниковых свойств всего образца следует предположить, что находящийся в промежутках между глобулами стеклообразный Se также обладает сверхпроводниковыми свойствами с температурой перехода не ниже, чем в $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. Такое предположение, конечно, не касается всего объема селена, который, как известно, не обладает высокотемпературными сверхпроводниковыми свойствами. Речь идет только о каналах, появляющихся между глобулами ВТСП в электрическом поле в результате эффекта переключения, которые схематически нанесены ломаной линией на рис. 1. Известно, что переход тонкого слоя Se из состояния с большим сопротивлением в состояние с малым сопротивлением (эффект переключения) происходит в электрическом поле порядка 10^5-10^6 В/см [6]. Вместе с тем поля, которые использовались в [1], не превосходили 10^2 В/см, даже если считать эффективную толщину слоя Se ~ 0.1 мкм. Таким образом, можно предположить, 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 халькогенидных стеклообразных полупроводниках, одним из представителей которых является Se, в недавней работе [7] была предложена модель сверхпроводимости, основанная на концепции центров, имеющих отрицательную эффективную энергию корреляции электронов U (U -минус центры).

В настоящее время можно считать хорошо установленным фактом, что в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) преобладающим типом собственных дефектов являются именно U -минус центры. Благодаря отрицательности U электроны (дырки) эффективно притягиваются, находясь на дефекте, и формируют таким образом электронный или дырочный биполярон, являющиеся бозонами. В [7] предполагалось, что при достаточно большой концентрации U -минус центров их состояния могут образовывать зоны делокализованных электронных или дырочных биполяронов, бозе-конденсация которых и приводит к сверхпроводимости. В качестве примера в [7] как раз и рассматривался наиболее простой ХСП — стеклообразный Se. На рис. 3 схематически

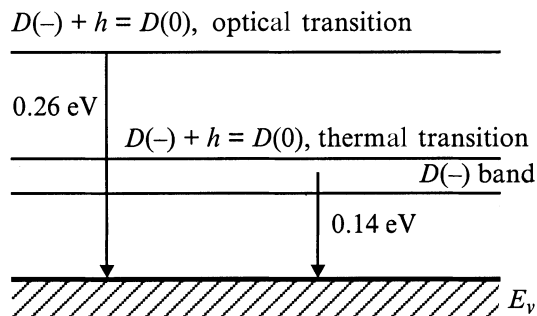


Рис. 3. Зонная энергетическая диаграмма стеклообразного Se вблизи края валентной зоны E_v . Стрелками обозначены термический и оптический переходы дырок с $D(-)$ -состояния U -минус центра. Двумя близкими горизонтальными параллельными линиями ограничена зона биполяронов ($D(-)$ band), бозе-конденсация которых ответственна за сверхпроводимость.

показана зона электронных биполяронов — $D(-)$ -зона. Параметры U -минус центров в стеклообразном Se можно найти из экспериментов по дрейфовой подвижности. Энергия термической активации дырок при их дрейфе по валентной зоне равна 0.14 эВ [3], что соответствует захвату дырок на состояния электронного биполярона с последующей термической ионизацией дырок. Поэтому можно считать, что центр $D(-)$ -зоны расположен на расстоянии 0.14 эВ от верха валентной зоны Se. На этом же рисунке нанесена ожидаемая энергия оптической ионизации $D(-)$ -состояний, которая, согласно простой теории U -минус центров, должна быть в ~ 2 раза больше энергии термической ионизации.

Таким образом, можно считать, что бозе-конденсация электронных биполяронов в $D(-)$ -зоне, возникшей из $D(-)$ -уровня, обеспечивает сверхпроводниковые свойства селенового канала, соединяющего глобулы ВТСП.

В [7] считалось, что 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 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 глобул ВТСП, находящихся на концах канала, заключается в уменьшении поля, необходимого для возникновения сверхпроводимости в канале стеклообразного Se.

В [7] предполагалось, что ситуация, подобная наблюдаемой в ХСП, может осуществиться и в органических полимерах, в которых также, возможно, существуют U -минус центры. Результаты недавних работ [8,9] подтверждают это предположение. В этих работах, так же как и в данной работе, наблюдалось сверхпроводящее состояние в каналах органических полимеров, соединяющих электроды из сверхпроводящих металлов.

Один из авторов (А.В. Приходько) благодарен за поддержку Научному совету по направлению "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 98063, задание "Градиент") и научной программе Министерства образования "Университеты России — фундаментальные исследования".

Список литературы

- [1] А.В. Приходько, С.В. Козырев, В.Ф. Мастеров. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, **3**, 1130 (1990).
- [2] И.Э. Грабой, А.Р. Кауль, Ю.Г. Метлин. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников, вып. 6 [Итоги науки и техники (М., ВИНТИ АН СССР 1989) с. 143].
- [3] Г.Б. Абдуллаев, Д.Ш. Абдинов. Физика селена (Баку, ЭЛМ, 1975) с. 259.
- [4] T.K. Worthington, W.J. Gallagher, T.R. Dinger. Phys. Rev. Lett., **59**, 1160 (1987).
- [5] L. Forro, J.Y. Henry, C. Ayache, P. Stamp. Phys. Lett. A, **128**, 283 (1988).
- [6] А.В. Приходько, А.А. Чеснис, В.А. Барейкис. ФТП, **15**, 536 (1981).
- [7] Б.П. Попов, К.Д. Цэндин. Письма ЖТФ, **24**, 45 (1998).
- [8] А.Н. Ионов, В.А. Закревский. Письма ЖТФ, **26**, 34 (2000).
- [9] А.Н. Ионов, В.А. Закревский, И.М. Лазебник. Письма ЖТФ, **25**, 36 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

A high temperature superconductivity in chalcogenide glassy semiconductors

A.V. Prikhodko, K.D. Tsendin*, B.P. Popov

Saint-Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The experimental evidence of probable high temperature superconductivity in chalcogenide glassy semiconductor Se have been revealed and discussed for samples which consisted of globules of well known HTSC with $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ composition which were embedded in glassy Se matrix. The superconductivity may occur in Se channels with the linear dimension of several microns which arise between $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ globules due to the switching effect. The parameters of channels found for normal and superconductivity states are consistent with the model of negative- U centers.