

Мессбауэровские U^- -центры как инструмент исследования бозе-конденсации в полупроводниках

© Г.А. Бордовский, С.А. Немов*, А.В. Марченко, П.П. Серегин[¶], А.В. Зайцева

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

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

(Получена 6 декабря 2007 г. Принята к печати 17 декабря 2007 г.)

Продemonстрировано, что мессбауэровские двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией являются эффективным инструментом исследования процессов бозе-конденсации электронных пар при сверхпроводящем фазовом переходе. Такие зонды чувствительны к двухэлектронным процессам, что и определяет их высокую чувствительность к изменению электронной плотности при фазовом переходе. Показано, что изменение электронной плотности при фазовом переходе зависит от критической температуры T_c и оно различно в различных подрешетках.

PACS: 76.80.+y

1. Введение

Если примесные атомы при взаимодействии с кристаллической решеткой способны отдавать (или принимать) два электрона, то в энергетическом спектре полупроводника образуются два энергетических уровня, разделенных на величину корреляционной энергии U :

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

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

Если $U < 0$, то таким примесным центрам приписан термин „двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией“ (или U^- -центры) [1]. Идеология U^- -центров широко используется для объяснения явления высокотемпературной сверхпроводимости [2].

Особенностью U^- -центров является неустойчивость промежуточного зарядового состояния с энергией E_1 , так что возникают проблемы наблюдения таких центров методом электронного парамагнитного состояния, и в настоящее время единственно надежным методом идентификации U^- -центров является мессбауэровская спектроскопия [3].

Настоящая работа посвящена рассмотрению экспериментальных результатов, полученных методом мессбауэровской спектроскопии, по идентификации U^- -центров в полупроводниках и использованию таких центров как инструмента исследования процессов бозе-конденсации электронных пар при сверхпроводящем фазовом переходе в полупроводниках.

2. Двухэлектронные центры олова в халькогенидах свинца

2.1. Идентификация центров

В электронных образцах халькогенидов свинца (PbS и PbSe), легированных оловом и сверхстехиометрическим

свинцом, мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn представляли собой одиночную линию, отвечающую ионам Sn^{2+} в катионных узлах решеток PbS и PbSe (рис. 1, *a*). В полностью компенсированных дырочных образцах, легированных оловом и глубокой акцепторной примесью (натрий и таллий), мессбауэровские спектры также представляли собой одиночную линию, однако отвечающую ионам Sn^{4+} в катионных узлах решеток PbS и PbSe (рис. 1, *b*). Наконец, в частично компенсированных дырочных образцах мессбауэровские спектры при 80 К представляли собой наложение двух одиночных линий, отвечающих соответственно ионам Sn^{2+} и Sn^{4+} в катионных узлах решеток PbS и PbSe (рис. 1, *c, d*).

В рамках традиционных представлений ионы Sn^{2+} отвечают нейтральному состоянию донорного центра олова, а ионы Sn^{4+} — двукратно-ионизованному состоянию донорного центра олова. Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов линии, отвечающей ионам Sn^{3+} , позволяет заключить, что примесные атомы олова образуют в решетках PbS и PbSe двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией. Отношение интенсивностей линий Sn^{2+} и Sn^{4+} определялось отношением концентраций олова и компенсирующей примеси. В частности, в случае равенства концентраций олова и акцепторов для сульфида свинца интенсивности линий Sn^{2+} и Sn^{4+} были одинаковыми (рис. 1, *c*), а для селенида свинца в спектре преобладала линия Sn^{2+} (рис. 1, *d*). Это объясняется тем, что энергетические уровни примесных атомов олова в PbS лежат в нижней половине запрещенной зоны, а в PbSe они лежат и на фоне разрешенных состояний валентной зоны.

С повышением температуры измерения спектров линии Sn^{2+} и Sn^{4+} в мессбауэровском спектре начинали сближаться (особенно отчетливо это проявлялось для случая PbSe), что свидетельствует о протекании электронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} . Однако наблюдать образование метастабильного состояния Sn^{3+}

[¶] E-mail: ppseregin@hotmail.ru

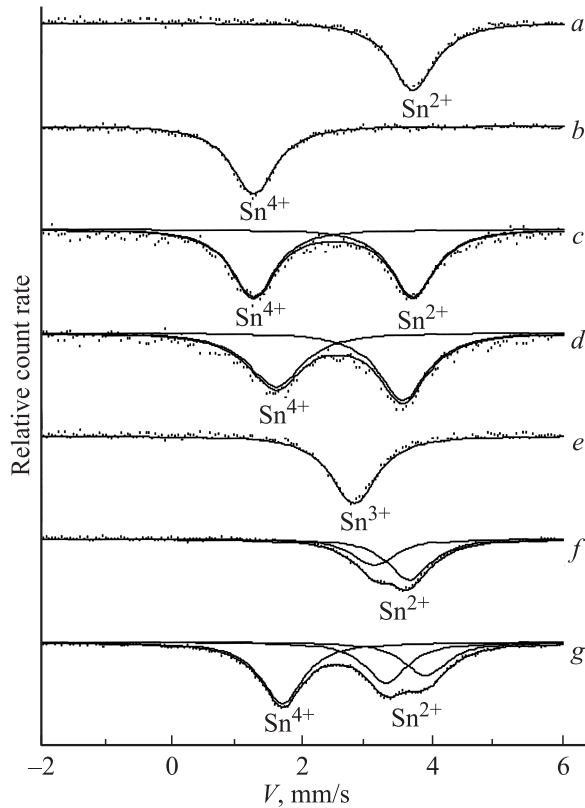


Рис. 1. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ (a), $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ (b), $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{S}$ (c), $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Se}$ (d), $\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{Se}$ (e), $\text{Pb}_{0.17-x}\text{Ge}_{0.27}\text{Sn}_x\text{Se}_{0.56}$ (f), $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.4}(\text{SnSe})_{0.3}(\text{GeSe})_{0.3}$ (g) при 80 К. Источник $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn^{2+} , Sn^{3+} и Sn^{4+} .

даже для случая PbSe оказалось невозможным из-за резкого уменьшения амплитуды экспериментального спектра с ростом температуры.

Тем не менее такое состояние олова реализуется для соединений переменного состава селенидов (теллуридов) серебра и олова $\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{Se}_2$ ($\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{Te}_2$). Мессбауэровские спектры ^{119}Sn указанных соединений представляют собой одиночную линию (рис. 1, e), изомерный сдвиг которой зависит от соотношения концентраций серебра и олова. Анализ этой зависимости показал, что состояние Sn^{3+} в $\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{Se}_2$ реализуется за счет образования электронного обмена между состояниями Sn^{2+} и Sn^{4+} , тогда как в $\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{Te}_2$ это состояние реализуется в результате взаимодействия ионов Sn^{4+} с электронами зоны проводимости.

Соединение переменного состава $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Se}_2$ является сверхпроводником с необычайно высоким значением критической температуры, не характерным для халькогенидов элементов IV группы, тогда как соединение $\text{Ag}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{Te}_2$ сверхпроводящими свойствами не обладает. По-видимому, такое различие в поведении двух изоструктурных соединений объясняется различным механизмом электронного обмена, что, в свою оче-

редь, объясняется различной величиной корреляционной энергии для центров олова.

2.2. Использование двухэлектронных центров олова для исследования процессов бозе-конденсации

Для твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ с $x \approx 0.8$ и $z \approx 0.16-0.20$ обнаружена сверхпроводимость с необычайно высокой для полупроводников критической температурой (~ 4 К), зависящей от концентрации олова [4]. В настоящее время отсутствует объяснение этих экспериментальных данных в рамках какого-либо варианта микроскопической теории сверхпроводимости. С целью обнаружения возможных изменений локальной симметрии узлов олова, электронной структуры атомов олова, а также наблюдения процесса образования куперовских пар было предпринято исследование твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119}Sn . Объектами исследований служили образцы $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ ($T_c \approx 4$ К), $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ ($T_c < 0.4$ К), $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ ($T_c \approx 4$ К), $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$ ($T_c < 0.4$ К) и $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ ($T_c < 0.4$ К).

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn всех образцов представляли собой одиночную линию. Ширины линий G на полувысоте близки к аппаратной ширине спектров, причем перевод сплава в сверхпроводящее состояние не приводит к заметному изменению G . Поэтому можно сделать вывод о неизменной локальной симметрии катионных узлов решеток твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ при переводе их в сверхпроводящее состояние. Поскольку при изменении состава твердого раствора $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ ближайшее окружение атомов олова остается неизменным, не является неожиданным постоянство изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{119}Sn , который для всех составов в пределах погрешности измерений совпадал с изомерным сдвигом спектра соединения SnTe . Оказалось, что во всей области температур (выше и ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние) экспериментальные зависимости центрального сдвига мессбауэровских спектров хорошо описываются доплеровским сдвигом 2-го порядка для температуры Дебая 130 К. Таким образом, следует заключить, что мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{119}Sn не обнаруживает изменений ни локальной симметрии узлов, ни электронной структуры атомов в твердых растворах $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ при переводе их в сверхпроводящее состояние. Этот факт объясняется малой разрешающей способностью мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn , т.е. малой величиной Δ/G , которая для случая мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn не превышает 6 (здесь Δ — максимально достижимая разность изомерных сдвигов мессбауэровских спектров в обычной и сверхпроводящей фазах, G — экспериментальная ширина ядерного уровня).

3. Двухэлектронные центры германия в халькогенидах свинца

3.1. Идентификация центров

Учитывая схожесть в химических свойствах олова и германия, следует ожидать, что и германий в халькогенидах свинца может образовывать двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией. Это подтверждается методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge) (методика выделения изотопа ^{73}As описана в [5]). Поскольку невозможно в одном экспериментальном спектре ^{73}Ge зарегистрировать зарядовые состояния Ge^0 , Ge^{2+} и Ge^{4+} , спектры снимались с использованием поглотителей либо в виде монокристаллической пленки германия Ge (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge^0), либо в виде пленок кристаллических халькогенидов двухвалентного германия (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge^{2+}), либо в виде пленок кристаллических халькогенидов четырехвалентного германия (регистрировались спектры, отвечающие центрам Ge^{4+}). Типичные спектры приведены на рис. 2.

Спектры электронных образцов PbS и PbSe с поглотителями в виде Ge (рис. 2, *a*) и GeS (GeSe) (рис. 2, *b*) представляют собой одиночные линии. Спектры с поглотителем в виде Ge имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для интерметаллических соединений германия, и их следует приписать центрам Ge^0 в анионной подрешетке PbS и PbSe (спектры типа I). Спектры с поглотителями GeS (GeSe) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений двухвалентного германия, и их следует приписать центрам Ge^{2+} в катионной подрешетке PbS и PbSe (спектры типа II). При использовании поглотителей GeS_2 (GeSe_2) экспериментальные спектры электронных образцов PbS и PbSe не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую погрешность (рис. 2, *c*). Иными словами, электронные образцы не содержали центров Ge^{4+} . Отсутствие резонансного поглощения на рис. 2, *c* однозначно свидетельствует, что спектры на рис. 2, *a* и 2, *b* относятся к двум неэквивалентным состояниям дочерних примесных атомов германия.

Спектры дырочных образцов PbS и PbSe с поглотителем в виде Ge и GeS_2 (GeSe_2) также представляют собой одиночные линии (рис. 2, *e, f*). Спектры с поглотителем в виде Ge имеют параметры, близкие к параметрам спектров типа I, и эти спектры следует приписать центрам Ge^0 , находящимся в анионной подрешетке PbS (PbSe). Спектры с поглотителями GeS_2 (GeSe_2) (спектры типа III) имеют изомерный сдвиг, ожидаемый для соединений четырехвалентного германия, и их следует приписать центрам Ge^{4+} , находящимся в катионной подрешетке PbS (PbSe). При использовании поглотителей GeS (GeSe) экспериментальные спектры дырочных образцов PbS и PbSe не содержали линий, амплитуда которых превышала статистическую погреш-

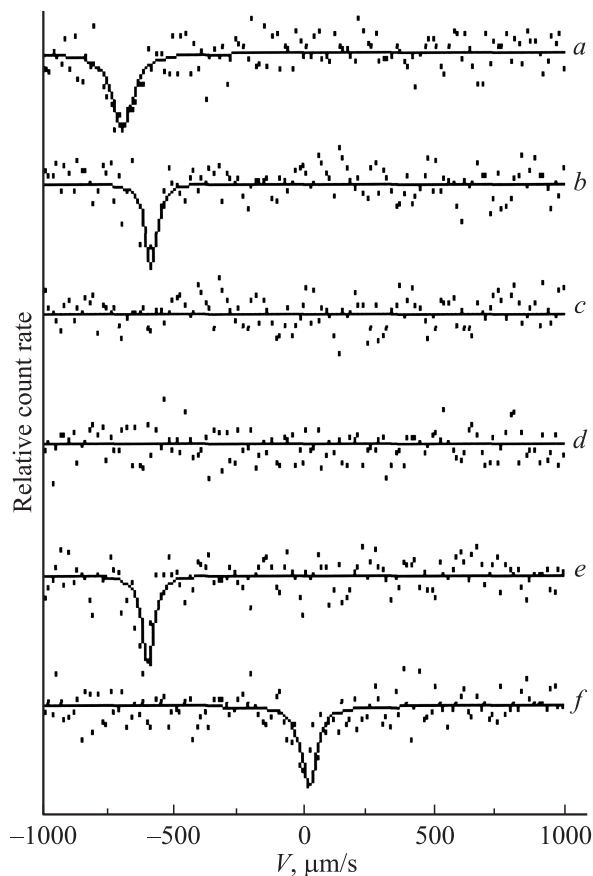


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры источников $n\text{-PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$ (*a, b, c*) и $p\text{-PbSe}:\text{}^{73}\text{As}$ (*d, e, f*) при 295 К с поглотителями GeSe (*a, d*), Ge (*b, e*) и GeSe_2 (*c, f*).

ность (рис. 2, *d*). Иными словами, дырочные образцы не содержали центров Ge^{2+} .

Примесный центр германия в катионной подрешетке PbS и PbSe (ему соответствуют спектры типа II и III) представляет собой изоэлектронную примесь замещения. Тот факт, что зарядовое состояние этого центра зависит от типа проводимости материала (в электронном материале атомы германия стабилизируются в состоянии Ge^{2+} , а в дырочном — в состоянии Ge^{4+}), свидетельствует о том, что изоэлектронная примесь германия в PbS и PbSe является электрически активной и играет роль двухэлектронного донора: в электронных образцах мессбауэровский спектр отвечает нейтральному состоянию донорного центра, а в дырочных — двукратно-ионизованному состоянию. Отсутствие резонансного поглощения на рис. 2, *c, d* также свидетельствует об электрической активности атомов германия в катионной подрешетке PbS (PbSe).

Иные результаты были получены для образцов $\text{PbTe}:\text{}^{73}\text{As}$. Спектры электронных и дырочных образцов с поглотителем в виде Ge представляют собой одиночную линию, параметры которой близки к параметрам спектров типа I, и этот спектр следует приписать центрам Ge^0 , находящимся в анионной подрешетке PbTe. Спектр

электронных и дырочных образцов с поглотителем GeTe также представляет собой одиночную линию, но параметры ее близки к параметрам спектров типа II, и этот спектр следует приписать центрам Ge^{2+} , находящимся в катионной подрешетке PbTe. Иными словами, дырочные образцы не содержали центров Ge^{2+} . Как следует из независимости параметров спектров PbTe: ^{73}As от типа проводимости, примесные атомы германия в катионной подрешетке PbTe электрически неактивны.

Примесный центр германия в анионных подрешетках халькогенидов свинца (ему соответствует спектр I) представляет собой антиструктурный дефект и, как следует из независимости изомерного сдвига спектра I от типа проводимости образцов халькогенидов свинца, зарядовое состояние антиструктурного дефекта не зависит от положения уровня Ферми. Отметим, что аналогичные антиструктурные центры олова наблюдались в эмиссионных мессбауэровских спектрах халькогенидов свинца, легированных ^{119}Sb [6].

3.2. Использование двухэлектронных центров германия для исследования процессов бозе-конденсации

Как отмечалось, не были успешными попытки обнаружить процесс бозе-конденсации методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn для твердых растворов $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$ при переводе их в сверхпроводящее состояние. Очевидно, что для обнаружения бозе-конденсации методом мессбауэровской спектроскопии необходимо использовать зонд, для которого $\Delta/2G \gg 10$. Выбор объектов для исследования должен также учитывать необходимость введения в узлы решетки мессбауэровского зонда. Именно поэтому для исследования процесса бозе-конденсации в полупроводниках типа $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$ нами была использована эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{73}As (^{73}Ge): для ^{73}As $\Delta/2G \approx 2000$ и материнский изотоп ^{73}As в процессе диффузионного легирования твердых растворов $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$ входит как в узлы свинца (олова), так и в узлы теллура.

Исходя из зависимости температуры сверхпроводящего фазового перехода от состава твердых растворов $(Pb_{1-x}Sn_x)_{0.84}In_{0.16}Te$ для исследований были выбраны два состава — $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.84}In_{0.16}Te$ и $(Pb_{0.5}Sn_{0.5})_{0.84}In_{0.16}Te$, которые переходили в сверхпроводящее состояние при $T_c \approx 4.2$ К. В качестве контрольного был выбран твердый раствор $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.97}In_{0.03}Te$, который оставался в нормальном состоянии вплоть до 2 К.

Для обнаружения процесса бозе-конденсации куперовских пар в сверхпроводниках методом мессбауэровской спектроскопии необходимо измерить температурную зависимость центра тяжести S мессбауэровского спектра. Из рис. 3, *a* видно, что экспериментальная температурная зависимость центра тяжести спектра S , отвечающего зонду ^{73}Ge в катионной подрешетке твердого раствора

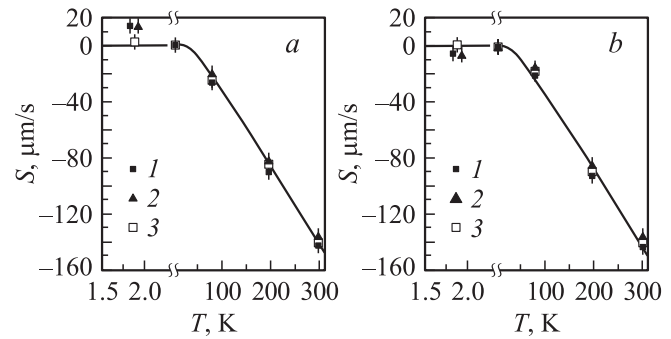


Рис. 3. *a* — температурные зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров ^{73}Ge в катионных узлах твердых растворов для $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.84}In_{0.16}Te$ (1), $(Pb_{0.5}Sn_{0.5})_{0.84}In_{0.16}Te$ (2) и $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.97}In_{0.03}Te$ (3), измеренные относительно их значений при 4.2 К. Сплошной линией показана теоретическая температурная зависимость S для случая доплеровского сдвига 2-го порядка при $\theta = 130$ К. *b* — температурные зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров ^{73}Ge в анионных узлах твердых растворов для $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.84}In_{0.16}Te$ (1), $(Pb_{0.5}Sn_{0.5})_{0.84}In_{0.16}Te$ (2) и $(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.97}In_{0.03}Te$ (3), измеренные относительно их значений при 4.2 К. Сплошной линией показана теоретическая температурная зависимость S для случая доплеровского сдвига 2-го порядка при $\theta = 130$ К.

$(Pb_{0.4}Sn_{0.6})_{0.97}In_{0.03}Te$ (контрольный образец) в температурном интервале 2–297 К, совпадает с теоретической зависимостью доплеровского сдвига 2-го порядка D от температуры:

$$\left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_p = -\frac{3kE_0}{2Mc^2} F\left(\frac{T}{\theta}\right). \quad (2)$$

Здесь E_0 — энергия изомерного перехода, k — постоянная Больцмана, M — масса ядра-зонда, c — скорость света в вакууме, θ — температура Дебая, $F\left(\frac{T}{\theta}\right)$ — функция Дебая. Для сверхпроводящих твердых растворов $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$ зависимость $S(T)$ для спектров, отвечающих зонду ^{73}Ge в катионной подрешетке, при $T > T_c$ также описывается доплеровским сдвигом 2-го порядка (1), однако для области температур $T < T_c$ величина S зависит от температуры более резко, чем это следует из формулы (1), и, очевидно, следует принимать во внимание температурную зависимость изомерного сдвига: переход в сверхпроводящее состояние сопровождается возрастанием электронной плотности на ядрах ^{73}Ge в катионной подрешетке.

Иная ситуация возникает для случая зонда ^{73}Ge в анионной подрешетке сверхпроводящих твердых растворов $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-z}In_zTe$. Как видно из рис. 3, *b*, экспериментальная температурная зависимость центра тяжести спектра S в этом случае в температурном интервале 2–297 К практически совпадает с теоретической зависимостью доплеровского сдвига 2-го порядка от температуры. Следовательно, для анионной подрешетки не наблюдается изменения электронной плотности на ядрах ^{73}Ge при переходе соединения в сверхпроводящее

состояние или по крайней мере это изменение не может быть зарегистрировано методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}Ge . Очевидно, что для твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ имеет место пространственная неоднородность бозе-конденсата (изменение электронной плотности при переходе от нормального к сверхпроводящему состоянию оказывается существенно большим для катионной подрешетки по сравнению с анионной подрешеткой).

Аналогичное исследование было проведено нами для классического сверхпроводника Nb_3Al ($T_c = 18.6\text{ K}$) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge). При этом предполагалось, что материнские атомы мышьяка изоэлектронно замещают атомы ниобия в решетке Nb_3Al , так что дочерний изотоп ^{73}Ge также стабилизируется в подрешетке ниобия. Поскольку температура сверхпроводящего перехода T_c зависит от концентрации алюминия и наивысшее значение T_c достигается для сплавов с максимальным содержанием алюминия, для исследований был выбран состав с содержанием компонентов 75.5% Nb, 24.5% Al и $T_c = 18.6\text{ K}$. Материнский изотоп ^{73}As вводился в состав соединения Nb_3Al методом диффузионного легирования в процессе дополнительного низкотемпературного гомогенизирующего отжига. Мессбауэровские спектры ^{73}Ge измерялись с поглотителем в виде монокристаллического ^{73}Ge , причем температура источника менялась в интервале 4.2–300 K, тогда как температура поглотителя была 297 K. Все спектры представляли собой одиночные линии, центр тяжести которых заметно изменялся с температурой. Зависимость $S(T)$ для примесных атомов ^{73}Ge в узлах ниобия решетки Nb_3Al в температурном интервале 19–297 K хорошо описывается формулой (2), если использовать дебаевскую температуру 300 K. Поскольку для Nb_3Al в температурном интервале 19–297 K не происходит структурных фазовых переходов, такое поведение $S(T)$ является вполне ожидаемым. Для области температур $T < T_c$ величина S зависит от температуры более резко, чем это следует из формулы (2), и следует принимать во внимание температурную зависимость изомерного сдвига.

Наблюдается отчетливая корреляция между изменением электронной плотности на ядрах ^{73}Ge (мерой этого изменения служит величина $\Delta S = S - D$, где S — положение центра тяжести экспериментального спектра при $T \ll T_c$, D — релятивистский доплеровский сдвиг при той же температуре) и величиной T_c : для $T_c = 18.6\text{ K}$ (соединение Nb_3Al) $\Delta S = 30 \pm 7\text{ мкм/с}$, тогда как для $T_c \approx 4\text{ K}$ (сплав $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$) $\Delta S = 15 \pm 5\text{ мкм/с}$. Зависимость изменения электронной плотности в узлах кристаллической решетки при сверхпроводящем фазовом переходе и величиной T_c может быть понята, если учесть, что корреляционная длина ξ („размер“ куперовской пары при $T \rightarrow 0\text{ K}$) для анизотропных сверхпроводников $\xi \propto T_c^{-1}$, и, таким образом, указанная зависимость отражает зависимость изменения электронной плотности от корреляционной длины.

4. Двухэлектронные центры цинка

4.1. Идентификация центров

Примесные атомы цинка в кремнии являются акцепторами и образуют в запрещенной зоне два глубоких энергетических уровня. Согласно Р. Карлсону [7], примесные атомы цинка образуют в кремнии двухэлектронные акцепторные центры с $U > 0$, так что цинк в зависимости от положения уровня Ферми может стабилизироваться в трех зарядовых состояниях: нейтральном Zn^0 , однократно (Zn^-) и двукратно (Zn^{--}) ионизованном. Однако Н. Баграев [8] считает, что двухэлектронный акцепторный центр цинка в кремнии имеет отрицательную корреляционную энергию U ; из-за отрицательного знака U центр Zn^- оказывается нестабильным и спонтанно распадается по реакции $2\text{Zn}^- \rightarrow \text{Zn}^0 + \text{Zn}^{--}$.

Очевидно, что для выбора между двумя возможными моделями акцепторной примеси цинка в кремнии ($U > 0$ [6] или $U < 0$ [7]) необходима идентификация центров Zn^0 и Zn^{--} , а также экспериментальное определение соотношения концентраций этих центров в зависимости от положения уровня Ферми. Все эти данные можно получить, используя метод эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Ga (^{67}Zn): диффузионное введение изотопа ^{67}Ga в кремний гарантирует стабилизацию как материнского ^{67}Ga , так и дочернего ^{67}Zn атома в положении замещения; варьирование концентрации носителей в исходных образцах кремния позволяет управлять положением уровня Ферми и получать материал с контролируемым соотношением концентраций зарядовых состояний цинка; параметры мессбауэровских спектров ^{67}Zn позволяют надежно определять зарядовое (электронное) состояние атомов цинка, симметрию их локального окружения и соотношение концентраций между различными зарядовыми состояниями цинка. Методика выделения изотопа ^{67}Ga описана в работе [5].

Были получены три образца кремния *A*, *B* и *C*:

A — исходный образец был дырочным (фононая примесь — бор, $p = 2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$); после диффузионного легирования галлием тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились;

B — исходный образец был электронным (фононая примесь — фосфор, $n = 2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$); после диффузионного легирования галлием тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились;

C — исходный образец был электронным (фононая примесь — фосфор, $n = 2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$); вначале было проведено диффузионное легирование образца цинком (при 1080°C в течение 60 ч, с последующим снятием с поверхности слоя $\sim 100\text{ мкм}$, концентрация цинка в образце была $1.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$), так что низкоомный исходный образец ($\sim 0.3\text{ Ом}\cdot\text{см}$) стал высокоомным ($\sim 10^4\text{ Ом}\cdot\text{см}$) без изменения типа проводимости; затем было проведено диффузионное легирование галлием,

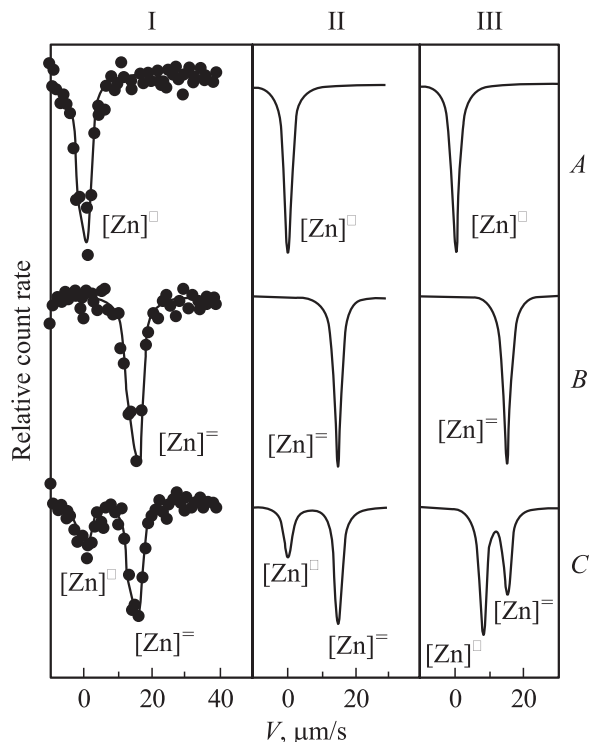


Рис. 4. I. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{67}Ga (^{67}Zn) в кремнии при 4.2 К для образцов А (спектр отвечает центрам Zn^0), В (спектр отвечает центрам Zn^-) и С (спектр отвечает присутствию Zn^- и Zn^0). II. Расчетные мессбауэровские спектры ^{67}Zn для образцов А, В и С при $U < 0$. Показаны положения спектров центров Zn^0 и Zn^- . III. Расчетные мессбауэровские спектры ^{67}Zn для образцов А, В и С при $U > 0$. Показаны положения спектров центров Zn^0 , Zn^- и Zn^- . Скоростная шкала всех спектров приводится относительно спектра образца А.

причем после этого тип проводимости и концентрация носителей тока не изменились.

Мессбауэровские спектры ^{67}Ga (^{67}Zn) измерялись при 4.2 К с поглотителем ^{67}ZnS . Спектры образцов А (спектр А) и В (спектр В) представляли собой одиночные линии, причем переход от дырочного к электронному образцу приводит к сдвигу центра тяжести спектра S в область положительных скоростей (рис. 4, I). Очевидно, спектр А отвечает нейтральным центрам $^{67}\text{Zn}^0$, а спектр В — двукратно ионизованным центрам $^{67}\text{Zn}^-$. Возрастание S при переходе от Zn^0 к Zn^- свидетельствует о возрастании электронной плотности на ядрах ^{67}Zn и, следовательно, о локализации на мессбауэровском центре двух электронов.

Спектр образца С (спектр С) представляет собой наложение спектров А и В (рис. 4, I). На рис. 4, II, III приведены ожидаемые формы мессбауэровских спектров ^{67}Zn для случаев $U < 0$ и $U > 0$. Сравнение экспериментальных (рис. 4, I) и расчетных (рис. 4, II, III) мессбауэровских спектров однозначно свидетельствует в пользу того, что для двухэлектронных центров цинка в кремнии величина $U < 0$.

4.2. Использование двухэлектронных центров цинка для исследования процессов бозе-конденсации

Такие исследования были проведены нами для металлоксидов меди с использованием эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn). Мы ограничимся рассмотрением экспериментальных данных мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. Особенностью этих соединений является наличие в них двух структурно неэквивалентных позиций для атомов меди — $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, причем перенос тока в сверхпроводящем состоянии осуществляется преимущественно по плоскостям, образованным центрами $\text{Cu}(2)$ [9].

Мессбауэровские источники ^{67}Zn на основе металлоксидов меди готовились методом диффузии изотопа ^{67}Cu в готовую керамику. В качестве контрольных объектов, для которых не наблюдалось перехода в сверхпроводящее состояние, были выбраны те же керамики, которые получали путем нагрева соответствующих сверхпроводящих образцов в вакууме. Мессбауэровские спектры ^{67}Zn снимались с поглотителем ^{67}ZnS (его температура была 10 ± 2 К), а температура источника менялась от 10 ± 1 до 90 ± 1 К.

Вначале определялось положение центра тяжести спектра S для данного соединения (сверхпроводящего и контрольного) при различных температурах и строились температурные зависимости S для контрольного и сверхпроводящего соединений. Для контрольных соединений температурная зависимость дебаевского сдвига $D(T)$ аппроксимировалась полиномом. Для сверхпроводящего соединения для каждой температуры определялась разность $I = S - D$ (здесь D — расчетное значение доплеровского сдвига), строилась температурная зависимость I , которая аппроксимировалась полиномом, и путем экстраполяции этой зависимости на $T \rightarrow 0$ К определялось предельное значение измеренного сдвига I_0 .

В качестве типичного примера на рис. 5 приведены температурные зависимости S для узлов $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ в решетках сверхпроводящего и контрольного соединения $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Зависимости $S(T)$ существенно различаются для контрольного и сверхпроводящих материалов: для контрольного образца зависимости для узлов $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ описываются теоретической зависимостью дебаевского сдвига $D(T)$ с дебаевской температурой $\theta = 410$ К во всей области температур, тогда как аналогичные зависимости для сверхпроводящего образца в области температур $T > T_c$ описываются такой же функцией $D(T)$, а при $T < T_c$ зависимость $S(T)$ становится более резкой, хотя при переходе через T_c для всех соединений резких скачков в величине S не наблюдается. Значение I_0 тем больше, чем выше T_c , а для соединений, включающих две позиции меди, величина I_0

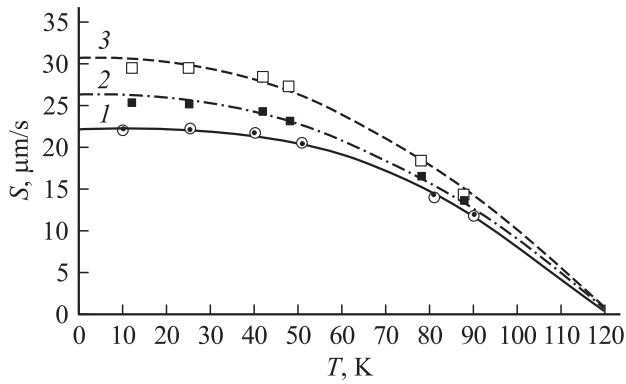


Рис. 5. Температурные зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров ^{67}Zn в узлах Cu(1) и Cu(2) контрольного и сверхпроводящего соединения $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$: 1 — узлы Cu(1) (черные кружки) и Cu(2) (светлые кружки) контрольного соединения, 2 — узлы Cu(1) сверхпроводящего соединения, 3 — узлы Cu(2) сверхпроводящего соединения. Пунктиром проведена линия, соответствующая теоретической температурной зависимости S для случая доплеровского сдвига 2-го порядка при $\theta = 400$ К. Сплошными линиями показаны аппроксимации полиномами второй степени.

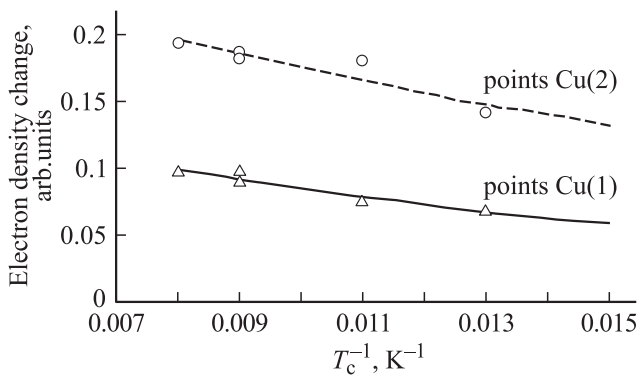


Рис. 6. Зависимость изменения электронной плотности от T_c^{-1} для узлов Cu(1) и Cu(2) в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$.

наибольшая для узлов Cu(2) и существенно меньше для узлов Cu(1).

Величина изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{67}Zn непосредственно связана с изменением электронной плотности на ядрах ^{67}Zn , причем величины I_0 характеризуют электронную плотность, создаваемую бозе-конденсатом в условиях, когда все электроны проводимости находятся в составе бозе-конденсата куперовских пар. На рис. 6 приведены зависимости изменения электронной плотности $\Delta\rho$ в узлах меди от T_c^{-1} и видно, что с ростом T_c возрастает величина $\Delta\rho$; это отражает факт возрастания электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при переходе от разупорядоченной к упорядоченной электронной подсистеме. Зависимость $\Delta\rho$ от T_c^{-1} возникает вследствие того, что изменение электрон-

ной плотности при сверхпроводящем переходе должно зависеть от размера куперовских пар. Действительно, стандартная корреляционная длина ξ_0 („размер“ куперовской пары при $T \rightarrow 0$ К) в теории БКШ определяется как $\xi_0 \propto T_c^{-1}$, поэтому на рис. 6 по сути приведена зависимость I_0 от ξ_0 . Видно, что эта зависимость носит экспоненциальный характер для всех узлов меди.

Максимально возможное изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при сверхпроводящем переходе составляет для узлов Cu(2) $\Delta\rho = 0.23(1)$ ат.ед., для узлов Cu(1) $\Delta\rho = 0.15(1)$ ат.ед., и эти величины соответствуют минимально возможным „размерам“ куперовской пары ξ_0^{\min} в подрешетках Cu(1) и Cu(2). Существование минимального „размера“ куперовских пар связано с невозможностью существования куперовских пар с расстоянием между компонентами, меньшими некоторой критической длины. Если считать, что в области малых ξ_0 имеет место соотношение $\Delta\rho^2 \propto \xi_0^{-3}$, то получим $\xi_0^{\min} \approx 5 \text{ \AA}$ для подрешетки Cu(1) и $\xi_0^{\min} \approx 2.5 \text{ \AA}$ для подрешетки Cu(2). Эти величины согласуются с литературными данными оценки величины $\xi_0^{\min} \approx (0.5-30) \text{ \AA}$ [9].

5. Заключение

Продемонстрировано, что мессбауэровские двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией являются эффективным инструментом исследования процессов бозе-конденсации электронных пар при сверхпроводящем фазовом переходе. Такие зонды чувствительны к двухэлектронным процессам, что и определяет их высокую чувствительность к изменению электронной плотности при фазовом переходе. Показано, что изменение электронной плотности при фазовом переходе зависит от критической температуры T_c и оно различно в различных подрешетках.

Список литературы

- [1] F.H.L. Essler, H. Frahm, F. Gohman, A. Klumper, V.E. Koperin. *The one-dimensional Hubbard model* (Cambridge Univ. Press, 2005).
- [2] К.В. Мицен, О.М. Иваненко. УФН, **174**, 545 (2004).
- [3] П.П. Серегин. *Физические основы мессбауэровской спектроскопии* (СПб., Изд-во СПб ГПУ, 2002).
- [4] R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.F. Shakhov. *J. Alloys Comp.*, **219**, 313 (1995).
- [5] С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, Н.П. Серегин. Матер. V Всеросс. конф. „Фундаментальные исследования в технических университетах“ (СПб., 2001) с. 121.
- [6] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.A. Nemo, A.Yu. Yanvareva. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 7591 (2003).
- [7] R.O. Carlson. *Phys. Rev.*, **108**, 1390 (1957).
- [8] N.T. Bagraev. *Sol. St. Commun.*, **95**, 365 (1995).
- [9] В. Шмидт. *Введение в физику сверхпроводников* (Изд-во МЦНМО, 2001).

Редактор Л.В. Беляков

Mossbauer U^- -centers as a tool of bose-condensation study in semiconductors

G.A. Bordovsky, S.A. Nemov, A.V. Marchenko,
P.P. Seregin, A.V. Zajtseva*

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

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

Abstract Mossbauer two-electronic centers with negative correlation energy is shown to be an effective tool of processes study of electronic pairs Bose-condensation at superconducting phase transition. Such probes are sensitive to two-electronic processes, as determines their high sensitivity change of electronic density at phase transition. Change of electronic density at phase transition is shown to depend on critical temperature, and that is non-similar in various sublattices.