

Наблюдение бозе-конденсации куперовских пар в полупроводниковых твердых растворах $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$

© С.А. Немов, П.П. Серегин, В.П. Волков, Н.П. Серегин*, Д.В. Шамшур⁺

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

* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 июня 2003 г. Принята к печати 18 июня 2003 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge) установлено, что сверхпроводящий фазовый переход в твердых растворах $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ (температура фазового перехода $\sim 4\text{K}$) сопровождается возрастанием электронной плотности в катионных узлах, тогда как в анионных узлах изменения электронной плотности не наблюдается.

Фазовый переход полупроводников в сверхпроводящее состояние происходит обычно при температурах $0.1\text{--}0.5\text{K}$ [1], и в этом отношении исключением являются полупроводниковые твердые растворы $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$, которые обладают критической температурой $T_c \approx 4\text{K}$ [2].

Согласно теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ), явление сверхпроводимости объясняется образованием бозе-конденсата куперовских пар, а распределение электронной плотности в узлах кристаллической решетки различно при температурах выше и ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние [3]. Перспективным направлением в исследовании свойств бозе-конденсата является изучение сверхпроводящих материалов с помощью эффекта Мессбауэра: в принципе возможно обнаружить процесс бозе-конденсации куперовских пар путем измерения температурной зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров [4]. Однако, попытки обнаружить процесс образования куперовских пар и их бозе-конденсацию как в классических (типа Nb_3Sn [5]), так и в высокотемпературных сверхпроводниках (типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [6]) методом измерения температурной зависимости центра тяжести мессбауэровских спектров ^{119}Sn и ^{57}Fe не были успешными, что объясняется малой разрешающей способностью мессбауэровской спектроскопии на этих изотопах. В связи с этим для определения изменения электронной плотности в процессе сверхпроводящего перехода было предложено использовать эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию (ЭМС) на зонде ^{67}Zn [4]. Однако было показано, что наблюдаемое изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn зависит от температуры фазового перехода T_c , и это ставит вполне определенные препятствия для наблюдения изменения электронной плотности методом ЭМС на изотопе ^{67}Zn в сверхпроводниках, имеющих температуру фазового перехода ниже 20K [7].

Именно поэтому для исследования процесса бозе-конденсации куперовских пар в материалах типа $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ была предложена ЭМС на изото-

пе ^{73}Ge [8]: разрешающая способность этого изотопа превышает разрешающую способность изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn по крайней мере в 2000 раз. На рис. 1 приведена схема образования мессбауэровского уровня ^{73}Ge после радиоактивного распада материнского изотопа ^{73}As : электронный захват в материнском ядре ^{73}As сопровождается испусканием нейтрино. Как показывают расчеты, энергия отдачи дочерних атомов ^{73}Ge не превышает энергию смещения атомов из нормальных узлов решетки и можно ожидать, что радиоактивное превращение не приводит к смещению атомов германия из нормальных узлов кристаллической решетки и, следовательно, параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{73}As (^{73}Ge) должны отражать состояние атомов ^{73}Ge , локализованных либо в катионной, либо в анионной подрешетках.

Радиоактивный изотоп ^{73}As получали по реакции $^{74}\text{Ge}(p, 2n)^{73}\text{As}$, а для выделения безносительного препарата ^{73}As использовали методику, основанную на большой разнице в летучести атомов мишени и материнских атомов. С этой целью облученная протонами плен-

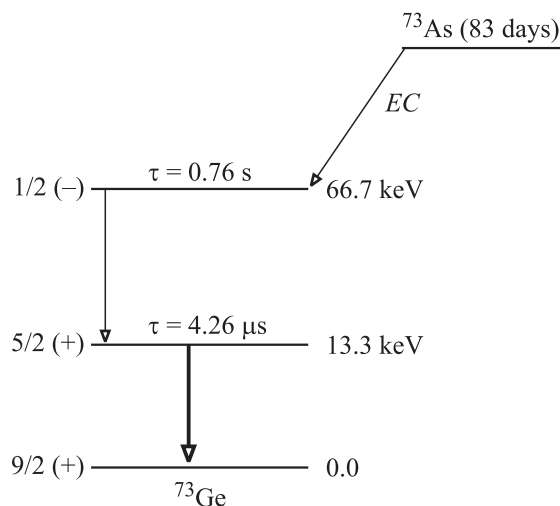


Рис. 1. Схема распада ^{73}As .

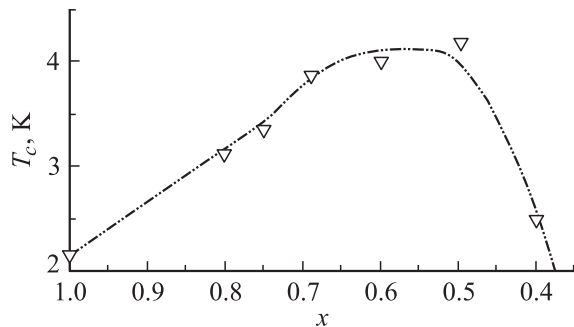


Рис. 2. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от состава твердого раствора $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$.

ка германия, содержащая $\sim 98\%$ изотопа ^{74}Ge , после ее выдержки в течение трех месяцев (для уменьшения содержания в ней радиоактивного ^{74}As) помещалась в эвакуированную кварцевую ампулу, и ее конец, содержащий мишень, нагревали 5 ч при 900 К в трубчатой печи. После вскрытия ампулы $\sim 80\%$ атомов ^{73}As оказывались сорбированными на внутренних стенках кварцевой ампулы и безносительный препарат ^{73}As смывали раствором азотной кислоты.

На рис. 2 представлена зависимость температуры сверхпроводящего фазового перехода от состава твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$, исходя из этой зависимости, для исследований были выбраны два состава — $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ и $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$, которые переходили в сверхпроводящее состояние при $T_c \approx 4.2$ К. В качестве контрольного был выбран твердый раствор $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$, который оставался в нормальном состоянии вплоть до 2 К. Мессбауэровские источники готовили путем диффузионного легирования поликристаллических образцов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ радиоактивным ^{73}As в вакуумированных кварцевых ампулах при 500°C в течение 10 ч, причем концентрация примесных атомов мышьяка не превышала 10^{16} см $^{-3}$. При столь малых концентрациях примеси не следовало ожидать изменения величины T_c и, как результат, контрольные опыты показали, что указанный выше диффузионный отжиг не изменял заметно T_c для $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ и $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$.

Мессбауэровские спектры $^{73}\text{As}(^{73}\text{Ge})$ измерялись на промышленном спектрометре СМ-2201 в стандартной геометрии пропускания. Поглотителями служили либо монокристаллический ^{73}Ge (для регистрации спектров для зонда ^{73}Ge в анионной подрешетке), либо $^{73}\text{GeTe}$ (для регистрации спектров для зонда ^{73}Ge в катионной подрешетке). Для всех поглотителей обогащение по изотопу ^{73}Ge составляло $\sim 90\%$.

Мессбауэровские спектры источников $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}:^{73}\text{As}$, $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}:^{73}\text{As}$ и $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}:^{73}\text{As}$ в интервале температур 2–297 К представляют собой одиночные линии, причем ширины спектров существенно превышают естественную ширину спектральной линии ^{73}Ge (для спектров,

измеренных с поглотителем GeTe , $G_{\text{exp}} \approx 50$ мкм/с, для спектров, измеренных с поглотителем Ge , $G_{\text{exp}} \approx 100$ мкм/с). В случае поглотителя $^{73}\text{GeTe}$ это уширение в основном связано с искажением кубической симметрии локального окружения атомов германия в решетке GeTe .

Спектры, полученные с поглотителем ^{73}Ge , следует приписать центрам $^{73}\text{Ge}^0$ в анионной подрешетке твердого раствора $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ (в локальном окружении этих центров находятся атомы свинца), и атомы $^{73}\text{Ge}^0$ образуются из атомов ^{73}As , находящихся в анионной подрешетке $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$. Спектр, полученный с поглотителем $^{73}\text{GeTe}$, следует приписать центрам $^{73}\text{Ge}^{2+}$ в катионной подрешетке $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ (в ближайшем окружении этих центров находятся атомы теллура) и атомы $^{73}\text{Ge}^{2+}$ образуются из атомов ^{73}As , находящихся в катионной подрешетке $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$. Таким образом, можно сделать вывод, что примесные атомы мышьяка в решетке $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ локализируются как в анионной, так и в катионной подрешетке. Отметим, что такое поведение вообще характерно для примесей пятой группы в халькогенидах свинца [9,10].

Как отмечалось, для обнаружения процесса бозе-конденсации куперовских пар в сверхпроводниках методом мессбауэровской спектроскопии необходимо измерить температурную зависимость центра тяжести S мессбауэровского спектра, причем при постоянном давлении P эта зависимость имеет вид [11]

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta I}{\delta \ln V}\right)_T \left(\frac{\delta \ln V}{\delta T}\right)_P + \left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_P + \left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)_V. \quad (1)$$

Первый член в (1) представляет зависимость изомерного сдвига I от объема V , второй член есть доплеровский сдвиг 2-го порядка D и, наконец, третий член описывает температурную зависимость изомерного сдвига I . Именно этот член характеризует изменение электронной плотности на мессбауэровских ядрах при переходе матрицы в сверхпроводящее состояние [11]:

$$I = \alpha \Delta |\Psi(0)|^2. \quad (2)$$

Здесь $\Delta |\Psi(0)|^2$ — разность электронных плотностей на исследуемых ядрах в двух образцах, α — постоянная, зависящая от ядерных параметров используемого изотопа.

Как видно из рис. 3 и 4, экспериментальная температурная зависимость центра тяжести спектра S , отвечающего зонду ^{73}Ge в катионной и анионной подрешетках твердого раствора $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}:^{73}\text{As}$, в температурном интервале 2–297 К совпадает с теоретической зависимостью доплеровского сдвига 2-го порядка от температуры [11]:

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

(здесь k — постоянная Больцмана, E_0 — энергия изомерного перехода, M — масса ядра-зонда, c — скорость

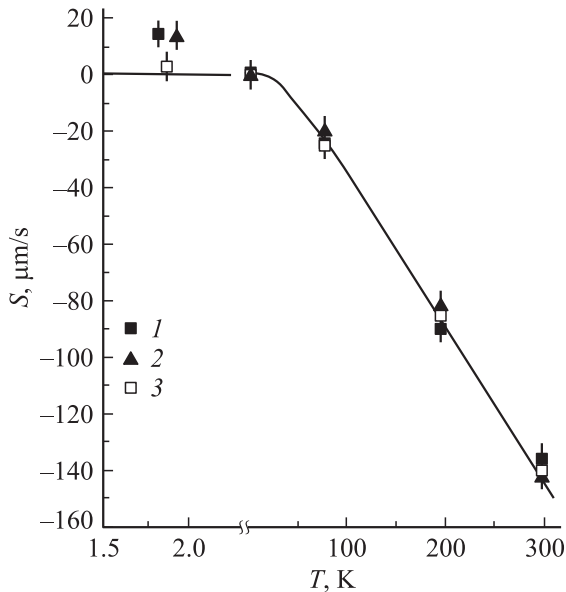


Рис. 3. Температурные зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров ^{73}Ge в катионных узлах твердых растворов для $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ (1), $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ (2) и $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ (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.

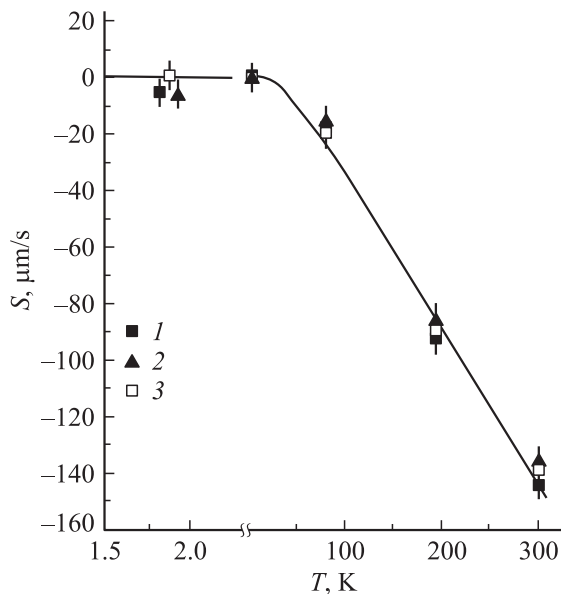


Рис. 4. Температурные зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров ^{73}Ge в анионных узлах твердых растворов для $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ (1), $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ (2) и $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ (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.

света в вакууме, θ — температура Дебая, $F(T/\theta)$ — функция Дебая), если использовать дебаевские температуры, полученные из измерений теплоемкости [12].

Как видно из рис. 3, для сверхпроводящих твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ зависимость $S(T)$ для спектров, отвечающих зонду ^{73}Ge в катионной подрешетке, при $T > T_c$ также описывается доплеровским сдвигом 2-го порядка (3), однако для области температур $T < T_c$ величина S зависит от температуры более резко, чем это следует из формулы (3), и, очевидно, в выражении (1) следует принимать во внимание температурную зависимость изомерного сдвига: переход в сверхпроводящее состояние сопровождается возрастанием электронной плотности на ядрах ^{73}Ge в катионной подрешетке.

Иная ситуация возникает для случая зонда ^{73}Ge в анионной подрешетке сверхпроводящих твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$. Как видно из рис. 4, 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 . Аналогичное поведение наблюдалось в эмиссионных мессбауэровских спектрах ^{67}Cu (^{67}Zn) высокотемпературных сверхпроводников на основе металлооксидов меди: для кристаллов, содержащих две структурно-неэквивалентные позиции для атомов меди, изменение электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар, оказалось различным для этих узлов и интерпретировалось как доказательство пространственной неоднородности бозе-конденсата куперовских пар [7]. Очевидно, что и для решеток 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).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17306).

Список литературы

- [1] М. Коэн, Г. Глэдстоун, М. Йенсен, Дж. Шриффер, *Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов* (М., Мир, 1972).
- [2] R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.F. Shakhov. *J. Alloys Comp.*, **219**, 313 (1995).
- [3] Дж. Шриффер. *Теория сверхпроводимости* (М., Наука, 1970).
- [4] Н.П. Серегин, П.П. Серегин. *ЖЭТФ*, **118**, 1421 (2000).
- [5] J.S. Shier, R.D. Taylor. *Phys. Rev.*, **174**, 346 (1968).
- [6] Y. Wu, S. Pradhan, P. Boolchand. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3184 (1991).
- [7] Н.П. Серегин. *ФТТ*, **45**, 12 (2003).

- [8] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, В.П. Волков, Н.П. Серегин, Д.В. Шамшур. ФТГ, **45**, 1938 (2003).
- [9] С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин. ФТП, **37**, 279 (2003).
- [10] С.А. Немов, П.А. Осипов. ФТП, **35**, 731 (2001).
- [11] Д. Надь. В кн.: *Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов*, под ред. А. Вергеш, Д. Надь (М., Мир, 1998) с. 11.
- [12] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца* (М., Наука, 1968).

Редактор Л.В. Беляков

Observing bose condensations of cooper pairs in semiconductor solid solutions $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$

S.A. Nemov, P.P. Seregin, V.P. Volkov, N.P. Seregin*, D.V. Shamshur⁺

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

* Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences
198103 St. Petersburg, Russia

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

Abstract It has been established using the emission Mössbauer spectroscopy method on the isotope ^{73}As (^{73}Ge) that the superconducting transition in the solid solutions $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ (temperature of phase transition $\sim 4\text{ K}$) leads to the change of the electron density in the metal sites, while in the anion sites no change in the electronic density has been observed.