

01;05.2

Модель высокотемпературной сверхпроводимости в низкокоординированных полупроводниках и полимерах

© Б.П. Попов, К.Д. Цэндин

С.-Петербургский государственный технический университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 23 декабря 1997 г.

Предложена модель, в которой состояние с аномально высокой проводимостью, наблюдаемое при температуре окружающей среды $T_0 \approx 300$ К, в некоторых низкокоординированных полупроводниках и полимерах описывается теорией сверхпроводящих свойств системы локализованных пар электронов. Сверхпроводящие свойства модели обусловлены переносом по зоне биполярнонов, образованной локализованными парами носителей, принадлежащих U^- -центрам, т. е. собственным дефектам с отрицательной эффективной энергией корреляции.

В настоящее время широко обсуждается природа высокопроводящих каналов, образующихся в пленках низкокоординированных полупроводников [1] и полимеров [2]. В пленках микронной толщины (L) халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) высокопроводящие каналы возникают при воздействии сильного электрического поля ($\sim 10^5$ В/см). В [3] считалось, что температура канала $T = 300-360$ К, в то время как в [4] приводились значения $T \approx 500$ К. Основное падение напряжения и соответственно основное сопротивление сосредоточены в узкой приконтактной области, равной $\sim 0.1L$. Напряжение на остальной длине канала $0.9L$ и соответственно ее проводимость, строго говоря, неизвестны. Ниже речь будет идти только о свойствах этой части канала. Множество работ, посвященных попыткам объяснить высокопроводящее состояние, анализируются в книгах [1,5], из которых следует, что ни одно из объяснений не является окончательным и общепризнанным. Этот факт, а также возможность приписать основной части канала сколь угодно высокую проводимость позволяет выдвинуть следующую гипотезу.

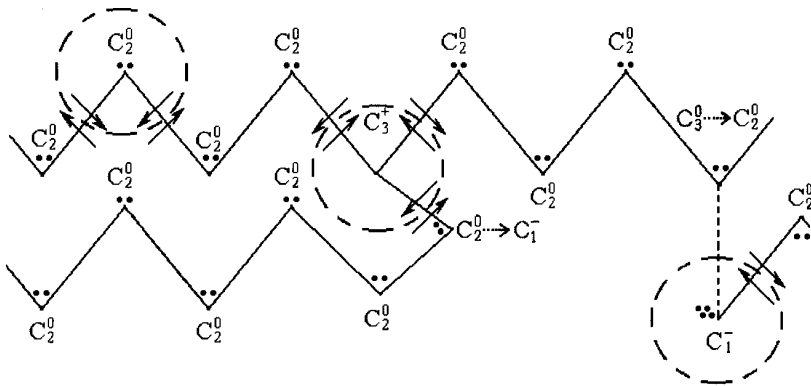


Рис. 1. Схематическое изображение структуры стеклообразного Se. Пояснения в тексте.

Основным типом собственных дефектов в ХСП являются центры, на которых, из-за взаимодействия электронов с решеткой, существует эффективное притяжение электронов, так что на них локализируются пары электронов. Концентрация этих так называемых U^- -центров $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В то же время в работах [6,7] еще в начале 80-х годов были теоретически рассмотрены сверхпроводящие свойства системы U^- -центров. Опишем U^- -центры для простейшего ХСП — стеклообразного Se. На рис. 1 левым пунктирным кружком обведена основная структурная единица C_2^0 (верхний и нижний индексы — зарядовое состояние и координационное число) вместе с принадлежащими ей электронами. Два неподеленных электрона (LP-электроны p -типа), не участвующие в связях с ближайшими соседями, изображены двумя черными точками. Пунктирным кружком в центре рис. 1 обведен дефект C_3^+ , являющийся результатом однократной ионизации нейтрального дефекта C_3^0 . Согласно [8], C_3^0 имеет наименьшую энергию образования (E) среди всех нейтральных дефектов. В ХСП еще меньшую E имеют заряженные дефекты, т.е. реакция



является экзотермической. На рис. 1 правым пунктирным кружком выделен дефект C_1^- и схематически показано, как он образуется из

дефекта C_3^0 с помощью разрыва связи, нанесенной пунктиром. Концентрация заряженных дефектов (N) велика из-за низкой координации и неучастия LP (p)-электронов в образовании химической связи с ближайшими соседями в основной сетке ХСП. Именно благодаря этому LP (p)-электроны имеют возможность вступать в химические связи при возникновении дефектов и тем самым создавать дефекты с небольшой E . Считая $N = N_0 \exp(-E/kT)$, получаем для $N_0 = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $N = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и $T = 300 \text{ K}$ величину $E = 0.25 \text{ eV}$.

В смысле статистики реакция (1) означает, что каждый из заряженных дефектов равное время находится в одном и другом зарядовых состояниях, обмениваясь при этом зарядами с соседями. При понижении температуры основным состоянием системы U^- -центров может стать состояние с одновременной синхронной перезарядкой макроскопического числа дефектов, т.е. возникнет когерентное состояние.

Запишем гамильтониан Хаббарда рассматриваемой модели

$$H = -U \sum_i n_i^\uparrow n_i^\downarrow + \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}, \quad (2)$$

где $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$ — числа заполнения, $a_{i\sigma}^+$ и $a_{i\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на дефекте i . Будем считать так же, как и в [6,7], что заряженные дефекты составляют кубическую решетку и все интегралы переноса равны t . Специфика модели отражена в величине и знаке коэффициента $-U$. Минус соответствует притяжению электронов на дефекте i . Описание сверхпроводимости в теории БКШ соответствует неравенству $t \gg U$, когда существует широкая зона одноэлектронных состояний, а спаривание электронов актуально только для электронов с энергией, близкой к энергии Ферми (E_f). Возникновение щели и пара происходит одновременно, а сверхпроводящий ток переносится только небольшой частью электронов с энергией $\sim E_f$.

Обратное соотношение $t \ll U$ описывает модель локализованных пар [6,7]. При $t = 0$ все пары локализованы на дефектах C_1^- и C_3^+ . На одноэлектронной зонной диаграмме (рис. 2) эти состояния можно изобразить с помощью энергии термической ионизации ε_1 дефекта C_1^- , который при этом переходит в дефект C_3^0 , и энергии термической ионизации ε_2 , необходимой для перехода последнего в состояние C_3^+ . При этом $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -U < 0$. Конечное значение интеграла переноса t обуславливает появление зоны биполяронов шириной $W = 2zt^2/U$,

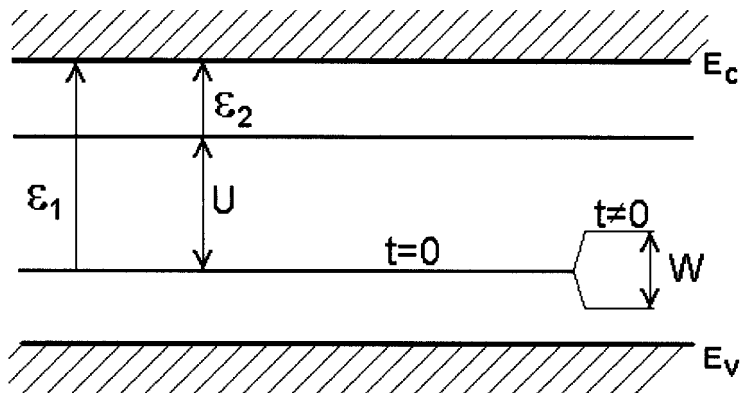


Рис. 2. Энергетическая диаграмма системы U^- -центров. ε_1 и ε_2 — энергии первой и второй термических ионизаций изолированного центра ($t = 0$). W — ширина биполяронной зоны, возникающей при конечном значении интеграла переноса $-t$.

где $z = 6$ — число дефектов, ближайших к данному, по которым может двигаться биполярон. Согласно [6,7], сверхпроводящее состояние возникает при температуре

$$T_c = W(1 - 2\nu) / \ln(\nu^{-1} - 1), \quad (3)$$

где ν — отношение числа биполяронов к полному числу мест N , по которым они могут двигаться. Щель в спектре, возникающая при $T < T_c$, равна $\Delta = W|\alpha|^2$, где $|\alpha|$ — модуль параметра порядка.

Видно, что в модели локализованных пар температура перехода и щель имеют величину порядка самой зоны W . Это связано с тем, что локализованные пары существуют и при $W = 0$, а корреляция в их движении возникает в результате междефектных переходов. В отличие от теории БКШ в сверхпроводящем переносе участвуют все электроны. Экспериментальные данные, приведенные выше, получены на ХСП с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1$ eV. U обычно равна $\sim E_g/2$, поэтому примем, что $U = 0.5$ eV. Запишем для оценки интеграл переноса в виде $t = t_0 \exp(-2r/a)$, где r — расстояние между дефектами, a — радиус волновой функции. Согласно [9], можно для оценки считать, что $t_0 \approx 5$ eV. Величину ν положим равной $\sim 1/4$. Это значит,

что в материале имеются акцепторы, компенсирующие U^- -центры, и поэтому $\nu < 1/2$. При $T = 500$ К число дефектов увеличивается до $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, откуда $r = 25 \text{ \AA}$. Согласно [8,10], электронные состояния на C_3^+ и C_1^- аналогичны неглубоким донорным и акцепторным состояниям, так что можно считать радиус a равным $\sim 10 \text{ \AA}$. Подставляя эти значения в (3), получаем $T_c = 500$ К. Таким образом, мы получили, что наличие в системе U^- -центров с концентрацией $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ может объяснить высокотемпературную проводимость с величиной температуры перехода выше комнатной.

Проводящие каналы в полимерных пленках ($L \sim 10 \mu\text{m}$) возникают при совместном действии напряжения $V \leq 10^3 \text{ V}$ и одноосного давления. Особенно впечатляющими оказались эксперименты с переводом в сверхпроводящее состояние электродов — сопротивление канала при этом было не больше приборного нуля, а оценка проводимости канала превосходила проводимость лучших металлов [11–12]. Аномально высокая проводимость наблюдалась в окисленных пленках. Кислород находится в одной группе периодической таблицы с Se и так же, как и он, в подавляющем числе случаев демонстрирует валентность, равную двум, оставляя два своих LP (p)-электрона не задействованными в связях с ближайшими соседями. Это обстоятельство, а также низкокоординированность полимеров (их лабильность) позволяют предположить, что, как и в ХСП, в окисленных полимерах возможно появление достаточно большой концентрации U^- -центров.

Авторы выражают благодарность А.М. Ельяшевичу, В.А. Закревскому, А.Н. Ионову и В.Ф. Мастерову за полезные обсуждения и Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку (грант № 97-02-18079).

Список литературы

- [1] Лебедев Э.А., Цэндин К.Д. // Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Под ред. К.Д. Цэндина, СПб.: "Наука" РАН, 1996. С. 224–279.
- [2] Pagnia H., Sotnik N. // Phys. Stat. Sol. (a) 1988. V. 108. N 11. P. 11–65.
- [3] Petersen K.E., Adler D. // Appl. Phys. Lett. 1975. V. 27. N 11. P. 625–629.
- [4] Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А., Таксами И.А., Цэндин К.Д. // ФТП. 1983. Т. 17. N 1. С. 119–124.

- [5] Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 1991. 670 с.
- [6] Кулик И.О., Педан А.Г. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4. С. 1469–1482.
- [7] Булаевский Л.Н., Собянин А.А., Хомский Д.И. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 4. С. 1490–1500.
- [8] Kastner M., Adler D., Fritzsche H. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 22. P. 1504–1507.
- [9] Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965, 426 с.
- [10] Street R.F., Mott N.F. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 19. P. 1293–1296.
- [11] Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. С. 56–61.
- [12] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Ривкин М.М., Тучкевич В.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3457–3463.