

Наблюдение методом мессбауэровской спектроскопии процесса Бозе-конденсации в полупроводниковых твердых растворах $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{Te}$

© С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, В.П. Волков, Н.П. Серегин*, С.М. Иркаев*, 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

(Поступила в Редакцию 18 марта 2003 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}As (^{73}Ge) установлено, что перевод твердого раствора $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{Te}$ в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением электронной плотности в катионных узлах. Обнаружена пространственная неоднородность Бозе-конденсата куперовских пар.

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

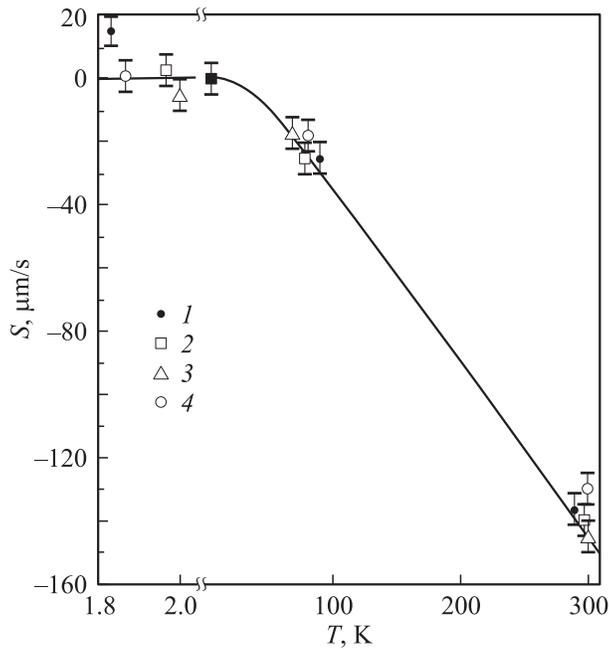
Переход полупроводников в сверхпроводящее состояние происходит, как правило, при температурах, достигающих значений нескольких десятых долей Кельвина [1]; в этом отношении совершенно необычными являются полупроводниковые твердые растворы $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$, которые обладают максимальной для полупроводников критической температурой, достигающей 4.2 К [2].

Согласно теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ), явление сверхпроводимости объясняется образованием Бозе-конденсата куперовских пар, который описывается единой когерентной волновой функцией, причем распределение электронной плотности в узлах кристаллической решетки сверхпроводника при температурах выше и ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c различается [3]. Перспективным направлением в исследовании свойств Бозе-конденсата является изучение сверхпроводящих материалов с помощью эффекта Мессбауэра: в принципе оказывается возможным обнаружить процесс Бозе-конденсации куперовских пар путем измерения температурной зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров сверхпроводников [4]. Эта зависимость включает три члена [5]: первый описывает зависимость изомерного сдвига I от объема V ; второй — влияние доплеровского сдвига второго порядка D ; наконец, третий — температурную зависимость изомерного сдвига I . Последний член характеризует изменение электронной плотности на мессбауэровских ядрах, и именно этот эффект ожидается при переходе матрицы в сверхпроводящее состояние.

Для реализации этой программы необходим выбор подходящего мессбауэровского зонда. В частности, не были успешными попытки обнаружить процесс Бозе-конденсации методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn для сверхпроводника Nb_3Sn [6]: экс-

периментальная зависимость $S(T)$ удовлетворительно описывалась доплеровским сдвигом второго порядка; не было отмечено особенностей в поведении $S(T)$, которые можно было бы приписать изменению электронной плотности на ядрах ^{119}Sn в узлах кристаллической решетки. Также не было обнаружено аномального изменения величины S мессбауэровских спектров примесных атомов ^{57}Fe в высокотемпературных сверхпроводниках [7]. Эти факты объясняются малой величиной Δ/G (Δ — максимально достижимая разность изомерных сдвигов мессбауэровских спектров в обычной и сверхпроводящей фазах, G — экспериментальная ширина ядерного уровня), которая для случая мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{57}Fe и ^{119}Sn не превышает 6.

Очевидно, что для обнаружения Бозе-конденсации методом мессбауэровской спектроскопии необходимо использовать зонд, для которого $\Delta/2G \gg 10$. При выборе объектов для исследования следует также учитывать необходимость введения в узлы решетки мессбауэровского зонда. Как показано авторами [4], эти условия выполняются для мессбауэровского зонда ^{67}Zn в решетках металлооксидов меди при использовании эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии ^{67}Cu (^{67}Zn). В частности, установлено, что переход в сверхпроводящее состояние приводит к электронной плотности в металлических узлах решеток металлооксидов меди, причем существует экспериментально наблюдаемая зависимость между изменением электронной плотности и температурой перехода кристалла в сверхпроводящее состояние. Ожидаемое изменение электронной плотности в ядрах ^{67}Zn для материалов с $T_c < 10$ К оказывается ничтожным, и поэтому вряд ли возможно надежное наблюдение изменения электронной плотности с использованием спектроскопии на изотопе ^{67}Zn



Температурные зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров ^{73}Ge в катионных (1, 2) и анионных (3, 4) узлах твердых растворов источников $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{Te}$ (1, 3) и $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ (2, 4), измеренные относительно их значений при 4.2 К. Сплошной линией показана теоретическая температурная зависимость S для случая доплеровского сдвига второго порядка при $\Theta = 130$ К.

для сверхпроводящего перехода в полупроводниках на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$ [8].

В настоящей работе для исследования процесса Бозе-конденсации в полупроводниках типа $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ предлагается использовать эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию на изотопе $^{73}\text{As}(^{73}\text{Ge})$: для ^{73}As $\Delta/2G \sim 2000$ [9], при этом возможно введение материнского изотопа ^{73}As в процессе синтеза твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$ как в узлы свинца (олова), так и в узлы теллура [10].

В работе [11] приведена схема образования мессбауэровского уровня ^{73}Ge после радиоактивного распада материнского изотопа ^{73}As . Учитывая, что энергия отдачи дочерних атомов ^{73}Ge вследствие процесса электронного захвата в ^{73}As и испускания нейтрино не превышает энергии смещения атомов из нормальных узлов решетки [12], можно ожидать, что радиоактивное превращение не приводит к смещению атомов германия из нормальных узлов кристаллической решетки и, следовательно, параметры эмиссионных мессбауэровских спектров $^{73}\text{As}(^{73}\text{Ge})$ должны отражать состояние атомов ^{73}Ge , локализованных либо в катионной, либо в анионной подрешетке.

Радиоактивный изотоп ^{73}As получали по реакции $^{74}\text{Ge}(p, 2n) \rightarrow ^{73}\text{As}$, а для выделения безносительного препарата ^{73}As использовали методику, основанную на большой разнице в летучести атомов мишени и материнских атомов [13]. Для этого облученная протона-

ми монокристаллическая пленка германия, содержащая ~ 98 at.% 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, нагревался в течение 5 h 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 смывался раствором азотной кислоты.

Мессбауэровские источники готовились 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 773 К в течение 10 h, причем концентрация примесных атомов мышьяка не превышала 10^{16} cm^{-3} . Исходные образцы $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{Te}$ переходили в сверхпроводящее состояние при $T_c \approx 4.2$ К, тогда как исходные образцы $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ оставались в нормальном состоянии вплоть до 2 К. Диффузионный отжиг заметно не изменял величину T_c для $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{Te}$.

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 обогащения по изотопу ^{73}Ge составляло ~ 90 at.%.

Были измерены спектры с такими поглотителями и источником $\text{Ge}:^{73}\text{As}$ (использовалась облученная протонами мишень монокристаллического ^{74}Ge после ее выдержки в течение двух месяцев и отжига при 500 К в атмосфере водорода в течение 5 h). Спектр с поглотителем ^{73}Ge представлял собой одиночную линию с шириной на полувысоте $G_{\text{exp}} = 30.8 \pm 0.5 \mu\text{m/s}$, что существенно превышает естественную ширину спектральной линии ^{73}Ge ($G_{\text{nat}} \sim 6.98 \mu\text{m/s}$) и объясняется неполным отжигом радиационных дефектов в мишени, использованной в качестве мессбауэровского источника. В случае поглотителя $^{73}\text{GeTe}$ резонансного поглощения обнаружено не было, что связано с большой величиной изомерного сдвига мессбауэровского спектра (по крайней мере большего $10^3 \mu\text{m/s}$).

В согласии с данными авторов [10] спектры источников $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{Te}:^{73}\text{As}$ 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 , $G_{\text{exp}} \sim 50 \mu\text{m/s}$; для спектров, измеренных с поглотителем Ge , $G_{\text{exp}} \sim 100 \mu\text{m/s}$). По крайней мере в случае поглотителя $^{73}\text{GeTe}$ это уширение частично 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); очевидно, 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 $^{73}\text{Ge}^{2+}$, 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); очевидно, что 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.

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

$$(\delta S/\delta T)_P = (\delta I/\delta \ln V)_T (\delta \ln V/\delta T)_P + (\delta D/\delta T)_P + (\delta I/\delta T)_V. \quad (1)$$

Пояснения для трех членов из выражения (1) даны выше.

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

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

Как видно из рисунка, экспериментальная температурная зависимость центра тяжести спектра S , отвечающего зонду ^{73}Ge в катионной подрешетке твердого раствора $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$, в температурном интервале 2–297 К совпадает с теоретической зависимостью доплеровского сдвига второго порядка от температуры

$$(\delta D/\delta T)_P = -(3kE_0/2Mc^2)F(T/\Theta) \quad (3)$$

(где k — постоянная Больцмана, E_0 — энергия изомерного перехода, M — масса ядра-зонда, c — скорость света в вакууме, Θ — температура Дебая, $F(T/\Theta)$ — функция Дебая), если использовать дебаевские температуры, полученные на основании измерений теплоемкости [14].

Для сверхпроводящего твердого раствора $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{Te}$ зависимость $S(T)$ для спектра, отвечающего зонду ^{73}Ge в катионной подрешетке твердого раствора, при $T > T_c$ также описывается доплеровским сдвигом второго 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.

Иная ситуация возникает в случае зонда ^{73}Ge в анионной подрешетке твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$.

Как видно из рисунка, экспериментальная температурная зависимость центра тяжести спектра S в этом случае как для сверхпроводящего, так и для контрольного образца в температурном интервале 2–297 К практически совпадает с теоретической зависимостью доплеровского сдвига второго порядка от температуры. Это, очевидно, свидетельствует о пространственной неоднородности Бозе-конденсата куперовских пар в решетке твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-z}\text{In}_z\text{Te}$.

Таким образом, установлено, что переход в сверхпроводящее состояние приводит к изменению электронной плотности в катионных узлах решетки твердого раствора $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{Te}$, причем обнаружена пространственная неоднородность Бозе-конденсата куперовских пар.

Список литературы

- [1] М. Коэн, Г. Глэдстоун, М. Йенсен, Дж. Шриффер. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. Мир, М. (1972). 316 с.
- [2] R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.F. Shakhov. J. Alloys Compd. **219**, 313 (1995).
- [3] Дж. Шриффер. Теория сверхпроводимости. Наука, М. (1970). 311 с.
- [4] Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ЖЭТФ **118**, 1421 (2000).
- [5] Д. Надь. В кн.: Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов / Под ред. А. Вертеш, Д. Надь. Мир, М. (1998). С. 11.
- [6] J.S. Shier, R.D. Taylor. Phys. Rev. **174**, 346 (1968).
- [7] Yun-Bo Wang, Guo-Hui Cao, Yang Li, Xin Ju, Long Wei, Wei-Fang Wu. Physica C **282–287**, 1087 (1997).
- [8] С.А. Немов, Н.П. Серегин, С.М. Иркаев. ФТП **36**, 1351 (2002).
- [9] A. Svane. J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 5369 (1988).
- [10] С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин. ФТП **37**, 3, 279 (2003).
- [11] Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения. Энергоатомиздат, М. (1987). С. 147.
- [12] L. Pfeiffer, R.S. Raghavan, C.P. Lichtenwalner, A.G. Cullis. Phys. Rev. B **12**, 4793 (1975); L. Pfeiffer, T. Kovacs, G.K. Celler, J.M. Gibson, M.E. Lines. Phys. Rev. B **27**, 4018 (1983).
- [13] С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, Н.П. Серегин. В кн.: Фундаментальные исследования в технических университетах. Материалы V Всерос. конф. по проблемам науки и высшей школы. СПб (2001). С. 121.
- [14] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Наука, М. (1968). 383 с.