

Сверхпроводящие состояния нановключений свинца в полупроводниковой матрице PbTe

© Л.А. Дарчук[¶], С.Д. Дарчук, Ф.Ф. Сизов, А.Г. Голенков

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 19 июня 2006 г. Принята к печати 20 июня 2006 г.)

Исследованы фазовые состояния нановключений свинца в стехиометрическом теллуриде свинца в магнитных полях от 0 до 1 кЭ в области температур ниже температуры перехода свинца в сверхпроводящее состояние ($T = 1.7\text{--}6.5\text{ К}$). Показано, что включения свинца ведут себя как сверхпроводники первого рода. Размеры включений свинца, которые находятся в сверхпроводящем состоянии при 1.7 К, составляют не менее 200 нм. Полученная экспериментально температурная зависимость диамагнитной добавки может быть объяснена в рамках модели, учитывающей существование „промежуточного“ сверхпроводящего состояния, обусловленного геометрической формой включений свинца.

PACS: 74.70.Ad, 74.78.Na, 74.81.Bd

1. Введение

Применение полупроводников A^IVB^VI в качестве, например, многоэлементных фотоприемных устройств инфракрасного (ИК) диапазона с кремниевыми устройствами считывания относительно ограничено вследствие плохого согласования этих материалов по температурным коэффициентам расширения [1]. Однако они используются в качестве полупроводниковых излучателей ИК диапазона для целей сверхтонкой ИК спектроскопии [2]. Эффективность излучателей на основе этих материалов является не очень высокой, что вызвано наличием в запрещенной зоне состояний, обусловленных присутствием микровключений металлической компоненты даже в стехиометрических образцах [3,4].

Ранее было показано [5,6], что в случае выращивания объемных кристаллов теллурида свинца с избытком металлической фазы наличие макроскопических включений Pb легко обнаруживается. В то же время при выращивании кристаллов из стехиометрических растворов такое выпадение металлической фазы далеко не всегда обнаруживается макроскопическими методами исследований. В работах [7–9] при исследовании распада микровключений металлической фазы, которые не обнаруживались структурными исследованиями, под действием маломощного лазерного излучения в области прозрачности матрицы косвенно показано наличие микровключений как металлической компоненты этих полупроводников [10], так и примесей в них [11,12]. В частности, впервые обнаружено сверхтонкое и суперсверхтонкое расщепление сигналов парамагнитных примесей в решетке теллурида свинца после гомогенизации этих кристаллов под действием лазерного излучения в области прозрачности полупроводниковой матрицы [12,13]. Альтернативным методом обнаружения нановключений свинца в матрице PbTe может быть исследование сверхпроводящих свойств таких включений, чему и посвяще-

на эта работа. При таких исследованиях существенную роль играет конечность размеров включений, так как условия проникновения магнитного поля в сверхпроводник зависят от его размеров [14]. Низкотемпературные исследования электрических параметров прессованных образцов $n\text{-PbTe}$ с примесью иода и с несколько большим содержанием избыточного свинца показали скачок увеличения электропроводности при температурах $T < 7\text{ К}$, что было объяснено существованием тонких прослоек свинца на границах кристаллитов [15].

2. Эксперимент

Для обнаружения нановключений свинца и изучения проявления размерных эффектов были исследованы монокристаллы PbTe n -типа проводимости стехиометрического состава. Исследуемые образцы вырезались в плоскости (001) из монокристаллов теллурида свинца, полученных из стехиометрических расплавов методами Бриджмена или Чохральского и подвергнутых термическому отжигу в парах металла. Концентрация свободных носителей при 77 К составляла $N = (3\text{--}5) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами от $2 \times 3 \times 5$ до $2 \times 4 \times 5$ мм (объем $30\text{--}40\text{ мм}^3$). Исследования электрических характеристик образцов теллурида свинца с помощью эффекта Холла показали, что их удельное сопротивление составляло $\rho = (2\text{--}4) \cdot 10^5\text{ Ом} \cdot \text{см}$ при температуре $T = 4.2\text{ К}$, т. е. полупроводниковая матрица ведет себя как диэлектрик.

На этих образцах были проведены структурные измерения на рентгеновском микроанализаторе Superprobe-733 для возможного обнаружения комплексов, содержащих свинец. Исследования проводились путем сканирования пучком электронов с энергией $\sim 2\text{ кэВ}$ по площади $25 \times 75\text{ мкм}$ в четырех точках каждого исследованного образца. Диаметр сканирующего пучка $\sim 0.2\text{ мкм}$, глубина его проникновения в исследуемый материал $\sim 1\text{ мкм}$. В результате проведенных структур-

[¶] E-mail: offtopic@yahoo.com

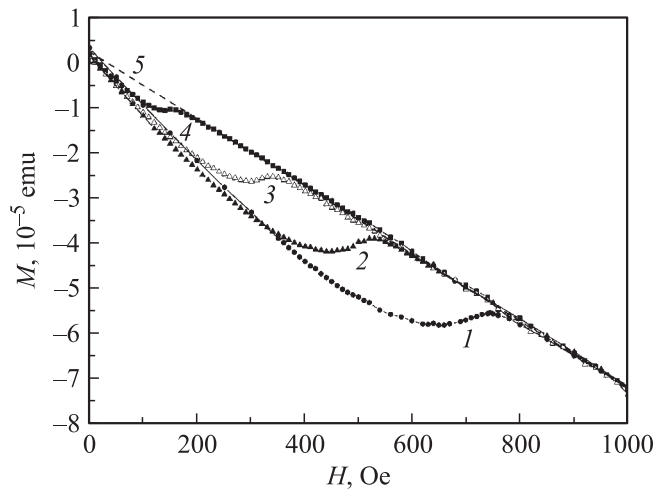


Рис. 1. Магнитопольевые зависимости намагниченности $M(H)$ монокристаллического образца n -РbТе при температурах T , К: 1 — 1.7, 2 — 4.2, 3 — 5.5, 4 — 6.5, 5 — 8.

ных исследований не выявлены кластеры свинца. Этот результат можно объяснить тем, что либо размеры включений меньше диаметра сканирующего пучка, либо концентрация свинца во включениях ниже границы чувствительности микроанализатора (чувствительность прибора $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

На этих же образцах монокристаллов теллурида свинца были выполнены исследования магнитопольевых зависимостей намагниченности с помощью СКВИД-магнетометра. Измерения проводились при температурах ниже температуры перехода свинца в сверхпроводящее состояние $T_c = 7.19 \text{ К}$ в диапазоне температур $T = 1.7\text{--}6.5 \text{ К}$ в магнитных полях напряженностью от 0 до 1 кЭ.

Исследование зависимостей намагниченности от внешнего магнитного поля $M(H)$ при температурах ниже 7.2 К выявило наличие добавки намагниченности (рис. 1). Как видно из рис. 1, зависимость $M(H)$ — нелинейная, что можно объяснить присутствием металлических включений в матрице халькогенида свинца и переходом этих включений в сверхпроводящее состояние.

Чтобы построить зависимость добавки намагниченности, связанной со сверхпроводящими состояниями включений свинца, от внешнего магнитного поля, из линейной зависимости $M(H)$, полученной при $T = 8 \text{ К}$ (штриховая линия на рис. 1), вычиталась экспериментальная зависимость $M(H)$ при $T < T_c$. Полученные таким образом зависимости диамагнитной добавки от внешнего магнитного поля $m(H)$ для различных температур приведены на рис. 2.

Свинец относится к сверхпроводникам 1-го рода, с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 7.19 \text{ К}$ и термодинамическим критическим магнитным полем массивного материала, экстраполированным к абсолютному нулю температуры, $H_c(0) = 803 \text{ Э}$. Зависимость критического поля $H_c(T)$ для свинца можно

рассчитать, воспользовавшись эмпирически установленным параболическим законом [16]:

$$H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_c)^2]. \quad (1)$$

С использованием зависимостей диамагнитной добавки от магнитного поля при разных температурах (рис. 2) была построена экспериментальная зависимость $H_c(T)$ для образцов РbТе и расчетная зависимость $H_c(T)$ для макроскопического образца свинца (рис. 3). Хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений зависимости $H_c(T)$ свидетельствует о том, что явления сверхпроводимости в РbТе обусловлены переходом включений Рb в сверхпроводящее состояние.

Исследование зависимости магнитной добавки от внешнего магнитного поля для образца нелегированного свинца (его объем составлял $2.18 \cdot 10^{-1} \text{ мм}^3$) при $T = 4.2 \text{ К}$ (рис. 2) позволило построить ход $m(H)$, типичный для сверхпроводников 1-го рода. Как видно

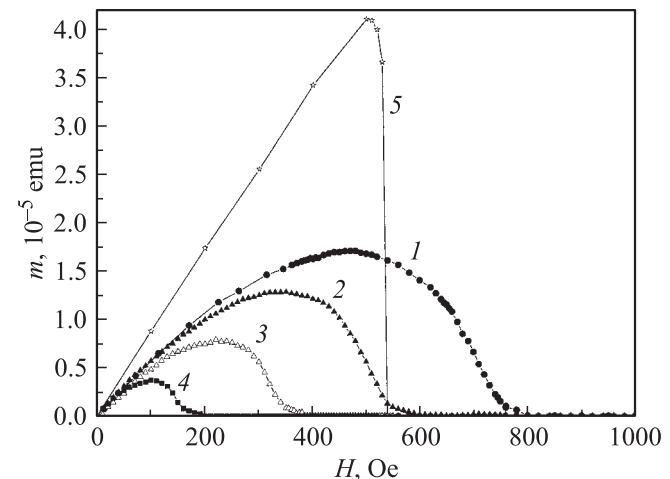


Рис. 2. Зависимость диамагнитной добавки намагниченности m для РbТе от магнитного поля H при температурах T , К: 1 — 1.7, 2 — 4.2, 3 — 5.5, 4 — 6.5. 5 — чистый Рb.

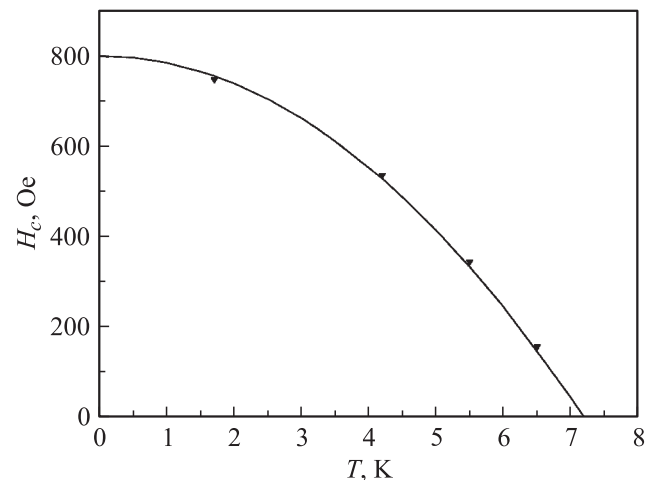


Рис. 3. Зависимость критического поля H_c от температуры: сплошная линия — расчет, точки — эксперимент.

из рис. 2, экспериментальная зависимость $m(H)$ для образцов стехиометрического n -PbTe при $T = 4.2$ К отличается от хода $m(H)$ для нелегированного образца Pb (при тех же условиях проведения эксперимента) — наблюдается плавное уменьшение диамагнитной добавки и „хвост“ сверхпроводящего состояния, существующего при внешних магнитных полях $H > H_c(T)$, превышающих термодинамическое критическое поле ($H_c(4.2 \text{ К}) = 530$ Э).

3. Обсуждение результатов

В предыдущих работах [4,17] факт несовпадения зависимости $m(H)$ для образцов стехиометрического теллурида свинца и образца нелегированного свинца связывался с переходом включений свинца в сверхпроводящее состояние 2-го рода.

Однако более детальный анализ зависимостей $m(H)$ при температурах ниже критической T_c показал, что, если бы включения свинца вели себя как сверхпроводники 2-го рода, должен был бы наблюдаться „хвост“ диамагнитной добавки, связанный с существованием смешанного сверхпроводящего состояния, вплоть до вторых критических полей H_{c2} , которые должны существенно превышать термодинамические критические поля. Однако такого эффекта не наблюдается. Исчезновение магнитной добавки происходит при внешних магнитных полях порядка $H_{c2} = (1.1-1.2) \cdot H_c(T)$, что может соответствовать параметру Гинзбурга–Ландау $\alpha = 0.8-0.9$. Чистый свинец относится к сверхпроводникам 1-го рода с $\alpha = 0.43$, однако даже незначительное введение примеси другого металла приводит к тому, что легированный свинец ведет себя как сверхпроводник 2-го рода. Например, для Pb:Tl (3.42% Tl) наблюдаются зависимости $m(H)$, близкие к полученным нами экспериментальным зависимостям $m(H)$, при этом параметр Гинзбурга–Ландау $\alpha = 1.04$ [18,19]. Исследованные нами образцы стехиометрического теллурида свинца являются нелегированными, и поэтому можно полагать, что включения свинца не содержат примесь другого металла.

В пользу того, что включения свинца ведут себя как сверхпроводники 1-го рода, свидетельствует и типичная для сверхпроводников 1-го рода зависимость критического магнитного поля от температуры (рис. 3).

Причиной, обуславливающей ход полученной экспериментально зависимости $m(H)$ для стехиометрического теллурида свинца, может быть зависимость существования сверхпроводящей фазы от геометрии сверхпроводящих включений и их ориентации по отношению к внешнему магнитному полю.

Переход сверхпроводника произвольной формы в промежуточное состояние происходит при внешнем магнитном поле [20,21]

$$H = H_c(1 - n), \quad (2)$$

где n — размагничивающий фактор, который зависит от формы образца: $n = 0.67$ для сферических объектов,

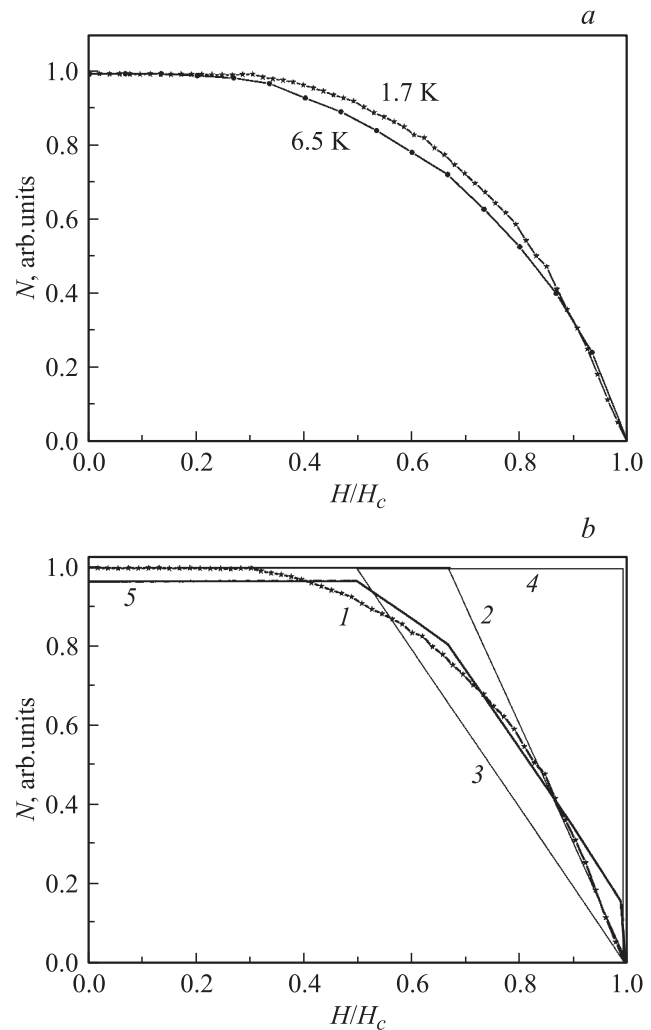


Рис. 4. Зависимости концентрации сверхпроводящей фазы от магнитного поля H . *a*: эксперимент при $T = 1.7$ и 6.5 К. *b*: 1 — эксперимент при $T = 1.7$ К, 2 — расчет для сферических объектов, 3 — расчет для цилиндрических объектов, расположенных перпендикулярно магнитному полю, 4 — расчет для цилиндрических объектов, расположенных вдоль магнитного поля, 5 — результирующая зависимостей 2, 3 и 4.

$n = 0.5$ для цилиндров в перпендикулярном магнитном поле, $n = 0$ для цилиндра в продольном магнитном поле.

Для объяснения полученных экспериментальных результатов была предложена модель, в которой предполагается, что в полупроводниковой матрице присутствуют включения сферической формы и хаотически ориентированные включения цилиндрической (нитевидной) формы.

На рис. 4, *a* представлена зависимость концентрации сверхпроводящей фазы от внешнего магнитного поля $N(H)$ при $T = 1.7$ и 6.5 К. Как видно из этого рисунка, ход зависимостей для $T \rightarrow 0$ К и $T \rightarrow T_c$ незначительно различается. Чтобы рассмотреть влияние геометрической формы включения на его сверхпроводящее состояние, осуществлялась аппроксимация экспериментальной

зависимости концентрации сверхпроводящей фазы от внешнего магнитного поля (H/H_c) для PbTe в диапазоне температур $T < T_c$ с помощью расчетной зависимости для массивного образца свинца сферической формы (рис. 4, *b*, кривая 2). Начиная с $H = 0.67H_c$ такая сфера переходила бы в „промежуточное“ состояние, что проявилось бы в уменьшении диамагнитной добавки. Из рис. 4, *b* видно, что в диапазоне магнитных полей $(0.5–0.7)H_c$ экспериментальные значения $m(H)$ ниже, а при полях, близких к H_c , выше теоретических значений намагниченности для свинца сферической формы. Этот факт можно объяснить присутствием в матрице теллурида свинца одновременно сферических и хаотически расположенных нитевидных включений свинца. Нитевидные (цилиндрические) включения свинца переходят в промежуточное состояние в полях $H = 0.5H_c$ при ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно оси нити. Переход этих включений в промежуточное состояние отразится в уменьшении их вклада в общую намагниченность, начиная с внешних магнитных полей $H = 0.5H_c$ (рис. 4, *b*, кривая 3). В то же время в матрице должны присутствовать нитевидные включения, вытянутые вдоль внешнего магнитного поля, для которых сверхпроводимость разрушается при $H = H_c$ (рис. 4, *b*, кривая 4). Сверхпроводящие состояния в этих включениях дадут добавку в $m(H)$ при полях, близких к H_c , что проявится в увеличении $m(H)$ по сравнению с теоретическими значениями для намагниченности сферического свинца в этой области магнитных полей. Отсутствие изменения хода $m(H)$ от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла теллурида свинца позволяет сделать предположение, что включения свинца могут иметь как сферическую форму, так и хаотически ориентированную нитевидную (цилиндрическую) форму. На рис. 4, *b* представлена расчетная кривая 5, которая является результирующей вкладов включений сферической и нитевидной формы и довольно хорошо описывает экспериментальные результаты.

Существование макроскопических металлических включений различной формы в монокристаллах халькогенидов свинца–олова было показано в работах [5,6] при выращивании кристаллов с избытком свинца. Обнаруженные включения металлической фазы имели хаотически ориентированную нитевидную (цилиндрическую) и сферическую формы, их размеры составляли от нескольких микрометров до 0.1 мм в диаметре.

Поскольку рассматриваемые включения свинца в матрице теллурида свинца являются низкоразмерными объектами, необходимо учитывать глубину проникновения внешнего магнитного поля в сверхпроводник (λ_L). Минимальные размеры включений, которые могут при температуре $T < T_c$ переходить в сверхпроводящее состояние, должны быть не меньше $2\lambda_L$. Чтобы оценить минимально возможные размеры сверхпроводящих включений Pb в матрице PbTe, была сделана оценка глубины проникновения магнитного поля в свинец. Из-

вестно [20,22], что температурная зависимость $\lambda_L(T)$ хорошо описывается эмпирической формулой

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) / [1 - (T/T_c)^4]^{1/2}, \quad (3)$$

где $\lambda_L(0)$ — лондоновская глубина проникновения при $T = 0$ К (для свинца $\lambda_L(0) \approx 390$ Å). Расчет глубины проникновения магнитного поля показал, что в создании сверхпроводимости при $T = 1.7$ К могут принимать участие включения, размеры которых превышают 80 нм, а при $T = 6.5$ К состояние сверхпроводимости может сохраняться во включениях с размерами не менее 135 нм.

Для того чтобы в рассматриваемых включениях реализовалось промежуточное сверхпроводящее состояние, необходимо учесть размеры периода доменной структуры d . При этом $d \propto (\xi_0 L)^{1/2}$ ($\xi_0 \ll d \ll L$), где ξ_0 — длина когерентности ($\xi_0 \approx 78$ нм для свинца), а L — размер образца (включения) в направлении поля. Учет периода доменной структуры приводит к оценке нижней границы размеров включений свинца (радиусов сфер и нитевидных включений), регистрируемых с помощью исследования сверхпроводимости стехиометрического теллурида свинца при $T = 1.7$ К, $L \approx 200$ нм.

4. Заключение

Таким образом, магнитополевые зависимости намагниченности включений свинца при температурах ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние описываются фазовыми переходами, характерными для сверхпроводников 1-го рода.

В исследованных монокристаллах PbTe существует дисперсия формы сверхпроводящих включений Pb. Экспериментальные результаты могут быть описаны моделью промежуточных состояний объектов сферической и цилиндрической (нитевидной) формы.

Показано, что исследование сверхпроводящих свойств стехиометрического теллурида свинца позволяет оценить нижнюю границу размеров микро- и нановключений свинца, находящихся в сверхпроводящем состоянии, которая при $T = 1.7$ К составляет 200 нм.

Список литературы

- [1] A. Rogalski. *Infrared detectors* (Gordon and Breach Science Publishers, The Netherlands, 2000).
- [2] A. Ishida, H. Fujiyasu. *Lead Chalcogenides: Physics and Applications* (Taylor & Francies, N.Y.–London, 2003).
- [3] F.F. Sizov, S.V. Plyatsko. *J. Gryst. Growth*, **92**, 571 (1988).
- [4] F.F. Sizov, S.D. Darchuk, A.G. Golenkov. *Proc. SPIE*, **4355**, 194 (2001).
- [5] J.F. Butler, T.C. Harman. *J. Electrochem. Soc.: Sol. St. Sci.*, **116**, 260 (1969).
- [6] Т.Т. Дедегкаев, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова, Д.А. Ясков. *Письма ЖТФ*, **17**, 1030 (1980).
- [7] F.F. Sizov, S.V. Plyatsko, S.D. Darchuk. *Infr. Phys.*, **27**, 249 (1987).

- [8] S.V. Plyatsko, F.F. Sizov, S.D. Darchuk. Mater. Lett., **6**, 116 (1988).
- [9] N.N. Grigor'ev, T.A. Kudykina S.V., Plyatsko, F.F. Sizov. Infr. Phys., **28**, 307 (1988).
- [10] N.N. Grigor'ev, T.A. Kydykina, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov. Semicond. Sci. Technol., **3**, 951 (1988).
- [11] Yu.S. Gromovoj, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov. Mater. Lett., **8**, 495 (1989).
- [12] Yu.S. Gromovoj, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov, L.A. Korovina. J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 10 391 (1990).
- [13] Yu.S. Gromovoj, S.V. Plyatsko, F.F. Sizov, S.D. Darchuk. J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 6625 (1989).
- [14] T. Matsuda, S. Hasegawa, M. Igarashi, T. Kobayashi, M. Naito, H. Kajiyama, J. Endo, N. Osakabe, A. Tonomura. Phys. Rev. Lett., **62**, 2519 (1989).
- [15] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, С.Н. Лыков. ФТП, **13**, 183 (1979).
- [16] М. Тинкхам. *Введение в сверхпроводимость* (М., Атомиздат, 1980).
- [17] С.Д. Дарчук, Т. Дитл, Л.А. Коровина, С. Колесник, М. Савицкий, Ф.Ф. Сизов. ФТП, **32**, 786 (1998).
- [18] U. Kragelon. Phys. Status Solidi, **42**, 559 (1970).
- [19] U. Kumpf. Phys. Status Solidi B, **44**, 829 (1971).
- [20] F. London. Physica, **3**, 450 (1936).
- [21] R.E. Peierls. Proc. Roy. Soc. A., **155**, 613 (1936).
- [22] А.А. Абрикосов. *Основы теории металлов* (М., Наука, 1987).

Редактор Л.В. Шаронова

Superconductor states of lead nanoinclusions in stoichiometric PbTe

L.A. Darchuk, S.D. Darchuk, F.F. Sizov, A.G. Golenkov

Institute for Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
03028 Kiev, Ukraine

Abstract Phase states of lead nanoinclusions in stoichiometric lead telluride were investigated in a temperature range $T = 1.7\text{--}6.5\text{ K}$, which is lower than the superconductivity transition temperature for lead, with a magnetic field varying from 0 to 1 kOe. It was shown that nanoinclusions of lead are type-I superconductors. Size of the superconductor lead nanoinclusions at 1.7 K is more than 200 nm. Experimental curve $m(T)$ can be explained by a model of existing of the superconductor intermediate state depending on the geometry of inclusions.