

АНОМАЛІЇ В МОНОКРИСТАЛАХ CdTe ЯК МОЖЛИВІ ПРОЯВИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ НАДПРОВІДНОСТІ

В. І. Хіврич

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Виявлені аномалії в температурній і струмовій залежності опору p-CdTe з частково протравленою поверхнею, що має електронну провідність, трактуються як вірогідні прояви високотемпературної надпровідності (ВТН) екситонної природи.

З часу відкриття в 1911 р. Камерлінг-Оннесом явища надпровідності у ртуті при температурі 4,1 К відбувся грандіозний прогрес: на зразках кераміки досягнуто температури надпровідності 102 К [1] (рис. 1).

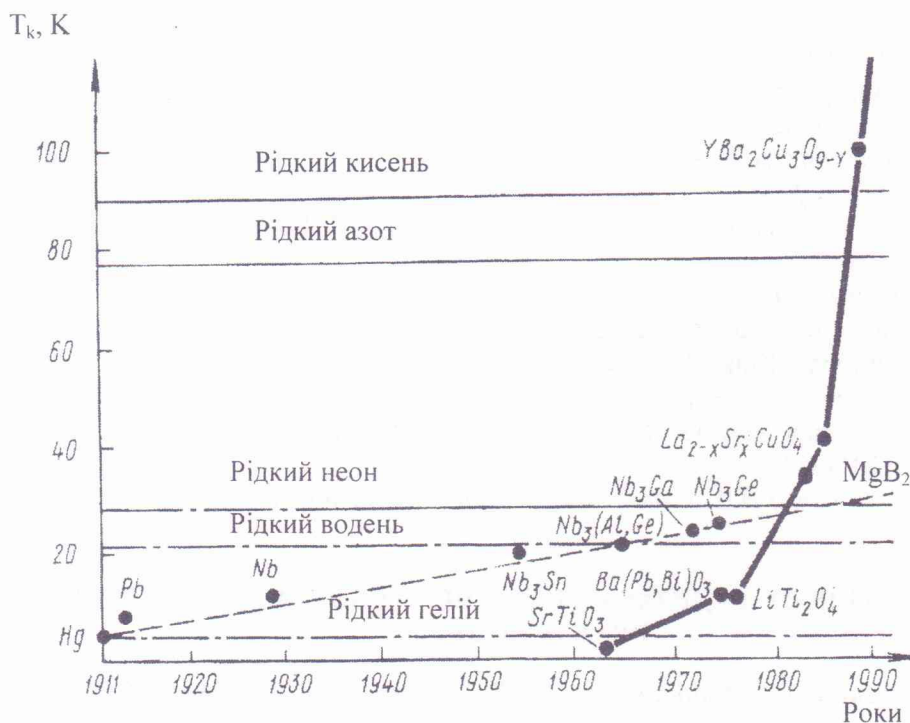


Рис. 1. Хроніка отримання матеріалів з надпровідністю.

На сучасну пору головна мета фізики твердого тіла – створити надпровідники, що забезпечать стабільну надпровідність при кімнатній температурі [2].

Окремою ланкою є дослідження надпровідності в напівпровідниках.

Умови виникнення надпровідності в однорідних напівпровідниках теоретично розглянуто в роботі [3], в якій автори вважають, що найсприятливіші умови для спостереження надпровідності є в полярних напівпровідниках, де можна створити досить велику концентрацію електронів у зоні провідності, причому так, що енергія Фермі буде значно більша за характерну фононну частоту і, з іншого боку, буде якомога більший зв'язок із коливаннями ґратки.

У полярних однорідних напівпровідниках при концентрації носіїв $\leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ перехід неможливий, оскільки завдяки малій густині станів біля поверхні ферміонне притягання електронів менше, ніж їх кулонівське відштовхування. Це теорія.

Експериментально надпровідність спостерігали в InSb нижче 1,89 К при тиску 27 кбар [4], і в цьому ж матеріалі для механічно обробленої поверхні при температурі 77 К виникала металева фаза з температурою переходу в надпровідність при 3,5 К [5].

Спостерігалась надпровідність у SnTe, GeTe [6], GaAs [7], де, завдяки відхиленню від стехіометрії, концентрація носіїв досягала $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Найбільш вивченим надпровідником є SrTiO₃, в якому надпровідність виникає за наявності кисневих дефектів та концентрації носіїв струму $5 \cdot 10^{18} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [8]. Особливості провідності та магнітних властивостей, що інтерпретуються як фазові переходи до надпровідності, спостерігались у PbTe [8]. Опромінення InAs 80-MeV α -частинками виявило особливості магнетоопору, які авторами [9] також трактуються як прояви надпровідності макроскопічних областей, утворених радіацією.

Таким чином, очевидно, що умовою для спостереження надпровідності має бути значне відхилення від стехіометрії або утворення металевої фази (тиском, обробленням поверхні, опроміненням чи, як у нашому випадку [10, 11], “шнуруванням” струму), тобто наявність неоднорідності.

Аномальні явища в напівпровідниках A²B⁶ як вірогідні прояви ВТН. У монокристалах CdS, CdSe, освітлених під електричною напругою при температурах, близьких до кімнатної, спостерігалась генерація імпульсів струму великої амплітуди з частотою $\leq 0,1$ Гц. Амплітуда й форма імпульсу не залежали від температури (у температурних межах фоточутливості) [12].

Один із співавторів роботи [12] Є. Музалевський трактує явище генерації як прояв нестационарної ВТН, індукованої електричним полем [13]. Підтвердженням цієї точки зору може бути відомий факт виштовхування монокристалом CdS при температурі 77 К магнітного поля [1], що властиве для стаціонарної надпровідності, тобто в кристалах CdS явище надпровідності можливе.

Виготовлений з матеріалів CdS, CdSe гетероперехід при вимірюванні опору вздовж границі поділу в інтервалі температур 200 - 250 К показував зміну величини опору на п'ять порядків [14].

Більш інтригуючими виявились аномалії в CdTe [15].

Аномалії в CdTe. Як відомо, механічне оброблення поверхні CdTe (розрізування, шліфування, хімічне протравлювання) є необхідними технологічними операціями у виготовленні зразків для дослідження чи для виготовлення відповідних сенсорів радіоактивних випромінювань.

Дослідження високотемпературної залежності опору зразків CdTe р-типу після механічного різання й деякого стравлювання дефектного шару поверхні (випадково не повного) виявило високу температурну залежність опору R (рис. 2) [15]. Так, в інтервалі 100 - 300 К опір змінюється на п'ять порядків, причому в інтервалі 145 - 200 К R він змінюється на два порядки і цю зміну можна приблизно описати залежністю $R \sim \Delta T^{14}$ (див. рис. 2, крива 1). Для металів, як правило, опір $R \sim T$, і лише для температур, нижчих за температуру Дебая, опір описується формулою $R \sim T^{3+5}$. За умови збільшення струму на порядок крива температурної залежності опору зсувається в бік нижчих температур, але її хід в інтервалі 125 - 175 К практично не змінюється.

Додамо, що до точки “перелому” в температурній залежності опору (див. рис. 2, крива 2) концентрація дірок в об'ємі кристала зменшується на шість порядків і досягає $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3). Подана на цьому рисунку температурна залежність концентрації основних носіїв типова для широкозонних напівпровідників [8] і CdTe зокрема [10], тобто з пониженням температури опір значно зростає.

Виявилась нетривіальною й залежність опору зразка від величини струму при температурах 77 та 168 К (див. рис. 3, криві 1 і 2 відповідно). Якщо припустити, що ми спостерігаємо прояви ВТН, то “полічку” на кривій 2 можна трактувати як наявність областей з надпровідністю, з якими послідовно ввімкнуто звичайні омичні ділянки. Зникнення полічки зі збільшенням струму, як і у випадку кривої 1, можна пов'язати з відомим ефектом руйнування надпровідності струмом – правилом Сільсбі [1].

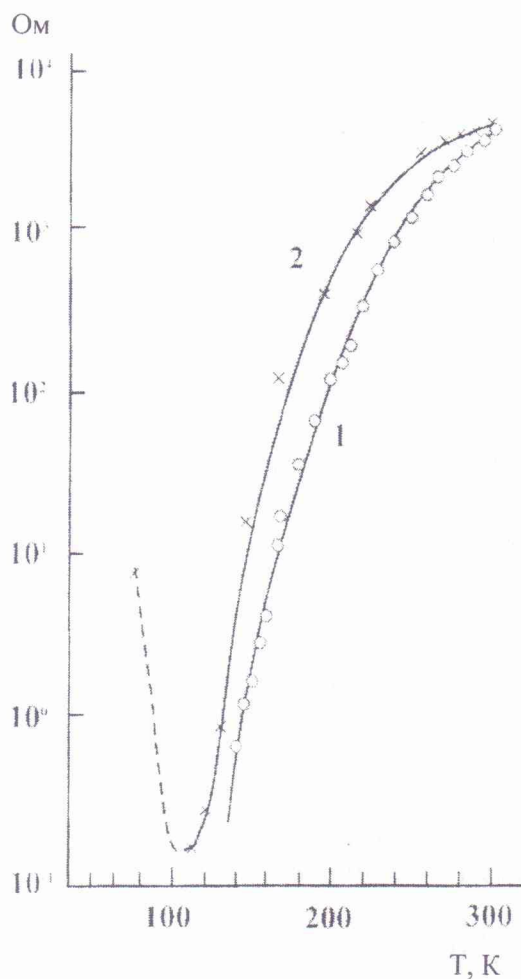


Рис. 2. Температурна залежність опору зразка p-CdTe для різних значень струму: 1 – $3,08 \cdot 10^{-6}$; 2 – $4,7 \cdot 10^{-4}$.

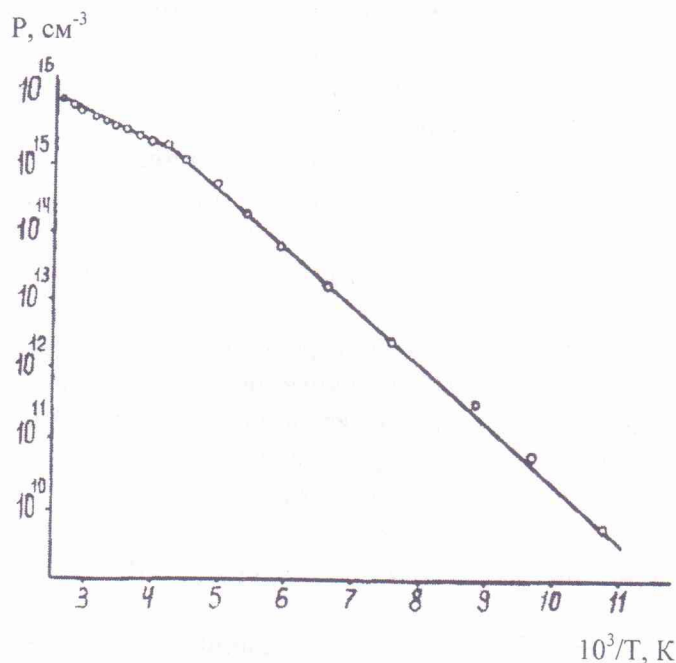


Рис. 3. Типова температурна залежність концентрації дірок у монокристалах p-CdTe.

На думку Сільсбі, яку він висловив ще у 1916 р., надпровідність знищується такою величиною струму в провіднику, яка створює на поверхні напівпровідника магнітне поле, рівне критичному. За таких умов абсолютно однаково, яке поле на нього діє – власне чи те, що прикладено ззовні. Зазначимо, що описані тут аномалії після подальшого травлення поверхні зникають.

Виходячи з цього, постає питання вивчення електрофізичних властивостей механічно пошкодженого шару. З літератури відомо, що контакти із золотом [16] чи міддю [17] на такій поверхні мають випрямляючі властивості. В обох цих роботах автори пов'язують це з утворенням між металом і об'ємом зразка гетероструктури типу n-CdTe-pAu_xTe_y [16].

Проведені нами подальші дослідження спектральних фотоелектричних властивостей на спеціально виготовлених структурах Au/p-CdTe/Au показали, що цей шар електронної провідності й за структурою є сіткою дислокацій [18]. Тобто, якщо ми спостерігаємо прояви надпровідності, то, можливо, її механізм інший, ніж у металах [19].

Стосовно до можливих механізмів ВТН у напівпровідниках поки що не існує чіткої теорії. Лауреат Нобелівської премії Гінзбург [20] вважає, що вона може спостерігатися на поверхні кристала і її можливий механізм – екситонний. Автор роботи [21] пише, що електронно-діркова асиметрія – ключ до надпровідності.

Як бачимо, у нас формально є перше й друге: ефект поверхневий, об'ємна діркова провідність і поверхнева – електронна.

Разом з тим В. Н. Богомолов [22], аналізуючи нові численні експерименти з ВТН – 91К (1999 р.), 120К (1994 р.), 340К (2000 р.), 371К (1995 р.) – підкреслює невизначеність

ситуації: неясно, чи це експериментальні помилки, чи технологічні загадки, оскільки результати мають нестабільний характер. Тут варто зазначити, що в нашому випадку одержані залежності (див. рис. 2 і 4) носять стабільний і відтворювальний характер.

Можна вважати, що для екситонного чи кулонівського механізмів необхідною передумовою є неоднорідність субстанції – наявність у діелектричному середовищі провідних площин, ниток чи дротин, поперечні розміри яких повинні бути порядку довжини екранування чи радіуса дії хімічних зв'язків [13].

Це загальні умови. Тому пошук аномальних явищ переносу заряду в неоднорідних об'єктах на сьогодні актуальний.

Звичайно, виявлені нами аномалії потребують подальших експериментальних досліджень, зокрема вивчення впливу на них магнітного поля – пошук ефекта Мейснера [1] – класичного тесту на надпровідність. Разом з тим ефект Мейснера може бути в нашому випадку відсутнім, оскільки він характерний для об'ємних зразків [1].

На закінчення слід зазначити, що подібні аномалії варто шукати також у Si р-типу з пористою поверхневою фазою, під якою створюється електронна поверхнева провідність з концентрацією електронів, близькою до металів [23].

Автор щиро вдячний Є. О. Музалевському та М. Б. Пінковській за ідейний стимул і практичну допомогу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мнян М. Г. Сверхпроводники в современном мире. - М., 1991. - 158 с.
2. Mourachkine A. Room-temperature Superconductivity. - University of Cambridge, 2004. - 326 p.
3. Гулевич В. Л., Ларкин А. Н., Фирсов Ю. В. О возможности сверхпроводимости в полупроводниках // ФТТ. - 1962. - Т. 4, № 1. - С. 185.
4. Stromberg T. F., Swenson C. A. Superconductivity in InAs // Phys. Rev. - 1964. - Vol. 134, No. 1. - P. A21.
5. Вухлий Г. А., Витовский Н. А., Рывкин С. М. и др. Сверхпроводимость InAs // ФТП. - 1972. - Т. 6, № 1. - С. 400 - 403.
6. Hein R. A., Gibson J. W., Mazelsky R. et al. Superconductivity in GeTe // Phys. Rev. Let. - 1964. - Vol. 12, No. 1. - P. 320.
7. Baranovsky J. M., Lilientol-Weber Z., Jan W. F. et al. Evidence for Superconductivity in Low-Temperature-Grown GaAs // Phys. Rev. Let. - 1991. - Vol. 66, No. 23. - P. 3079 - 3082.
8. Смит Р. Полупроводники. - М.: Мир, 1982. - 558 с.
9. Karpenko A. Ya., Litovchenko P. G., Shevtsova S. I., Sugakov V. I. Nuclear irradiation-induced superconductivity in the binary semiconductor InAs // Fizika Nizkikh Temp. - 2003. - Vol. 29(7), No. 7. - P. 740 - 743.
10. Didkovsky A. P., Khivrych V. I. Electrical properties of CdT // Phys. Stat. Sol. (a). - 1975. - Vol. 32, No. 2. - P. 621.
11. Музалевский Е. А., Дидковский А. П., Хиврич В. И. и др. Некоторые особенности проводимости широкозонных полупроводников // Праці I Всесоюз. конф. з фізики напівпров. (Одеса). - Одеса, 2002. - Т. 1. - С. 228.

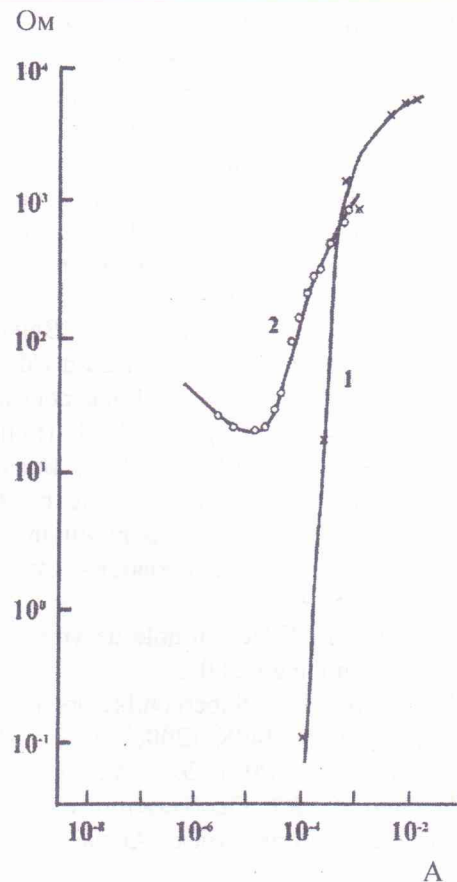


Рис. 4. Залежність опору зразка р-CdTe від струму для різних температур, К: 1 – 77; 2 – 168.

12. Шаховцова С. И., Конозенко И. Д., Музалевский Е. А. Исследование генерации электрических токовых импульсов в монокристаллах Cds и CdSe // ФТТ. - 1965. - Т. 7, № 1. - С. 278.
13. Музалевський Є. О. Приватне повідомлення.
14. Павленко А. А., Музалевский Е. А. Аномальная температурная зависимость проводимости в n-p CdS-CdSe гетеропереходах // ФТТ. - 1970. - Т. 12, № 6. - С. 1868 - 1869.
15. Хиврич В. І., Дідковський О. П. Про ознаки високотемпературної надпровідності в монокристалах CdTe р-типу // УФЖ. - 2003. - Т. 48(3), № 1. - С. 290.
16. Touskova J., Kuzel R. The rectifying contacts on CdTe of n-type // Phys. Stat. Sol. (a). - 1973. - Vol. 15, No. 1. - P. 257 - 266.
17. Ильчук Г. Ф., Украинец Н. А. Влияние способа обработки поверхности монокристаллического CdTe на свойства контакта Cu-p-CdTe // Поверхность. - 1997. - Т. 10. - С. 96 - 98.
18. Сукач А. В., Хиврич В. І. Електрофізичні властивості структур Au/p-CdTe/Au з частково стравленим порушенням шаром // УФЖ. (прийнято до друку).
19. Karpenko A. Ya., Khivrych V. I., Muzalevsky E. O. et al. Coulomb pairing in the hybrid ground state of conducting medium as possible mechanism of stationary coulomb superconductivity // Актуальні проблеми фізики напівпровідників. - Дрогобич, 2003. - С. 237.
20. Гинзбург В. А. Сверхпроводимость: позавчера, вчера, сегодня, завтра // УФН. - 2000. - Т. 170(3), № 6. - С. 619 - 630.
21. Hirsch J. E. Ellectron-hole assymetry is the key to the superconductivity // Proceedings of Internat. Conf., San Diego, 2003.
22. Bohomolov V.N. Superconductors with Superconductivity Transition Temperatures $T_c = 91\text{K}$ (1999), 120K (1994), 340K (2000) and 371K (1995): Experimental Errors or a Technological Puzzle? - ArXiv:cond-mat/0311265. - Vol. 2.
23. Голіней Р. Ю. Особливості енергетичного спектра низькорозмірних кремнієвих структур з розвиненою поверхнею: Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук / ІФНП НАН України. - Київ, 2003. - 16 с.

АНОМАЛИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ CdTe КАК ВОЗМОЖНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

В. И. Хиврич

Обнаруженные аномалии в температурной и токовой зависимости сопротивления в p-CdTe с частично протравленной поверхностью, которая имеет электронную проводимость, интерпретируются как возможное проявление высокотемпературной сверхпроводимости экситонной природы.

ANOMALIES IN CdTe MONOCRYSTALS AS THE POSSIBLE MANIFESTATION OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY

V. I. Khivrych

Anomalies, which occur in temperature and current dependencies of resistivity in p-CdTe with partly etched surface possessing electron conductivity is considered as possible high temperature superconductivity of exciton origin.

Надійшла до редакції 24.02.04,
після доопрацювання – 21.05.04.