

© 1993

## СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ $Pb_zSn_{1-z}Te$ , ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ

*Е. А. Бакулин, В. А. Данилов, Р. В. Парфеньев, Н. В. Светлов,  
Д. В. Шамшур, М. А. Шахов*

Методом Оже-спектроскопии изучено распределение компонентов по глубине пленок, полученных на слюде термическим распылением шихты бинарного соединения и твердого раствора, легированных индием:  $Sn_{1-x}In_xTe$  и  $(Pb_zSn_{1-z})_{1-x}In_xTe$ . Обнаружено обогащение In и Te приповерхностного слоя пленки при одновременном уменьшении Sn (и Pb). Сверхпроводящие параметры пленок оказались близки к оптимальным для объемных образцов из-за переменного по глубине пленки соотношения между концентрациями In, Pb и Te, определяющими СП свойства материала.

Обнаружение сверхпроводящих (СП) свойств твердых растворов  $Sn_{1-z}Pb_zTe$ , легированных индием (до 20 ат. %), с критической температурой сверхпроводящего перехода  $T_c$  вблизи 4.2 К [1] поставило задачу создания пленок на различных подложках со СП характеристиками, близкими к оптимальным параметрам объемных образцов. Для напыления пленок была выбрана шихта двух серий: 1) с постоянным содержанием индия (5 ат. %) и переменным составом  $z$ , когда наблюдается зависимость  $T_c(z)$  с максимумом; 2) с постоянным содержанием свинца ( $z=0$  и  $z=0.4$ ) и разным содержанием индия до 20 ат. %, что позволило получить объемный материал с максимально высокой  $T_c=4.2$  К. Поскольку СП свойства исследованных материалов определяются плотностью примесных состояний индия, расположенных на фоне разрешенных состояний валентной зоны, и степенью их заполнения, представляло интерес сопоставить сверхпроводящие и нормальные электрические свойства пленок с данными о распределении In в слоях разного состава.

### 1. Образцы, методика и результаты измерения

Поликристаллические пленки  $Pb_zSn_{1-z}Te(In)$  были получены методом термического напыления в вакууме на свежие сколы слюды мусковит  $KAl_2(AlSi_3O_8)(OH)_2$  при температуре подложки  $T_{подл}=150$  °С. Шихта заданного состава помещалась в лодочку испарителя из графита. Для оптимизации параметров пленки после напыления отжигались в атмосфере аргона при температурах от 150 до 400 °С. Толщина пленок варьировалась в пределах 0.8—1.2 мкм. Пленки имели блочно-кристаллическую структуру с ориентацией оси [111] кристаллитов перпендикулярно подложке. С повышением температуры конденсации пленки обедняются теллуром и появляется азимутальная ориентация оси [111] кристаллитов [2].

Электрические и сверхпроводящие параметры отожженных и неотожженных пленок указаны в таблице. Измерения проводились на постоянном токе четырехзондовым методом при  $T=300$  К и в интервале температур 4.2—0.4 К в магнитном поле до 1.4 Т, перпендикулярном поверхности пленки. Как видно из рис. 1, максимальные значения для критической температуры СП перехода в пленках

Состав	$T_{\text{отж}}$ , °C	$d$ , мкм	$\rho_N$ , МОМ · см	$T_c$ , К	$\delta H_{c2}/\delta T$ , кЭ/К
SnTe(In)	Не отжиг.	0.8	0.28	3.05	9.2
SnTe(In)	150	0.8	0.51	3.25	10.8
SnTe(In)	200	0.8	0.25	3.2	10.7
SnTe(In)	250	0.8	0.17	< 0.4	—
$\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}(\text{In})$	Не отжиг.	0.8	2.5	2.8	22.2
$\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}(\text{In})$	150	0.8	1.66	2.55	29.4
$\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}(\text{In})$	200	0.8	1.5	2.6	—
$\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}(\text{In})$	250	0.8	1.0	< 0.4	—

Примечание.  $d$  — толщина пленки,  $T_c$  и  $\delta H_{c2}/\delta T$  (при  $T \rightarrow T_c$ ) определены из условия  $\rho = 0.5\rho_N$  ( $\rho_N$  — сопротивление пленки в нормальном состоянии).

$\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}(\text{In})$  с малым содержанием In ( $x = 0.05$  в шихте) лежат между двумя кривыми  $T_c(z)$  для объемных образцов с содержанием In  $x = 0.05$  и  $x = 0.16$ . По разрушению СП в магнитном поле на уровне  $0.5\rho_N$  при разных  $T$  определялись значения производной второго критического магнитного поля  $dH_{c2}/dT|_{T \rightarrow T_c}$ , которые в пленках с разным содержанием свинца были на уровне значений для объемных образцов или превышали их (рис. 2). Таким образом, СП свойства исследуемого материала, как объемного, так и пленочного, зависят сложным образом от содержания In и Pb в твердых растворах.

Анализ состава пленок  $\text{SnTe}(\text{In})$  и твердого раствора  $\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Te}(\text{In})$  по толщине был выполнен методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на приборе LH-100 с энергией первичного электронного пучка  $E_p = 2-3$  кэВ с разрешением по энергии  $E/E_p = 10^{-3} \div 10^{-4}$ , ток первичных электронов  $10-30$  мкА. Анализировались электроны, отраженные от поверхности пленки (или образца шихты) по нормали, в интервале энергий  $50-700$  эВ. Дифференциальные спектры ОЭС (рис. 3-6) были получены в режиме непрерывного травления ионами  $\text{Ag}^+$  с различными скоростями травления:  $5, 20, 40$  Å/мин. Максимальная скорость ионного травления была определена по времени полного распыления материала пленки, т. е. до появления Оже-пиков элементов подложки (O, Si, Al, K) (см., например, распределение кислорода в пленках вблизи подложки на рис. 5).

Анализ состава проводился по измерениям относительных интенсивностей  $I_j$  пиков следующих Оже переходов: Pb — 90—92 эВ, Sn — 430 эВ, In — 404 эВ, Te — 483 эВ, O — 503 эВ, C — 272 эВ. Погрешность анализа элементного состава, рассчитанного по формуле

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j I_j/S_j}$$

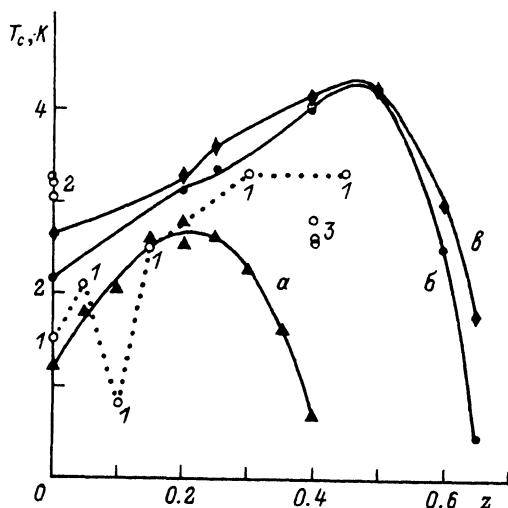
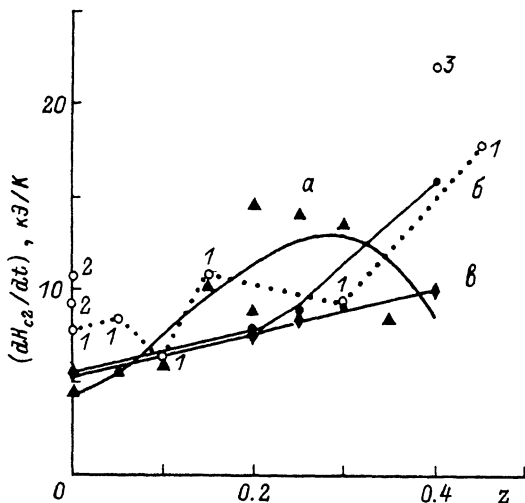


Рис. 1. Критические температуры СП перехода в объемных образцах твердого раствора  $(\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-x})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с фиксированным содержанием In ( $x$ ) и полученных из шихт разного состава.

1 — оптимальные значения  $T_c$  в пленках, полученных из шихты с  $x = 0.05$  и разными  $z$ ; 2 —  $T_c$  в пленках  $\text{SnTe}(\text{In})$  с  $x = 0.16$  в шихте; 3 —  $T_c$  в пленках, полученных из шихты  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$ .  $x = 0.05$  (а),  $0.16$  (б),  $0.2$  (в).

Рис. 2. Производная от второго критического магнитного поля вблизи  $T_c$ ,  $(dH_{c2}/dT)|_{T \rightarrow T_c}$  в объемных и пленочных сверхпроводящих образцах  $Pb_2Sn_{1-z}Te(In)$ . Обозначения те же, что и на рис. 1.



с помощью коэффициентов элементной чувствительности  $S_j$ , нормированных по Оже-переходу серебра (351 эВ), составляла около 5%, в том числе и в случае стыковки временных стадий травления одной и той же пленки. Как видно из рис. 3 и 5, а, б, длительное травление пучком ионов  $Ag^+$  с энергией 2 кэВ не изменяет существенно соотношение интенсивностей Оже-переходов в глубине пленки.

## 2. Анализ состава пленок методом Оже-спектроскопии

Анализ распределения компонентов в серии пленок разного состава позволил установить некоторые общие закономерности в их структуре. Количественный сравнительный послойный анализ был выполнен как для пленок, так и для шихты, использованной для распыления. Данные для шихты после 10 мин травления  $Ag^+$  указаны в правой части кривых на рис. 3—6.

1) Нетравленная поверхность пленки обогащена кислородом и загрязнена углеродом (сравнимой с O концентрацией), что сказывается на относительной интенсивности Оже-пиков других компонентов на поверхности. Поэтому только после травления ионами  $Ag^+$  в течение 1—5 мин (т. е. после снятия слоя

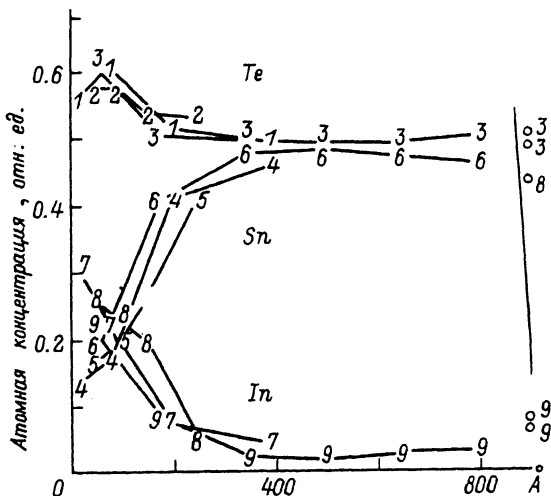


Рис. 3. Оже-профили распределения компонентов по толщине пленки  $SnTe(In)$ .

1—3 — Te, 4—6 — Sn, 7—9 — In. 1, 6, 9, — пленка после отжига при  $T = 200^\circ C$  в течении 40 мин, остальные — пленки без отжига. Справа у кривых указаны значения процентного содержания In, Sn, Te в шихте  $In_{0.16}Sn_{0.84}Te$ , определенные из Оже-спектров после 10 мин травления образца шихты ионами  $Ag^+$ .



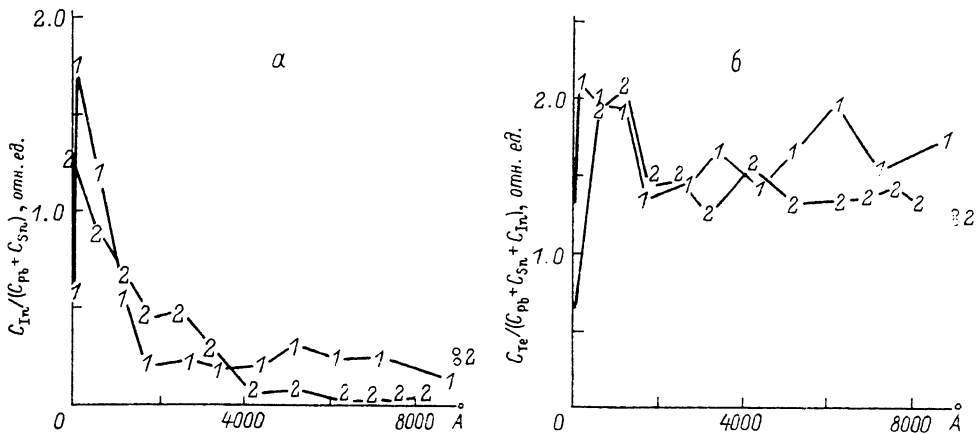


Рис. 6. Относительное распределение индия  $C_{In} / (C_{Sn} + C_{Pb})$  (а) и теллура  $C_{Te} / (C_{Sb} + C_{Sn} + C_{In})$  (б) по толщине пленок  $Pb_2Sn_{1-x}Te(In)$ , полученных из того же состава шихты, что и на рис. 5.

Справа указано относительное содержание компонентов в шихте. 1 — отожженная пленка,  $T_{отж} = 200^\circ C$ , 40 мин; 2 — пленка без отжига.

3) Концентрация Sn (и Pb) в слоях  $Pb_2Sn_{1-x}Te(In)$  при приближении к поверхности пленки падает на десятки ат. % по сравнению с концентрацией в объеме пленки, где она слабо меняется и близка к концентрации атомов Sn (Pb) в шихте. Концентрация индия в объеме обычно меньше, чем в шихте, как в пленках  $SnTe(In)$  (рис. 3), так и в  $Pb_2Sn_{1-x}Te(In)$  (рис. 5, а, б). Отжиг пленок приводит к дополнительной сегрегации In на поверхности по сравнению со Sn (или Sn + Pb) (рис. 4, а; 6, а) и к более равномерному распределению его в объеме (рис. 5, б; 6, а).

4) В профилях Te во всех пленках обращает на себя внимание обогащение Te приповерхностного слоя наряду с обеднением его Sn (рис. 3; 4, б; 5; 6, б), что указывает на уменьшение процентного содержания соединения  $SnTe$  или  $PbSnTe$  в этой области и на появление других соединений, например  $In_2Te_3$ . В результате в приповерхностном слое  $SnTe \diamond In$ , где концентрация In больше Sn, отношение  $C_{Te} / (C_{Sn} + C_{In})$  стремится к 1.5 (рис. 4, б), а в твердых растворах  $C_{Te} / (C_{Pb} + C_{Sn} + C_{In})$  достигает 2 (рис. 6, б). С отжигом эта область несколько смещается к поверхности. Отметим, что повышение  $T_{отж}$  может привести, как указано в работе [3], к образованию еще одного соединения —  $In_2Te$  в результате взаимодействия In со  $SnTe$ .

5) Вблизи самой поверхности пленки ( $\leq 100 \text{ \AA}$ ) и на ней наблюдаются уменьшение содержания Te и резкое возрастание O из-за образования оксидов на поверхности, например  $SnO_2$ ,  $TeO_2$  (рис. 5, а, б). Отжиг пленки в аргоне приводит к сужению обогащенной кислородом области вблизи поверхности (рис. 5, б). Из образующихся на поверхности оксидов наиболее стабильным является  $SnO_2$ . Анализ тонкой структуры Оже-пика Sn, соответствующего поверхности пленки, указывает на наличие вклада от Sn в окисленном состоянии. Известно, что Оже-пики Sn в спектрах для  $SnO_2$  и  $SnTe$  сдвинуты по энергии. Поэтому в присутствии  $SnO_2$  усреднение пиков в суммарной амплитуде Оже-пика Sn приводит к заниженному вкладу от Sn. Такое перекрытие сигналов окисленного и неокисленного Sn наиболее заметно на поверхности пленки. На наличие оксидов  $SnO_2$  и  $TeO_2$  на поверхности пленок  $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$  также указывают рентгеновские фотоэлектронные спектры, приведенные в работе [4].

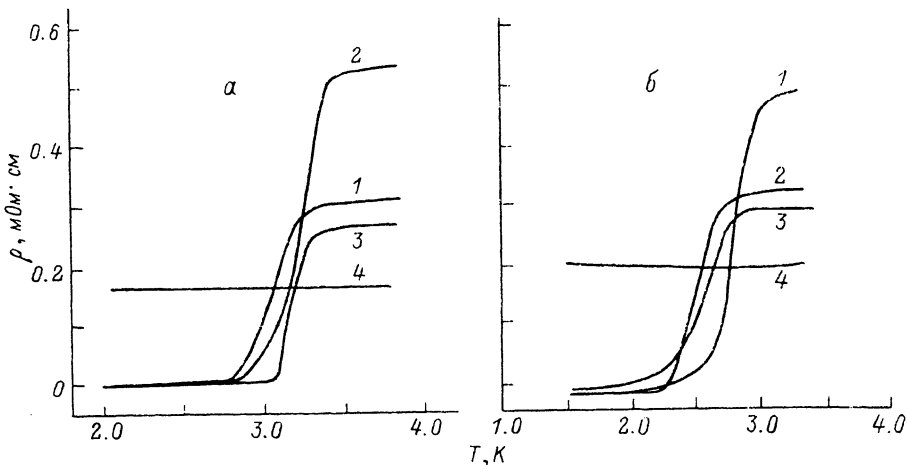


Рис. 7. Температурные зависимости сопротивления пленок  $\text{SnTe(In)}$  (а) и  $\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-z}\text{Te(In)}$  (б), иллюстрирующие влияние отжига до  $T_{\text{отж}} = 250^\circ\text{C}$  на температуру СП перехода при  $0.5\rho_N$  и на величину  $\rho_N$  в нормальном состоянии.

1 — без отжига, 2 —  $T_{\text{отж}} = 150$ , 3 — 200, 4 — 250  $^\circ\text{C}$ .

### 3. Сверхпроводящий переход в пленках $\text{SnTe(In)}$ и $\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-z}\text{Te(In)}$

Как видно из предыдущего раздела, перераспределение  $\text{In}$  и  $\text{Sn(Pb)}$  и избыток  $\text{Te}$  в приповерхностной области пленок приводят к сложной системе соединений и оксидов, мало чем напоминающей состав пленки в глубине ( $>500\text{--}10^3 \text{ \AA}$ ). Тем не менее измерение электрических параметров пленок и характеристик СП перехода пленок, не подвергавшихся высокотемпературному отжигу (см. таблицу и рис. 1, 2, 7), позволяет сделать следующие заключения.

1) Исследования СП перехода в тонких слоях  $\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-z}\text{Te(In)}$ ,  $z = 0 \div 0.4$  на слюде подтверждают необычно высокую для полупроводников критическую температуру  $T_c$  и критическое магнитное поле  $H_{c2}$  в пленках (рис. 1, 2), как и в объемном материале, хотя ширина СП перехода больше, чем в объемных образцах (из-за переменного состава по глубине пленки). Отметим, что пленки на стекле имеют значительно более низкие значения СП параметров ( $T_c = 0.44 \text{ K}$  в  $\text{SnTe}$  (5 ат. %  $\text{In}$ )).

2) Оптимальная критическая температура  $T_c$  в пленках  $\text{SnTe(In)}$  выше, чем в объемных образцах шихты, из которой напылялась пленка. Это относится и к пленкам  $\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-z}\text{Te(In)}$ , напыленным из шихты с малым содержанием  $\text{In}$  (5 ат. %), сравнительные данные для которых приведены на рис. 1. Этот результат объясняется превышением концентрации индия в приповерхностном слое по сравнению с его содержанием в шихте (рис. 4, а; б, а), поэтому может образоваться слой с оптимальными СП параметрами, определяемыми соотношением между концентрациями  $\text{In}$  и  $\text{Pb}$ .

3) При большом содержании свинца ( $z \approx 0.4$ )  $T_c$  в пленках была как близкой к оптимальной  $T_c \approx 4 \text{ K}$ , так и ниже на несколько градусов за счет изменения  $z$  в приповерхностном слое, к величине которого  $T_c$  чувствительна: в объемных образцах при  $z > 0.6$  СП не наблюдается при  $T > 0.4 \text{ K}$  (рис. 1). Поэтому появление в пленке областей с  $z \geq 0.6$  может привести к СП падению сопротивления до некоторого конечного значения, определяемого относительными размерами таких областей и их перекрытием. Отжиг до  $200^\circ\text{C}$  приводит к более равномерному

распределению компонентов и к устранению подставки в электросопротивлении в ряде случаев.

4) Высокотемпературный отжиг пленок при  $T_{\text{отж}} \geq 250^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению СП перехода, что объясняется, вероятно, химическим взаимодействием индия с компонентами соединений твердого раствора SnTe и PbTe с образованием соединения  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , а при более высоких температурах —  $\text{In}_2\text{Te}$ .

5) Отжиг при  $T_{\text{отж}} \leq 200^\circ\text{C}$  существенно не меняет температуру СП перехода. Происходит лишь некоторая активизация диффузионных процессов, приводящих к выравниванию относительного содержания In в глубине пленки и его дополнительной сегрегации в узком слое вблизи поверхности (рис. 4, а; 6, а). Однако небольшие смещения  $T_c$  на величину порядка ширины СП перехода существенно различны для пленок бинарного соединения и твердого раствора (рис. 7), что может быть связано с более сложным составом приповерхностного слоя и степенью его однородности в плоскости пленки твердого раствора  $\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-z}\text{Te}(\text{In})$ . Следует отметить, что в пленках с отсечением последней стадии напыления, где отсутствует подъем концентрации In вблизи поверхности, СП не наблюдалась при  $T > 0.4\text{ K}$  даже при 16 ат. % содержания In в шихте ( $\text{Sn}_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ ).

Таким образом, обогащение In приповерхностного слоя играет определяющую роль в СП свойствах пленок  $\text{Pb}_2\text{Sn}_{1-z}\text{Te}(\text{In})$ , полученных методом термического напыления.

Наличие тонкого слоя в пленке с высокими СП параметрами позволяет использовать такие слои в болометрических целях с рабочей температурой элемента, близкой к температуре кипения жидкого гелия. Полученные результаты важны также для понимания роли легирования индием при создании структур с пониженной размерностью, обладающих СП свойствами.

#### Список литературы

- [1] Bushmarina G. S., Drabkin I. A., Mashovets D. V., Parfeniev R. V., Shamshur D. V., Shakhov M. A. // *Physica B*. 1991. V. 169. P. 687—688.
- [2] Бойков Ю. А., Кутасов В. А. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 5. С. 1604—1606.
- [3] Гришина Т. А., Драбкин И. А., Костиков Ю. П., Матвеев А. В., Протасова Н. Г., Саксеев Д. А. // *Изв. АН СССР. Сер. материалы*. 1982. Т. 18. № 10. С. 1709—1713; 1987. Т. 23. № 11. С. 1839—1842.
- [4] Заридзе Д. Ш., Гейман К. И., Драбкин И. А., Костиков Ю. П., Маркова Р. В., Матвеев А. В., Олеск А. О. // *Изв. АН СССР. Сер. неорг. материалы*. 1981. Т. 17. № 11. С. 2011—2015.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
3 сентября 1992 г.