Поперечный эффект Нернста—Эттингсгаузена, разонансное рассеяние и сверхпроводимость в SnTe: In

© С.А. Немов, В.И. Прошин, Г.Л. Тарантасов, Р.В. Парфеньев*, Д.В. Шамшур*, А.В. Черняев*

Санкт-Петебургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия * Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nemov s@mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2008 г. В окончательной редакции 28 июля 2008 г.)

В образцах SnTe: In с различным содержанием индия (1-16 at.%) исследованы температурные зависимости коэффициента поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена в диапазоне 100-300 K и удельное сопротивление при температурах 1.2-4.2 K в магнитных полях до 10 kOe. Полученные данные свидетельствуют о наличии резонансного рассеяния дырок в полосу квазилокальных примесных состояний In в образцах Sn_{1-x}In_xTe с содержанием In $x \ge 0.05$ и перехода в сверхпроводящее состояние с критической температурой $T_c \sim 1.5-2.2$ K. В образцах SnTe: In со степенью заполнения примесных состояний электронами, близкой к 1/2, и уровнем Ферми ε_F , находящимся вблизи минимума энергетической зависимости времени релаксации $\tau(\varepsilon)$, наблюдается новый тип неоднородностей — неоднородности параметра рассеяния. $r = \partial \ln \tau / \partial \ln \varepsilon \Big|_{cr}$ вследствие флуктуаций степени заполнения электронами квазилокальных состояний.

PACS: 72.20.Pa, 74.25.Fy

1. Введение

Перспективным направлением в исследовании свойства узкозонных полупроводников, таких как $A^{IV}B^{VI}$, является изучение систем с примесными квазилокальными (резонансными) состояниями. Резонансные состояния сильно модифицируют свойства кристаллов, а в ряде случаев приводят к появлению новых эффектов, в частности к возникновению сверхпроводимости [1,2]. Таким образом, легирование кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ примесями, создающими квазилокальные уровни, расширяет возможности практического использования указанных материалов. В связи с этим исследования подобных систем интересны как с точки зрения фундаментальной физики, так и с прикладной. К числу таких перспективных систем относится теллурид олова с примесью индия.

В SnTe примесь In создает квазилокальные примесные состояния глубоко в валентной зоне. По оценкам [1] энергия примесных состояний In $\varepsilon_{In} \sim 0.3 \text{ eV}$ в шкале энергий дырок. В образцах с уровнем Ферми $\varepsilon_{F} \sim \varepsilon_{In}$ наблюдается значительное снижение холловской подвижности $u_{\rm H}$ [3], которое объясняется резонансным рассеянием дырок в полосу квазилокальных примесных состояний In [3,4].

Следует отметить, что зонная структура и механизмы рассеяния дырок в SnTe изучены недостаточно. Это обстоятельство связано с тем, что кристаллы SnTe растут со значительным отклонением состава от стехиометрии, т.е. с высокими концентрациями собственных дефектов. Точечные дефекты в $A^{IV}B^{VI}$ электрически активны, что приводит к высоким концентрациям носителей тока. Образцы SnTe растут с отклонением в сторону избытка Te, который проявляет акцепторное действие. Типичные концентрации дырок в SnTe составляют $p \simeq 10^{20} - 10^{21} \, {\rm cm}^{-3}$. Поэтому вывод [3] о резонансном рассеянии дырок в SnTe: In нуждается в дополнительном экспериментальном подтверждении. В настоящей работе выполненные ранее исследования явлений переноса дополнены изучением поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена (далее ПЭНЭ), чрезвычайно чувствительного к механизму рассеяния носителей тока.

2. Коэффициент Нернста—Эттингсгаузена

Поперечный эффект Нернста—Эттингсгаузена характеризуется коэффициентом *Q*, который в случае вырожденной статистики имеет вид

$$\frac{Q}{k/e} = \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\varepsilon_{\rm F}} \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \bigg|_{\varepsilon_{\rm F}} |R\sigma|, \qquad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; e — модуль заряда электрона; T — температура; ε — энергия носителей заряда; $\varepsilon_{\rm F}$ — уровень Ферми; τ — время релаксации; $|R\sigma| = u_{\rm H}$ — холловская подвижность; R — коэффициент Холла; σ — удельная электропроводность; $\frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon}|_{\varepsilon_{\rm F}} = r$ — параметр рассеяния. Запись коэффициента ПЭНЭ в форме $\frac{Q}{k/e}$ обусловлена тем, что обычно экспериментальные данные представляются именно в таком виде. Кроме того, $\frac{Q}{k/e}$ имеет размерность подвижности, поэтому модуль $\left|\frac{Q}{k/e}\right| = u_{N-E}$ носит название нернстовской подвижности.

Эффект Нернста-Эттингсгаузена в металлах чрезвычайно мал и поэтому практически не исследуется. Однако в образцах SnTe с примесью In концентрация дырок (и величина энергии Ферми) примерно на порядок меньше, чем в металлах, и в связи с этим появляется экспериментальная возможность измерения этого эффекта.

3. Эксперимент

Эксперимент проводился на двух сериях образцов. В первой серии образцов SnTe варьировалось содержание In с целью обнаружения диапазона составов, в которых наблюдаются особенности, связанные с резонансным рассеянием. На рис. 1 представлены температурные зависимости нернстовской подвижности для исследованных образцов.

Из рис. 1 видно, что образцы с содержанием индия 1 и 2.5 аt.% характеризуются относительно высоким значением нернстовской подвижности ($u_{N-E} \sim 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) и сильной температурной зависимостью. В то же время образцы с более высоким содержанием In (5 и 16 at.%) имеют нернстовскую подвижность u_{N-E} на порядок меньше, которая практически не зависит от температуры. Указанные особенности экспериментальных данных в соответствии с [4] позволяют сделать вывод об отсутствии резонансного рассеяния в образцах SnTe с малым содержанием In и о наличии резонансного рассеяния в образцах с содержанием In 5 и 16 at.%.

Рассмотрим более подробно данные для образцов с высоким содержанием индия. Коэффициент ПЭНЭ в этих образцах чрезвычайно мал и колеблется вблизи нуля при изменении температуры от 100 до 300 К; более того, в образце с 5 at.% Іп наблюдается многократная смена знака *Q*. Подобное поведение кинетических коффициентов характерно для неоднородных полупроводников. Согласно Херрингу [5], флуктуации кинетических коэффициентов происходят в основном из-за неоднородности концентрации носителей тока. Од-



Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена в $Sn_{1-x}In_x$ Те. Числа около кривых соответстуют содержанию In (*x*) в образцах в at.%.



Рис. 2. Качественный вид энергетической зависимости времени релаксации $\tau(\varepsilon)$ вблизи полосы резонансных состояний In в SnTe. Штриховая линия соответствует зависимости $\tau(\varepsilon)$ без резонансного рассеяния. ε_{In} соответствует положению пика примесных состояний.



Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена в образцах $Sn_{0.88}In_{0.12}Te_{1+y}$. Числа около кривых соответствуют содержанию избытка Te(y) в образцах в at.%.

нако в SnTe: In с высоким содержанием In (в частности, в образцах с 5 и 16 at.% In) уровень Ферми фиксирован в пределах примесной полосы резонансных состояний In с большой плотностью состояний $g_{\text{In}}(\varepsilon) \sim N_{\text{In}}$. Поэтому флуктуации состава образцов SnTe: In не приводят к значительным неоднородностям концентрации дырок. Однако флуктуации состава образцов будут приводить к значительному изменению степени заполнения примесных состояний электронами. Энергетическая зависимость времени релаксации $\tau(\varepsilon)$ в условиях сильного резонансного рассеяния имеет вид падающей с ростом энергии кривой с минимумом в области энергий примесных состояний, в которой наблюдается резонансное рассеяние. Схематически зависимость $\tau(\varepsilon)$ изображена на рис. 2, из которого видно, что роль флуктуаций степени заполнения примесных состояний In и параметра рассеяния r особенно ярко должна проявляться

Состав		Критическая температура перехода	Второе критическое магнитное поле,	$\partial H_{c_2}/\partial T _{T\to T_c},$
X	Y	в сверхпроводящее состояние <i>T_c</i> , К	экстраполированное к 0 К $H_{c_2}(0)$, kOe	kOe/K
0.010	0	_	_	-
0.025	0	—		—
0.050	0	1.88	9.32	-9.6
0.160	0	2.03	10.23	-10.5
0.120	0.015	2.01	8.40	-6.8
0.120	0.030	2.05	10.60	-7.5
0.120	0.040	1.71	9.56	-8.0
0.120	0.050	_	—	—

Параметры сверхпроводящего перехода образцов Sn_{1-x}In_xTe_{1+y}

в образцах со степенью заполнения, близкой к 1/2. В таких образцах флуктуации состава должны приводить к смещению уровня Ферми $\varepsilon_{\rm F}$ относительно $\varepsilon_{\rm In}$ влево или вправо по шкале энергий, при этом изменяется знак производной $\partial \tau / \partial \varepsilon$, r и Q. Подобное поведение демонстрируют образцы SnTe: In с высоким содержанием индия (рис. 1), причем образец SnTe, легированный 5 at.% In, по-видимому, попадает в минимум зависимости $\tau(\varepsilon)$ (иными словами, $\varepsilon_{\rm F} \approx \varepsilon_{\rm In}$). Образец SnTe с 16 at.% In расположен вблизи минимума на зависимости $\tau(\varepsilon)$ (рис. 2), будучи несколько смещенным в область меньших энергий ($\varepsilon_{\rm F} \leq \varepsilon_{\rm In}$), и характеризуется малым отрицательным средним значением коэффициента Нернста-Эттингсгаузена ($\frac{Q}{k/e} \approx -0.2 \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{V}\cdot\mathrm{s}$). Подобное поведение коэффициента Нернста-Эттингсгаузена в условиях сильного резонансного рассеяния наблюдалось ранее в PbTe: Tl в образцах с уровнем Ферми, расположенным вблизи пика резонансных состояний Tl [6]. Согласно [6], эффективное значение коэффициента ПЭНЭ при наличии флуктуаций может быть записано в виде

$$Q_{\rm eff} = \overline{Q} + \frac{1}{\sigma} \left(\overline{R\sigma\alpha} \overline{\sigma} - \overline{R\sigma\alpha\sigma} \right), \tag{2}$$

где $Q_{\rm eff}$ — измеряемый коэффициент ПЭНЭ; α — коэффициент термоэдс, а черта сверху означает усреднение по объему образца. В условиях сильного резонансного рассеяния вблизи минимума зависимости $\tau(\varepsilon)$ среднее значение коэффициента Нернста–Эттингсгаузена \overline{Q} чрезвычайно мало, и основной вклад в $Q_{\rm eff}$ вносит второе слагаемое, которое, как показывает математический анализ, характеризуется многократной сменой знака, эксперименально наблюдаемой в образцах PbTe:Tl и SnTe:In.

Во второй серии исследованных образцов SnTe содержание In было фиксировано и составляло 12 at.%, степень заполнения примесной полосы электронами изменялась путем введения избыточного Te. Избыточный теллур, как отмечалось выше, обладает акцепторным действием, создавая две дырки в валентной зоне на каждый атом теллура [7]. Полученные результаты представлены на рис. 3. Как и ожидалось, значение нернстовской подвижности в образцах $Sn_{0.88}In_{0.12}Te_{1+y}$ очень мало́, причем коэффициент Нернста—Эттингсгаузена в большинстве образцов многократно изменяет знак, что свидетельствует о



Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}(a)$ и $\text{Sn}_{0.88}\text{In}_{0.12}\text{Te}_{1+y}(b)$ при низких температурах.

расположении уровня Ферми в исследуемых образцах вблизи середины примесной полосы ($\varepsilon_{\rm F} \approx \varepsilon_{In}$), при этом наблюдается сильное резонансное рассеяние.

В образцах Sn_{0.88}In_{0.12}Te_{1+y} с избытком Te 1.5, 3 и 4 at.% наблюдается сильное резонансное рассеяние, как и в образцах Sn_{1-x}In_xTe с высоким содержанием In (5 и 16 at.%). Степень заполнения в образцах второй серии близка к 1/2. Малые значения $\frac{Q}{k/e}$ и параметра рассеяния $\frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon}\Big|_{\varepsilon_{\rm F}} = r$ свидетельствуют о том, что "дно" энергетической зависимости времени релаксации почти плоское, а пик плотности примесных состояний In имеет в свою очередь весьма плоскую вершину.

В работах [3,8] была установлена корреляция между сверхпроводящими свойствами и резонансным рассеянием дырок в PbTe: Tl и SnTe: In. В связи с этим были проведены измерения сопротивления ρ образцов обеих серий при низких температурах 1.2-4.2 К в магнитных полях до 10 kOe. В соответствии с данными [3,8] резкий скачок сопротивления, связанный с переходом в сверхпроводящее состояние, наблюдался лишь в тех образцах SnTe: In, в которых имело место сильное резонансное рассеяние дырок. Типичные температурные зависимости $\rho(T)$ исследованных образцов приведены на рис. 4. Сверхпроводящее состояние образцов разрушалось магнитным полем. Критические температура Т_с и второе магнитное поле H_{c_2} определялись из условия $\rho = 0.5 \rho_N$ $(\rho_N$ — низкотемпературное значение сопротивления при $T < 4.2 \,\mathrm{K}$). Параметры сверхпроводящего перехода приведены в таблице. Значение $H_{c_2}(0)$ оценивалось в соответствии с формулой

$$H_{c_2}(T) = H_{c_2}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \right].$$
 (3)

Полученные нами значения T_c и H_{c_2} согласуются с данными [3].

4. Заключение

Исследование поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена в образцах SnTe, легированных In, показало, что образцы имеют нернстовскую подвижностью $\left|\frac{Q}{k/e}\right|$ порядка единиц–десятых долей сm²/V·s. В образцах SnTe: In с содержанием In 5 at.% и более наблюдаются резонансное рассеяние дырок в полосу квазилокальных состояний In и переход в сверхпроводящее состояние с критической температурой $T_c \sim 1.5-2.2$ K. Интенсивность резонансного рассеяния дырок и T_c максимальны, а подвижность и время релаксации τ минимальны в образцах SnTe: In с уровнем Ферми, расположенным вблизи максимума плотности примесных состояний ($\varepsilon_F \approx \varepsilon_{In}$), при этом степень заполнения полосы In электронами близка к 1/2. Именно в этих образцах наиболее ярко проявляются неоднородности

нового типа, связанные с флуктуациями степени заполнения электронами примесных состояний и параметра рассеяния $r = \frac{\partial \ln r}{\partial \ln \varepsilon} \Big|_{\varepsilon_{\rm F}}$.

Наблюдаемая корреляция сверхпроводящих свойств образцов SnTe: In и резонансного рассеяния (сильного взаимодействия зонных и примесных состояний) подтверждает существенную роль резонансных состояний In в возникновении сверхпроводимости с относительно высокой критической температурой $T_c \sim 2$ K.

Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН 145, 51 (1985).
- [2] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН 168, 817 (1998).
- [3] Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкин, В.В. Компаниец, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, М.А. Шахов. ФТТ 28, 1094 (1986).
- [4] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП 26, 201 (1992).
- [5] C. Herring. J. Appl. Phys. **31**, 1939 (1960).
- [6] С.А. Немов, Ю.И. Равич, А.М. Зайцев. ФТП 19, 636 (1985).
- [7] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}. Наука, М. (1975). С. 195.
- [8] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. Письма в ЖЭТФ 35, 517 (1982).