

УДК 537.312

© 1993

## РОЛЬ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЭКСТРЕМУМА В ВОЗНИКНОВЕНИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ $A^{IV}B^{VI}$ С РЕЗОНАНСНЫМИ ПРИМЕСНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

А. В. Березин, С. А. Немов, Р. В. Парфеньев, Д. В. Шамишур

Проанализированы экспериментальные данные по сверхпроводящим свойствам полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  с примесями индия и таллия. Выявлена важная роль дополнительного экстремума валентной зоны полупроводниковых соединений на основе  $\text{SnTe}(\text{In})$  и  $\text{PbTe}(\text{Tl})$  в возникновении сверхпроводимости с относительно высокой для полупроводников критической температурой  $T_c \sim 1$  К. Показано, что для существования сверхпроводимости с  $T_c > 0.4$  К в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  наряду с частичным заполнением электронами резонансных состояний необходимо выполнение дополнительного условия — полоса примесных резонансных состояний, пиннирующая уровень Ферми, должна перекрываться по энергии с зонными состояниями дополнительного экстремума с большой плотностью состояний.

В  $\text{PbTe}$ , легированном  $\text{Tl}$ , и  $\text{SnTe}$ , легированном  $\text{In}$ , наблюдается объемная сверхпроводимость [ $1-3$ ] с относительно высокой для полупроводников критической температурой  $T_c \approx 1 \div 2$  К. В работах [ $3-5$ ] наглядно продемонстрировано, что этот сверхпроводящий переход связан с частичным заполнением электронами существующих в этих материалах примесных резонансных состояний индия и таллия соответственно, приводящих к пиннингу уровня Ферми [ $6, 7$ ]. Дополнительную информацию о роли различных факторов в возникновении сверхпроводимости можно получить из анализа данных по твердым растворам на основе  $\text{SnTe}(\text{In})$  и  $\text{PbTe}(\text{Tl})$ .

Рассмотрим подробно данные по сверхпроводимости твердых растворов на основе теллурида олова с примесью индия. Как видно из рис. 1, зависимости критической температуры  $T_c$  от количества замещающего олово свинца ( $y$ ) и германия ( $x$ ) в твердых растворах  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}(\text{In})$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{In})$  с одинаковым содержанием легирующей примеси индия (5 ат.%) качественно подобны. Это обстоятельство позволило авторам [ $8, 9$ ] интерпретировать их одинаковым образом в рамках модели резонансных примесных состояний  $\text{In}$ . Однако наблюдаемые значительные количественные различия в зависимостях температуры сверхпроводящего перехода от концентрации изовалентной примеси свинца и германия требуют дальнейшего осмысления.

Действительно, для твердых растворов  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}$  характерна модель зонного спектра с инверсией (переходом через бесщелевое состояние) [ $10$ ], поэтому энергетическое положение уровня индия  $\epsilon_{\text{In}}$  в них сильно зависит от состава [ $6, 7$ ]. Так, в  $\text{SnTe}$  примесный уровень  $\text{In}$  находится глубоко в валентной зоне ( $\epsilon_{\text{In}} - \epsilon_{\text{VL}} \approx 0.3$  эВ [ $7$ ], где  $\epsilon_{\text{VL}}$  — энергия вершины зоны легких дырок), а в  $\text{PbTe}$  — в зоне проводимости ( $\epsilon_{\text{In}} - \epsilon_c \approx 0.07$  эВ [ $6$ ] при 4.2 К, где  $\epsilon_c$  — энергия дна зоны проводимости). В отличие от этого  $\text{SnTe}$  и  $\text{GeTe}$  имеют подобный зонный спектр, вследствие чего в твердых растворах на их основе отсутствует инверсия зон.

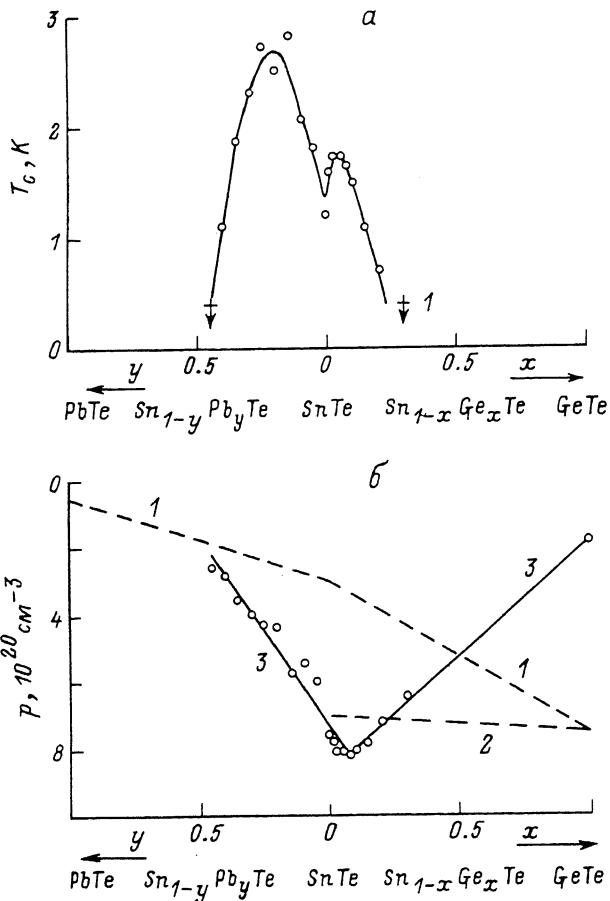


Рис. 1.

а — зависимости температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от состава твердых растворов  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-y}Pb_yTe$ , легированных 5 ат. % In, по данным [8,9]. Значком 1 обозначены образцы, не перешедшие в сверхпроводящее состояние при  $T > 0.4$  К. б — энергетический спектр твердых растворов  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-y}Pb_yTe$  с примесью индия. 1 —  $pV\Sigma$ , 2 —  $pV\Delta$ , 3 —  $pIn$ , где  $pV\Sigma$ ,  $pV\Delta$  — холловская концентрация дырок, отвечающая началу заполнения экстремума в  $\Sigma$ - и  $\Delta$ -точке зоны Бриллюэна соответственно [12,13,15];  $pIn$  — холловская концентрация дырок в образцах с уровнем Ферми, стабилизированным резонансными состояниями индия [8,9].

Уровень In в теллуриде германия расположен, как и в теллуриде олова, в валентной зоне [11] ( $\epsilon_{in} - \epsilon_{VL} \sim 0.1$  эВ). Из-за относительно небольшой разницы в энергии примесных состояний индия в  $SnTe$  и  $GeTe$  резонансный уровень In в твердых растворах с германием смещается относительно вершины основного экстремума валентной зоны  $\epsilon_{VL}$  более медленно с составом ( $x$ ). Поэтому в твердых растворах  $Sn_{1-x}Ge_xTe(In)$  ожидалась более плавная, чем в случае  $Sn_{1-y}Pb_yTe(In)$ , зависимость параметров сверхпроводящего перехода от содержания германия.

Однако в эксперименте (рис. 1, а) наблюдается следующее. В твердых растворах  $Sn_{1-x}Ge_xTe(In)$  с ростом содержания германия имеет место быстрое снижение температуры сверхпроводящего перехода при практически неизменной холловской концентрации дырок  $p \approx (7 \div 8) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (и положения уровня Ферми соответственно). В то же время в твердых растворах  $Sn_{1-y}Pb_yTe(In)$  с ростом содержания свинца  $T_c$  изменяется относительно медленно при значительно более быстром уменьшении концентрации дырок от примерно  $8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $y =$

$\approx 0.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $y = 0.40$ ). Устранить несоответствие вышеописанных данных с моделью резонансных состояний индия, на наш взгляд, можно, если принять во внимание дополнительный экстремум в валентной зоне.

К сожалению, зонная структура теллуридов олова, германия и твердых растворов на их основе изучена недостаточно подробно, поэтому авторы не имеют возможности изобразить зонную диаграмму в энергетических единицах. Однако, используя экспериментальные данные, это можно сделать в шкале концентраций дырок. Следует отметить, что, поскольку теллурид олова имеет сложную структуру валентной зоны [12], то на рис. 1, б изображено положение двух особых точек. Первая критическая точка (по-видимому,  $\Sigma$ -точка зоны Бриллюэна) наблюдается при концентрации дырок  $p_1 \approx (2.5 \div 3.5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Она соответствует краю резкого возрастания плотности состояний дырок и появлению сверхпроводимости с  $T_c \sim 0.1 \text{ К}$  в нелегированном SnTe. На наличие этой особенности в зонном спектре дырок указывают также результаты многочисленных экспериментальных исследований кинетических и оптических эффектов (см. библиографию в [12]). Вторая особая точка — экстремум, расположенный предположительно в точке  $\Delta$ , — достигается уровнем Ферми при концентрации дырок  $p_2 \approx 7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Эта точка соответствует излому на концентрационной зависимости температуры сверхпроводящего перехода в нелегированном SnTe  $T_c(p)$ . (Напомним, что изменение концентрации дырок и положения уровня Ферми в нелегированных SnTe и GeTe достигается путем введения избыточного относительно стехиометрического состава теллура).

Штриховыми линиями на диаграмме (рис. 1, б) показано примерное движение критических точек в спектре твердых растворов  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}$  и  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  при изменении их состава. Для PbTe в экспериментальных данных по явлению переноса [10, 13 и др.] наблюдается особенность, интерпретируемая как проявление зоны тяжелых дырок, положение которой приписывается в большинстве теоретических расчетов  $\Sigma$ -точке зоны Бриллюэна [10]. Согласно расчетам [14], заполнение тяжелой зоны при гелиевых температурах начинается при холловской концентрации дырок  $p \approx 5.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Поэтому положение  $\Sigma$ -зоны в твердых растворах  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}$  мы получаем, соединяя ее положение в PbTe с аналогичной особенностью в спектре SnTe при  $p_1$ .

В теллуриде германия теоретические расчеты дают несколько критических точек в валентной зоне [15]. Однако из-за большого отклонения состава от стехиометрии образцы GeTe имеют высокие минимально достижимые концентрации дырок  $p > 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . В силу этого не удастся идентифицировать с расчетной критической точкой наблюдаемую особенность в плотности состояний при концентрации дырок  $p \approx 7.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [15]. Поэтому для твердых растворов  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  на рис. 1, б проведены две линии возможного положения дополнительного экстремума валентной зоны. Отметим, что, несмотря на количественные различия, качественный вид картины зонной структуры твердых растворов с германием не меняется.

В полупроводниках с примесными резонансными уровнями имеет место пиннинг уровня Ферми вследствие большой плотности примесных состояний [6]. Поэтому положение уровня индия  $\varepsilon_{\text{in}}$  в твердых растворах приблизительно соответствует уровню Ферми  $\varepsilon_F$ . В этом случае по изменению концентрации дырок можно судить о смещении уровня In в зависимости от состава твердых растворов. На диаграмме (рис. 1, б) точками отмечены экспериментальные значения холловской концентрации дырок в исследованных образцах; проведенная по ним сплошная линия приблизительно описывает смещение уровня индия с составом твердого раствора.

Сопоставляя экспериментальные данные по сверхпроводимости (рис. 1, а) с зонной диаграммой (рис. 1, б), нетрудно убедиться в том, что имеет место четкая корреляция между величиной критической температуры  $T_c$  и положением резо-

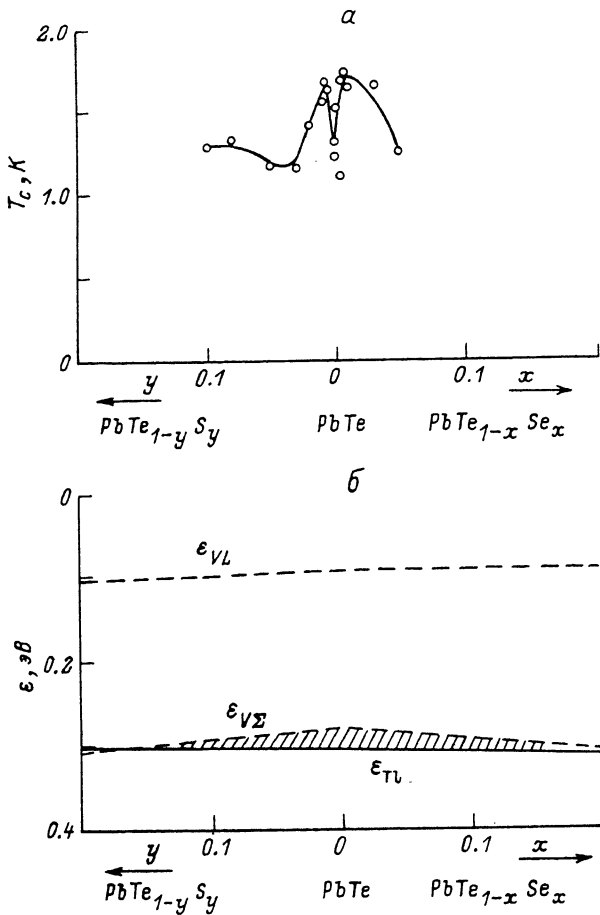


Рис. 2.

а — зависимости температуры сверхпроводящего  $T_c$  от содержания селена ( $x$ ) и серы ( $y$ ) в твердых растворах  $PbTe_{1-x}Se_x$  и  $PbTe_{1-y}S_y$ , легированных 2 ат.% Tl, по данным [16,17]. б — энергетический спектр твердых растворов  $PbTe_{1-x}Se_x$  и  $PbTe_{1-y}S_y$ , легированных таллием, по данным [14,23]. Отсчет энергии производится по шкале энергии дырок от середины запрещенной зоны.  $\epsilon_{VL}$ ,  $\epsilon_{V\Sigma}$  — энергии вершины экстремума валентной зоны в L- и  $\Sigma$ -точках зоны Бриллюэна соответственно,  $\epsilon_{TV}$  — энергетическое положение уровня таллия.

нансного уровня индия относительно края дополнительного экстремума в валентной зоне твердых растворов  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-y}Pb_yTe$ . Более того, срыв сверхпроводимости (ее отсутствие при  $T > 0.4$  К) и выход уровня In из дополнительного экстремума валентной зоны наблюдаются приблизительно при одних и тех же количествах свинца и германия в твердых растворах на основе  $SnTe(In)$ . Отмеченная корреляция свидетельствует о важной роли дополнительного экстремума в валентной зоне соединений  $A^{IV}B^{VI}$  в возникновении сверхпроводимости, связанной с примесными резонансными состояниями.

Указанные выше различия в зависимостях  $T_c$  от состава твердых растворов  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-y}Pb_yTe$  с примесью индия в рамках развиваемого подхода связаны с тем, что в твердых растворах со свинцом по мере увеличения у уровень индия и край дополнительного экстремума смещаются в одну сторону (к вершине валентной зоны  $\epsilon_{VL}$ ), но с разными скоростями. В то время как в образцах с германием они смещаются навстречу друг другу с ростом  $x$ , что обуславливает в свою очередь более быстрое изменение температуры сверхпроводящего перехода с составом по сравнению с  $Sn_{1-y}Pb_yTe(In)$ .

Справедливость изложенных выше соображений о важной роли дополнительных экстремума в возникновении сверхпроводимости в полупроводниковых соединениях  $A^{IV}B^{VI}$  с примесными резонансными уровнями можно проиллюстрировать экспериментальными данными (рис. 2, а) для твердых растворов замещения в подрешетке халькогена на основе теллурида свинца с примесью таллия [16, 17]. Эти соединения изучены гораздо лучше. Их зонная диаграмма (рис. 2, б) построена на основании экспериментальных данных [14, 18, 19]. На рис. 2, б изображено также положение резонансного уровня Tl по данным [20-23]. В заштрихованной области уровень таллия заходит в зону тяжелых дырок ( $\Sigma$ -экстремум). Из рис. 2, а, б видно, что сверхпроводящий переход с  $T_c > 0.4$  К наблюдается только в области составов твердых растворов, где полоса резонансных состояний таллия перекрывается по энергии с дополнительным  $\Sigma$ -экстремумом валентной зоны с большей плотностью состояний.

Дополнительным аргументом в пользу сделанного вывода является отсутствие сверхпроводимости при температурах, больших 0.4 К, в полупроводниках PbSe(Tl), PbS(Tl) и PbTe(Bi), причем зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  измерялись на образцах с уровнем Ферми, расположенным в пределах полосы резонансных состояний. Отметим, что, согласно данным [7, 21, 22], таллий в PbSe и PbS образует примесный уровень, расположенный между  $L$ - и  $\Sigma$ -экстремумами валентной зоны.

Особенно показательны данные для  $n$ -PbTe(Bi), для которого электрофизические свойства подобны  $p$ -PbTe(Tl) и характеризуются, в частности, близкими значениями концентрации носителей тока ( $n \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) и низкой холловской подвижности ( $R\sigma \sim 100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ) [24]. Как показал В. И. Кайданов, всю имеющуюся совокупность данных по свойствам  $n$ -PbTe(Bi) удается объяснить, если предположить существование полосы квазилокальных состояний висмута, расположенной на фоне зоны проводимости, и резонансного рассеяния электронов в эти состояния. Однако каких-либо признаков сверхпроводимости в PbTe, легированном Bi, при  $T > 0.4$  К нам обнаружить не удалось. Качественное отличие  $n$ -PbTe(Bi) от  $p$ -PbTe(Tl) заключается в том, что в зоне проводимости теллурида свинца отсутствует дополнительный экстремум при достижимых легированием энергиях Ферми [10].

Суммируя полученные в настоящей работе результаты с литературными данными [3-5], можно сделать следующий вывод. Для возникновения сверхпроводимости в легированных полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  с относительно высокой критической температурой  $T_c \sim 1$  К необходимо, чтобы, во-первых, при легировании примесью на фоне разрешенного спектра электронов в кристалле образовывался резонансный уровень, приводящий к пиннингу уровня Ферми, и, во-вторых, этот примесный резонансный уровень перекрывался бы по энергии с зонными состояниями не только основного, но и дополнительного экстремума с большой плотностью состояний. Таким образом, не случаен тот факт, что сверхпроводимость с  $T_c \sim 1$  К наблюдалась до сих пор только в полупроводниковых соединениях  $A^{IV}B^{VI}$   $p$ -типа.

#### Список литературы

- [1] Черник И. А., Лыков С. Н. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. № 2. С. 94—96.
- [2] Miyauchi H., Nakajima T., Kanda E. J. // Phys. Soc. Japan. 1974. V. 36. N 6. P. 1705—1706.
- [3] Бушмарина Г. С., Драбкин И. А., Компаниец В. В., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В., Шахов М. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1094—1099.
- [4] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. № 12. С. 517—519.
- [5] Черник И. А., Лыков С. Н., Гречко Н. И. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 2931—2937.
- [6] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51—86.
- [7] Кайданов В. И., Немов С. А., Равич Ю. И. // ФТП. 1992. Т. 26. № 2. С. 201—222.
- [8] Parfeniev R. V., Drabkin I. L., Mashovets D. V., Shamshur D. V., Kaidanov V. I., Nemov S. A. // Proc. 6th Int. School Condensed Matter Phys. Bulgaria, New Physical Problems in Electronic

Materials. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, World Scientific, 1990. P. 238—247; Bushmarina G. S., Drabkin I. A., Mashovets D. V., Parfeniev R. V., Shamshur D. V., Shachov M. A. // Physica B. 1991. V. 169. P. 687—688.

- [9] Березин А. В., Житинская М. К., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1216—1219.
- [10] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца: PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
- [11] Березин А. В., Житинская М. К., Немов С. А., Черник И. А. // ФТП. 1992. Т. 26. № 8. С. 1405—1408.
- [12] Бушмарина Г. С., Драбкин И. А., Квантов М. А., Квятковский О. Е. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 2869—2880.
- [13] Черник И. А., Кайданов В. И., Виноградова М. Н., Коломоец Н. В. // ФТП. 1968. Т. 2. № 6. С. 773—781.
- [14] Черник И. А., Кайданов В. И. // Тр. ЛПИ. 1971. № 325. С. 43—55.
- [15] Коржув М. А. Теллурид германия и его физические свойства. М.: Наука, 1986. 103 с.
- [16] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2513—2515.
- [17] Житинская М. К., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 122—126.
- [18] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Кутейников Р. Ф., Немов С. А., Руденко С. А., Уханов Ю. И. // ФТП. 1978. Т. 12. № 2. С. 280—284.
- [19] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А., Семенов С. И. // ФТП. 1979. Т. 13. № 5. С. 1026—1029.
- [20] Кайданов В. И., Немов С. А. // ФТП. 1981. Т. 15. № 3. С. 542—550.
- [21] Вейс А. Н., Немов С. А., Половинкин В. А., Уханов Ю. И. // ФТП. 1977. Т. 11. № 5. С. 995—997.
- [22] Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1979. Т. 13. № 5. С. 1011—1013.
- [23] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А. // ФТП. 1983. Т. 17. № 11. С. 1948—1952.
- [24] Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Шапиро Л. А. // ФТП. 1972. Т. 6. № 11. С. 2140—2143.

Санкт-Петербургский  
технический университет

Поступило в Редакцию  
23 июня 1992 г.