

УДК 537.12; 534.17

© 1990

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ PbTe_{1-x}S_x С ПРИМЕСЬЮ ТАЛЛИЯ

М. К. Житинская, С. А. Немов,
Р. В. Парфеньев, Д. В. Шамшур

Проведено изучение влияния состава твердых растворов PbTe_{1-x}S_x, легированных 2 ат. % таллия, на параметры сверхпроводящего перехода. Установлено, что замена атомов теллура на атомы серы в подрешетке халькогена вплоть до $x \sim 0.1$ в исследованных твердых растворах не оказывает существенного влияния на критическую температуру T_c и производную по температуре от второго критического магнитного поля $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$. Фазовый переход типа порядок—беспорядок, характерный для твердых растворов PbTe_{1-x}S_x при $x \geq 0.02$, также не оказывает существенного влияния на сверхпроводящий переход в образцах, легированных таллием. Полученные в работе данные по сверхпроводимости в твердых растворах PbTe_{1-x}S_x<Tl> вместе с литературными по PbTe_{1-x}Se_x<Tl> свидетельствуют о сильной локализации примесных состояний таллия и определяющей роли металлической подрешетки в их формировании. Исследованы образцы PbSe и PbS, легированные таллием, с уровнем Ферми, расположенным в пределах полосы квазилокальных примесных состояний Tl. Сверхпроводимость в этих образцах не обнаружена при температурах $T \geq 0.4$ К. Предложено объяснение этого результата.

Легирование полупроводников группы A^{IV}B^{VI} примесью таллия сопровождается образованием полосы квазилокальных примесных состояний на фоне разрешенного энергетического спектра валентной зоны [1]. Характерной особенностью квазилокальных состояний таллия является наличие резонансного рассеяния дырок на примеси Tl в образцах с уровнем Ферми ϵ_F , совпадающим по энергии с указанными состояниями [2].

При расположении уровня Ферми в пределах примесной полосы таллия в PbTe<Tl> наблюдается сверхпроводящий переход с критической температурой $0.4 \text{ K} \leq T_c \leq 2.2 \text{ K}$ [3]. Объемный характер сверхпроводимости PbTe<Tl> убедительно доказан авторами [4].

Опыты по дополнительному легированию теллурида свинца с примесью таллия электрически активной примесью (Na, Li, избыток Pb) показали, что примесные состояния Tl играют определяющую роль в возникновении сверхпроводимости [3, 5, 6].

В [7] изучались сверхпроводящие свойства твердых растворов PbTe_{1-x}Se_x, легированных таллием, и сделан вывод о том, что замена атомов в подрешетке халькогена (вплоть до содержания Se 5 ат. %) не оказывает существенного влияния на параметры, характеризующие сверхпроводящий переход, — критическую температуру T_c и производную по температуре от второго критического магнитного поля $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$. Представляет интерес проверка этого результата с точки зрения общности сделанного вывода. В связи с этим целесообразно провести измерения параметров сверхпроводящего перехода в системе PbTe_{1-x}S_x с примесью Tl. Дополнительный интерес к этой системе связан с тем, что в ней, по данным [8], при $x \geq 0.02$ наблюдается фазовый переход типа порядок—беспорядок, обусловленный нецентральным положением атомов серы в узлах подрешетки халькогена (из-за заметной разницы $\sim 0.4 \text{ \AA}$ в размерах атомов S и Te).

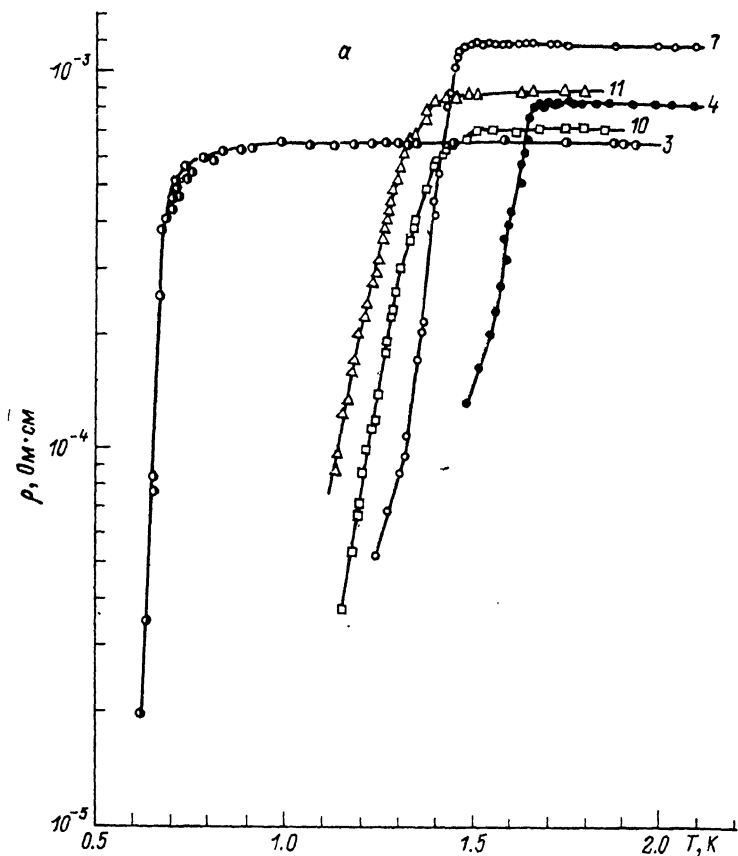


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ (а) и второго критического магнитного поля H_{c2} (б) в образцах $\text{Pb}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$.

Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

В данной работе приведены результаты исследования сверхпроводимости в указанных выше твердых растворах. Как и ранее [3-7], образцы были изготовлены металлокерамическим методом и подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 650 °С в течение 120 ч. Состав образцов соответствовал химической формуле $Pb_{0.98}Tl_{0.02}Te_{1-x}S_x$. Содержание таллия N_{Tl} было фиксированным и составляло 2 ат.%, количество серы варьировалось в пределах от 0 до 10 ат.% (по закладке в шихту). Измерялась температурная зависимость удельного сопротивления образцов

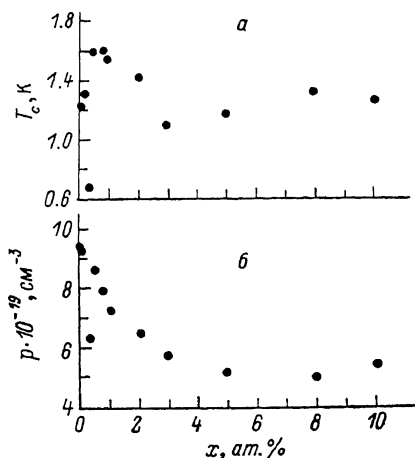


Рис. 2. Зависимости критической температуры T_c (а) и концентрации дырок p (б) от состава твердых растворов $Pb_{0.98}Tl_{0.02}Te_{1-x}S_x$.

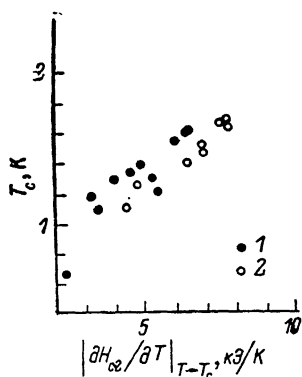


Рис. 3. Зависимость критической температуры T_c от производной $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$ в твердых растворах на основе $PbTe\langle Tl \rangle$.

1 — $Pb_{0.98}Tl_{0.02}Te_{1-x}S_x$, 2 — $Pb_{0.98}Tl_{0.02}Te_{1-x}Se_x$ [7].

$\rho(T)$ в диапазоне температур 0.4—4.2 К в отсутствие и при наличии магнитного поля H до 13 кЭ. Критические параметры T_c и H_{c2} определялись из условия $\rho = 0.5\rho_N$ (где ρ_N — удельное сопротивление образцов в нормальном состоянии). Концентрация дырок p определялась из значения коэффициента Холла R при температуре 77 К (по формуле $p = (eR)^{-1}$).

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1—3 и в таблице. Прежде чем обсуждать данные для твердых растворов, отметим, что в образцах селенида и сульфида свинца, легированных Tl, сверхпроводящий переход при $T \geq 0.4$ К не наблюдается. Измерения были произведены на образцах PbSe и PbS с содержанием таллия 1.5 и 2 ат.% со-

Характеристики образцов $Pb_{0.98}Tl_{0.02}Te_{1-x}S_x$ в нормальном и сверхпроводящем состояниях

Номер образца	x , ат.%, (в шихте)	$p \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	T_c , К	$ \frac{\partial H_{c2}}{\partial T} _{T \rightarrow T_c}$, кЭ/К	Ом · см $\rho \cdot 10^3$, ($T = 77$ К)
1	0	9.4	1.22	5.33	1.01
2	0.1	9.3	1.31	5.19	0.96
3	0.3	6.3	0.87	2.30	1.00
4	0.5	8.6	1.60	6.46	1.02
5	0.8	7.9	1.60	6.35	1.30
6	1.0	7.3	1.55	5.94	0.98
7	2.0	6.5	1.41	4.75	0.85
8	3.0	5.8	1.10	3.40	1.23
9	5.0	5.2	1.17	3.20	1.24
10	8.0	5.1	1.33	4.50	1.41
11	10.0	5.4	1.28	3.90	1.24

ответственно, причем концентрации дырок в них были равны $1.15 \cdot 10^{20}$ и $5.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Уровень Ферми в этих образцах, по нашим оценкам, расположен в пределах полосы Tl.

Различие между $\text{PbTe}\langle\text{Tl}\rangle$, с одной стороны, и $\text{PbSe}\langle\text{Tl}\rangle$, $\text{PbS}\langle\text{Tl}\rangle$, с другой — состоит в том, что в первом материале примесная полоса Tl расположена вблизи вершины дополнительного Σ экстремума валентной зоны [1, 2]. В сульфиде и селениде свинца полоса Tl расположена между подзонами валентной зоны [9, 10]. Это приводит к тому, что степень гибридизации зонных и примесных состояний (другими словами, величина уширения полосы таллия, обусловленная резонансным рассеянием) в PbTe значительно больше (ср. данные [2] и [9]). На эксперименте это различие проявляется в существенно более сильном резонансном рассеянии дырок (как легких, так и тяжелых) в теллуриде свинца [2].

По-видимому, на наличие сверхпроводящего перехода и величину критической температуры оказывает влияние не только существование полосы резонансных состояний, но и величина гибридизации зонных и примесных состояний (другими словами, интенсивность резонансного рассеяния). Высказанное соображение не противоречит теоретическим предположениям о сверхпроводимости в полупроводниках с резонансными уровнями, развитаемыми Шеланковым [11].

Рассмотрим экспериментальные данные по твердым растворам. Как следует из таблицы, отчетливо видна тенденция к снижению холловской концентрации дырок с ростом содержания серы в твердых растворах. При этом зависимости T_c и $|\partial H_c/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$ от x являются немонотонными. Их первоначальный рост в рамках модели квазилокальных примесных состояний таллия можно связать с увеличением степени заполнения $h^{(p)}$ резонансных состояний Tl дырками в соответствии с формулой [3]

$$h^{(p)} = 0.5 - p/2N_{\text{Tl}},$$

в которой p — полная концентрация дырок в валентной зоне. Уменьшение параметров сверхпроводящего перехода при дальнейшем увеличении содержания серы в образцах можно связать с постепенным выходом полосы резонансных состояний Tl из зоны тяжелых дырок. Этот процесс сопровождается уменьшением ширины полосы Tl и интенсивности резонансного рассеяния.

Полученные зависимости параметров сверхпроводящего перехода от состава x в $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x\langle\text{Tl}\rangle$ подобны результатам для твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x\langle\text{Tl}\rangle$ [7]. Однако обращает на себя внимание тот факт, что срыв сверхпроводимости в $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x\langle\text{Tl}\rangle$ происходит уже при концентрации дырок $p \approx 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x \approx 0.1$), в то время как в твердых растворах $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x\langle\text{Tl}\rangle$ сверхпроводящий переход с $T_c > 1 \text{ K}$ наблюдается в образцах с концентрацией дырок $p \approx (5 \div 6) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($x \approx 0.03 \div 0.10$). Более того, величины T_c в твердых растворах с серой значительно превосходят критические температуры в образцах $\text{PbTe}\langle\text{Tl}\rangle$, $\text{Pb}_{\text{всб}}\langle\text{Tl}\rangle$ с такими же концентрациями дырок ($T_c \approx 0.4 \div 0.6 \text{ K}$ [3, 9]).

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что замена атомов теллура на атомы серы в подрешетке халькогена в $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x\langle\text{Tl}\rangle$ не влияет существенным образом на характеристики сверхпроводящего состояния вплоть до содержания серы $x \sim \sim 0.1$. Имеющийся разброс экспериментальных данных связан с различной величиной концентрации дырок p и уровня Ферми. Об этом свидетельствует корреляция между величинами T_c и $|\partial H_c/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$ (рис. 3).

Фазовый переход типа порядок—беспорядок в твердых растворах $\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ при $x \geq 0.02$ [8] также не оказывает заметного влияния на сверхпроводящий переход.

Учитывая, что галлий является примесью замещения свинца в PbTe [12], а также то, что примесные состояния Tl вносят определяющий вклад в сверхпроводимость, полученные в работе данные и результаты [7] о слабом влиянии замены атомов в подрешетке халькогена на параметры сверх-

проводящего перехода свидетельствуют о сильной локализации примесных состояний Tl и определяющей роли металлической подрешетки в их формировании.

В заключение отметим, рентгеновский анализ показал, что исследованные образцы твердых растворов имеют следы фазы γ -теллурида таллия Tl_5Te_3 , причем ее количество заметно меньше, чем в монокристаллических образцах $PbTe\langle Tl \rangle$, выращенных по методу Бриджмена—Стокбаргера [12]. В образцах с большим содержанием серы $x \geq 0.05$ видны следы распада твердого раствора на два твердых раствора, один из которых обогащен теллуром, а другой — серой. Поэтому реальные значения x в исследованных образцах $PbTe_{1-x}S_x$ при $x \geq 0.05$ меньше, чем по закладке. В частности, $x=0.05$ по закладке примерно соответствует $x \approx 0.045$ в образце.

Наличие второй (несверхпроводящей) фазы в образцах с $x \geq 0.05$ подтверждают данные по $\rho(T)$. Сопротивление этих образцов не падает до нуля при $T < T_c$.

Авторы благодарны А. И. Лебедеву за проведение рентгеновских исследований наших образцов.

Список литературы

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51—86.
- [2] Кайданов В. И., Немов С. А. // ФТП. 1981. Т. 15. № 3. С. 542—550.
- [3] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. № 12. С. 517—519.
- [4] Черник И. А., Лыков С. Н. // ФТТ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1400—1406.
- [5] Черник И. А., Лыков С. Н., Гречко Н. И. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 2931—2937.
- [6] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1886—1887.
- [7] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2513—2515.
- [8] Абдуллин Х. А., Лебедев А. И., Гаськов А. М., Демин В. Н., Зломанов В. П. // Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 6. С. 229—231.
- [9] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Немов С. А. // ФТП. 1980. Т. 14. № 6. С. 1054—1058.
- [10] Кайданов В. И., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1979. Т. 13. № 5. С. 1011—1013.
- [11] Shelankov A. L. // Sol. St. Comm. 1987. V. 62. № 5. P. 706—709.
- [12] Гарцман К. Г., Жукова Т. Б., Немов С. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1985. Т. 21. № 3. С. 498—500.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
20 июля 1989 г.