

УДК 537.312

© 1992

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ

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

В системе твердых растворов $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($0 < x < 0.4$) с фиксированным содержанием примеси индия (5 ат%) исследовано влияние состава материала на параметры сверхпроводящего перехода: критическую температуру T_c и второе критическое магнитное поле H_{c2} . Эксперимент проводился при низких температурах (0.4—4.2 К) в магнитных полях H до 1.3 Тл. Обнаружена колоколообразная зависимость T_c от содержания германия в твердом растворе с максимальной температурой примерно 1.7 К при $x \approx 0.04$. Полученные результаты интерпретируются в модели квазилокальных (резонансных) состояний примеси индия, расположенных на фоне разрешенного спектра валентной зоны твердых растворов. Зависимость параметров сверхпроводящего перехода от состава (x) твердого раствора объясняется перестройкой энергетического спектра по мере увеличения содержания изовалентной примеси германия.

Примеси III группы In и Tl в полупроводниках A^4B^6 ведут себя необычным образом. В ряде материалов они образуют квазилокальные уровни, расположенные на фоне разрешенного спектра электронных состояний в кристалле [1]. Дополнительный интерес к этим системам связан с обнаружением в $\text{PbTe}(\text{Tl})$ [2] и $\text{SnTe}(\text{In})$ [3] сверхпроводимости с относительно высокими (для полупроводников) критическими температурами $T_c > 1$ К.

Было показано [3-5], что примесные состояния таллия в PbTe и индия в SnTe играют определяющую роль в возникновении сверхпроводимости с $T_c > 1$ К. Существенной особенностью этих материалов является возможность управления их сверхпроводящими свойствами путем изменения степени заполнения электронами квазилокальных примесных состояний с помощью дополнительного легирования электроактивной примесью.

Другая возможность управления сверхпроводящими свойствами материалов состоит в создании твердых растворов на основе бинарных соединений. В твердых растворах на основе $\text{PbTe}(\text{Tl})$, образованных изовалентным замещением атомов в обеих подрешетках ($\text{Pb} \rightarrow \text{Sn}$, $\text{Pb} \rightarrow \text{Ge}$, $\text{Pb} \rightarrow \text{Si}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, $\text{Te} \rightarrow \text{S}$), повышения критической температуры не удалось достичь [6-10].

Более интересные результаты с точки зрения повышения T_c были получены в системе $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ с примесью индия [11]. Как показали выполненные ранее исследования [1], энергетическое положение примесных состояний In в твердых растворах $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ сильно зависит от состава (содержания свинца). Уровень индия смещается из зоны проводимости в PbTe ($x = 1$) в валентную зону в SnTe ($x = 0$), причем в $\text{SnTe}(\text{In})$ наблюдаются резонансное рассеяние дырок и связанная с ним сверхпроводимость, как и в $\text{PbTe}(\text{Tl})$, а в $\text{PbTe}(\text{In})$ — нет. По мере увеличения содержания Pb в $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ уровень In смещается к вершине валентной L_6^- -зоны, выходя из тяжелой Σ -зоны дырок при $x > 0.2$. Это приводит к изменению степени заполнения полосы примесных состояний индия, ее ширины

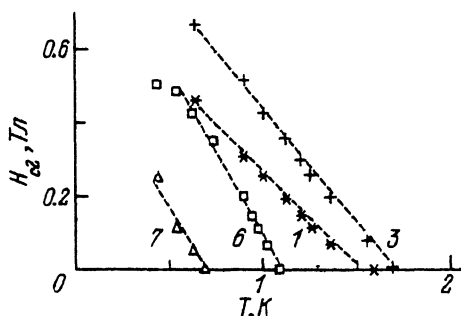
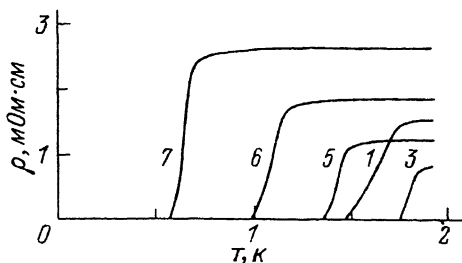


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ для образцов $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$.

Рис. 2. Температурные зависимости второго критического поля $H_{c2}(T)$ для образцов $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$.

Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. То же для рис. 2.

и соответствующему изменению интенсивности резонансного рассеяния носителей тока и критической температуры T_c . Проведенные в [11] исследования позволили оптимизировать состав материала и достигнуть максимальных для полупроводников значений сверхпроводящих параметров — критической температуры $T_c \approx 4.2$ К и второго критического магнитного поля, экстраполированного к нулевой температуре, $H_{c2}(0) \approx 5.5$ Тл.

В настоящей работе продолжены исследования сверхпроводящих свойств материалов на основе $\text{SnTe}(\text{In})$. В качестве изовалентной примеси замещения олова использован германий. Как показано в [12], легирование GeTe индием также сопровождается образованием квазилокального примесного уровня, расположенного ниже вершины валентной зоны ($\epsilon_{\text{In}} \approx 0.1$ эВ). Учитывая различие в энергетическом положении уровней In в GeTe и SnTe (в последнем $\epsilon_{\text{In}} \approx 0.3$ эВ по данным [1]) следует ожидать в твердых растворах $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ более медленного, чем в $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$, смещения уровня индия с ростом содержания изовалентной примеси германия и связанного с ним изменения параметров сверхпроводящего перехода. Изучению этого вопроса посвящена настоящая работа.

Состав исследованных образцов соответствовал химической формуле $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$. Содержание легирующей примеси индия было постоянным и составляло 5 ат%. Содержание германия варьировалось в пределах от 0 до 40 ат%. Образцы представляли собой поликристаллы с размером зерна $d \approx 100$ мкм, изготовленные по металлокерамической технологии. На заключительном этапе изготовления образцы были подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 400°C в течение 200 ч. Все образцы обладали дырочной проводимостью. Концентрация дырок p определялась из измерений коэффициента Холла при комнатной температуре ($p = (eR)^{-1}$).

Сверхпроводящий переход регистрировался с помощью измерений удельного сопротивления образцов ρ в диапазоне температур от 0.4 до 4.2 К и в магнитных полях H до 1.3 Тл. Критическая температура T_c и второе критическое магнитное поле H_{c2} определялись из условия $\rho = 0.5\rho_N$, в котором ρ_N — сопротивление образца в нормальном состоянии. Электрические контакты создавались электролитическим осаждением слоя никеля с последующей подпайкой медных проводников индием.

Основные экспериментальные результаты для сверхпроводящей системы $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{In})$ приведены на рис. 1—4 и в таблице. На рис. 1 и 2 приведены типичные температурные зависимости $\rho(T)$ и $H_{c2}(T)$ соответственно. Как видно из рис. 1, размытие сверхпроводящего перехода по температуре (от 0.1 до 0.9

Основные параметры исследованных образцов
($\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$) $_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$

№ образца	Содержание Ge x , ат%	Концентрация дырок p , 10^{21}см^{-3}	ρ_N (2К), мОм·см
1	1	0.78	1.41
2	3	0.81	0.97
3	5	0.81	0.92
4	7.5	0.82	0.95
5	10	0.80	1.22
6	15	0.78	1.72
7	20	0.72	2.66
8	30	0.64	4.21
9	40	0.83	1.38

ρ_N) составляет не более 0.05 К, за исключением образца № 1, в котором наблюдаются признаки второй фазы. Ширина перехода по магнитному полю в остальных образцах была порядка 0.01 Тл.

На рис. 3 приведены зависимости холловской концентрации дырок p и критической температуры сверхпроводящего перехода T_c в зависимости от содержания Ge в $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{In})$. Как видно из рис. 3, концентрация дырок в исследованных твердых растворах остается практически неизменной $(7...8) \cdot 10^{20}\text{см}^{-3}$, в то время как температура сверхпроводящего перехода имеет максимум для составов с содержанием германия $N_{Ge} \approx (3...5)\text{ ат}\%$. При дальнейшем росте содержания Ge в твердом растворе T_c монотонно уменьшается, а в образцах с $x = 0.3$ и 0.4 сверхпроводящий переход при температурах $T \geq 0.4\text{ К}$ не обнаружен.

Наблюдаемое изменение свойств системы $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{In})$ с ростом концентрации Ge в твердом растворе можно объяснить в рамках модели квазилокального примесного уровня индия. В самом деле, при смещении полосы примесных состояний In к потолку валентной зоны с увеличением содержания Ge должен происходить постепенный выход из нее уровня Ферми, сопровождающийся снижением температуры сверхпроводящего перехода. Это утверждение хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 4) по плотности состояний $N(O)$ в нормальном состоянии на уровне Ферми, оцененной из $|dH_{c2}/dT|_{T=T_c}$ и ρ_N с помощью соотношения (4), приведенного в [3]. На рис. 4 отчетливо виден максимум плотности состояний в твердых растворах $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{In})$ с содержанием

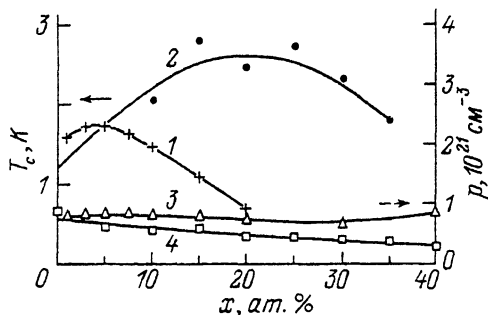


Рис. 3. Зависимости от состава (x) критической температуры сверхпроводящего перехода T_c (1) и холловской концентрации носителей заряда p (3) для образцов $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$. Для сравнения приведены аналогичные (2 и 4 соответственно) зависимости для системы $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ [11].

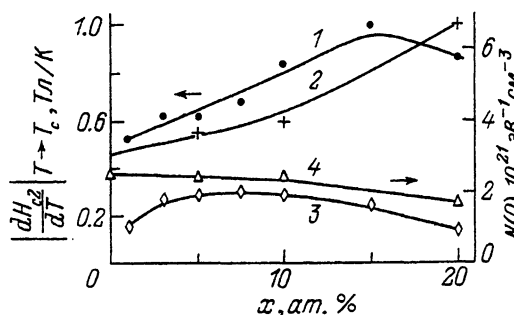


Рис. 4. Зависимости от состава (x) модуля производной второго критического поля по температуре в точке сверхпроводящего перехода $|dH_{c2}/dT|_{T=T_c}$ (1) и плотности электронных состояний $N(O)$ (3) для образцов $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$. Для сравнения приведены аналогичные (2 и 4 соответственно) зависимости для системы $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ [11].

германия $x \approx (0.05 \dots 0.1)$, по-видимому, связанный с прохождением уровнем Ферми пика плотности квазилокальных примесных состояний I_n в исследованных образцах.

На рис. 3, 4 полученные в работе результаты сопоставлены с данными [11] для аналогичной системы твердых растворов $Sn_{1-x}Pb_xTe(In)$. При этом содержание примеси индия в обеих системах одно и то же (5 ат%). Из рис. 3, 4 видно качественное подобие зависимостей параметров сверхпроводящего перехода от количества (x) изовалентной примеси замещения олова. Имеющиеся количественные различия в физических свойствах систем $Sn_{1-x}Ge_xTe(In)$ и $Sn_{1-x}Pb_xTe(In)$, по-видимому, связаны с разным темпом перестройки энергетического спектра зонных и примесных состояний по мере увеличения содержания (x) изовалентной примеси замещения олова. Об этом же свидетельствует значительная разница в скоростях смещения уровня индия с составом ($d\epsilon_{In}/dx$) относительно L_5^- -вершины валентной зоны. В твердых растворах с германием она заметно (по нашим оценкам, примерно в 2—3 раза) меньше.

В заключение отметим, что полученные в работе данные свидетельствуют о существовании в твердых растворах $Sn_{1-x}Ge_xTe(In)$ сверхпроводящего перехода, связанного с квазилокальными примесными состояниями индия, с критической температурой $T_c \approx 1$ К. Показано, что изменение состава твердого раствора является эффективным способом управления параметрами сверхпроводящего состояния, включая критическую температуру.

Список литературы

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51—86.
- [2] Черник И. А., Лыков С. Н. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. № 2. С. 94—96.
- [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] Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 589—592.
- [7] Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2513—2515.
- [8] Житинская М. К., Кайданов В. И., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 268—270.
- [9] Житинская М. К., Немов С. А., Прошин В. И. // ФТП. 1991. Т. 25. № 6. С. 979—982.
- [10] Житинская М. К., Немов С. А., Парфеньев Р. В., Шамшур Д. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 122—126.
- [11] 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.
- [12] Березин А. В., Житинская М. К., Немов С. А., Черник И. А. // ФТП. В печати.

Санкт-Петербургский
государственный технический университет

Поступило в Редакцию
21 ноября 1991 г.