

# Сверхпроводимость сплавов $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$

© Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, С.А. Немов\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Nemov@twonet.stu.neva.ru

E-mail: D.Shamshur@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2001 г.)

В сплавах  $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с различными концентрациями свинца ( $z = 0-0.60$ ) и индия ( $x = 0.03-0.20$ ) исследовались температурные зависимости сопротивления в интервале температур  $T = 0.4-4.2$  К в отсутствие магнитного поля  $H$  и в полях до  $H = 15$  кОе. В указанном диапазоне составов сплавов обнаружено падение сопротивления не менее чем на 3-4 порядка. Включение магнитного поля величиной больше критического позволяло восстановить сопротивление образцов до исходного значения. Наблюдаемый скачок сопротивления идентифицирован как сверхпроводящий переход. Критические параметры сверхпроводящего перехода ( $T_c$  и  $H_{c2}$ ) определялись на уровне падения сопротивления до половины его нормального значения. Экспериментально определены зависимости критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  и второго критического магнитного поля  $H_{c2}$  от содержания свинца ( $z$ ) и индия ( $x$ ). Полученные данные подтверждают сильную локализацию примесных состояний In и свидетельствуют о примесном характере сверхпроводимости в исследуемом классе материалов. Установлено, что в образцах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с увеличением содержания Pb наблюдаются уменьшение  $T_c$  и  $H_{c2}$  при выходе уровня Ферми  $E_F$ , фиксированного полосой примесных резонансных состояний In, из  $\Delta$ -экстремума и срыв сверхпроводимости при выходе  $E_F$  из седловой точки  $L\Sigma$  энергетического спектра валентной зоны.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-02-18156).

В узкощелевых материалах на основе халькогенидов свинца (PbTe, PbSe, PbS) и олова (SnTe) экспериментально обнаружены и исследованы резонансные состояния примесей III группы таблицы Менделеева (In и Tl) [1,2]. Для некоторых составов этих материалов (при расположении уровня Ферми в пределах полосы резонансных состояний, т.е. при частичном заполнении ее электронами) характерно наличие сверхпроводящего перехода с критическими температурами  $T_c$  и критическими магнитными полями  $H_{c2}$ , на порядок превосходящими (см., например, [1-5]) критические параметры известных сверхпроводящих полупроводниковых соединений без примесей, создающих резонансные состояния на фоне разрешенного спектра электронов в кристаллах. Отметим, что объемный характер сверхпроводимости в  $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  был установлен независимо при изучении низкотемпературной теплоемкости [6].

В настоящей работе выполнено систематическое исследование влияния содержания свинца  $z$  и примеси индия  $x$  в сплавах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  на критические параметры сверхпроводящего перехода.

## 1. Образцы и методика эксперимента

По металлокерамической технологии [1,2] были изготовлены образцы, состав которых соответствовал химической формуле  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $z = 0-0.60$ ,

$x = 0.03-0.20$ ). Синтез проводился сплавлением в вакууме исходных компонентов полупроводниковой чистоты с последующей закалкой при комнатной температуре. После измельчения слитков до размера зерна  $d \sim 0.1$  мм осуществлялось тепловое прессование ( $P = 2000$  кг/см<sup>2</sup>). Затем образцы отжигались в вакууме при температуре 600°C в течение 200 ч. Рентгеноспектральный микроанализ не выявил наличия следов второй фазы в исследованных образцах.

Низкотемпературные измерения были проведены непосредственно в жидком He3. Температура 0.4 К достигалась откачкой насыщенных паров He3 с использованием адсорбционного угольного насоса (охлаждаемого жидким He4). Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  образцов были исследованы при 0.4-4.2 К в магнитных полях  $H$  до 15 кОе. Наличие скачка на зависимостях  $\rho(T)$  в узком интервале температур  $\Delta T \sim 0.1$  К и восстановление сопротивления образцов в магнитном поле при температурах ниже  $T_c$  свидетельствовали о переходе в сверхпроводящее состояние. Сверхпроводящий переход наблюдался также при исследовании зависимости магнитной восприимчивости ряда образцов от температуры. Критические параметры  $T_c$  и  $H_{c2}(T)$  определялись из условия  $\rho = 0.5\rho_N$  ( $\rho_N$  — сопротивление в нормальном состоянии при  $T \leq 4.2$  К). Из зависимостей  $H_{c2}(T)$  находились величины производных  $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$  для

каждого образца; с помощью экстраполяционной формулы

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) [1 - (T/T_c)^2] \quad (1)$$

и соотношения  $H_{c2}(0) = 0.69T_c(dH_{c2}/dT)|_{T=T_c}$  оценивалось значение критического магнитного поля  $H_{c2}(0)$  при  $T = 0$  К.

Концентрация дырок определялась при комнатной температуре из данных по эффекту Холла по формуле

$$p = (eR)^{-1}, \quad (2)$$

где  $R$  — коэффициент Холла,  $e$  — модуль заряда электрона. Полученные в работе экспериментальные данные приведены на рис. 1–6.

## 2. Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Рассмотрим полученные нами экспериментальные данные. На рис. 1–3 представлены соответственно зависимости критической температуры  $T_c$  [7],  $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$  и  $H_{c2}(0)$  от содержания свинца  $z$  в твердом растворе. Указанные зависимости, имеющие ярко выраженный немонотонный характер, подобны. Они имеют вид кривых с максимумами, величина и положение которых существенно зависят от состава сплава ( $z, x$ ). Наблюдаются следующие тенденции: величины параметров сверхпроводящего перехода растут с увеличением содержания In, при этом максимумы указанных выше зависимостей смещаются в область больших содержаний свинца в сплавах. Срыв сверхпроводимости в сплавах при увеличении содержания индия  $x$  также происходит при больших количествах свинца  $z$ .

На основе полученных данных с использованием значений  $\rho_N$  (рис. 4) были сделаны оценки плотности состояний на уровне Ферми в нормальном состоянии  $N(0)$  в соответствии с формулами

$$N(0) = 2.84 \cdot 10^{14} |\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c} \rho_N^{-1}, \quad (3)$$

$$N(0) = 4.83 \cdot 10^{14} H_{c2}(0) / (T_c \rho_N). \quad (4)$$

Они дали близкие результаты, которые представлены на рис. 5. Как видно из рис. 1 и 5, прослеживается корреляция между зависимостями критической температуры и плотности состояний от состава исследованных сплавов ( $z$  и  $x$ ).

Рассмотрим влияние примеси In на свойства образцов. Из представленных на рис. 6 данных по холловской концентрации дырок видно, что увеличение количества индия  $x$  в сплавах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  приводит к росту концентрации дырок  $p$  и соответственно к продвижению уровня Ферми  $E_F$  в глубь валентной зоны. Отметим, что при фиксированном содержании свинца и индия в сплавах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  наблюдается стабилизация концентрации дырок и уровня Ферми относительно

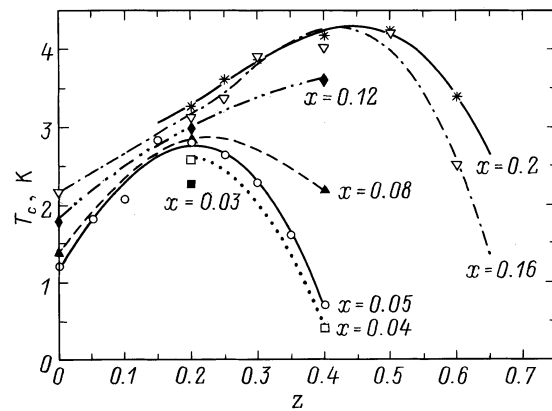


Рис. 1. Зависимости критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от количества свинца  $z$  в твердых растворах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ . Здесь и далее содержание индия  $x$  в каждой серии образцов указано около соответствующей кривой.

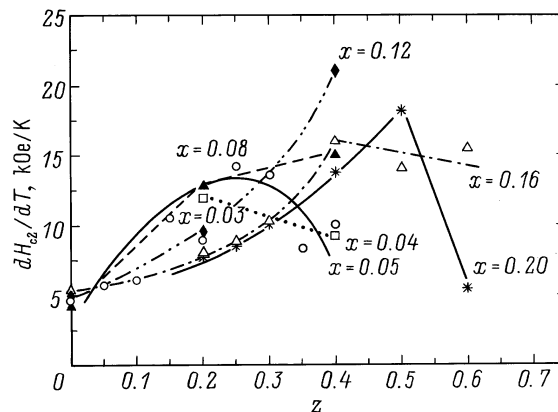


Рис. 2. Зависимости производной второго критического магнитного поля по температуре  $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$  от количества свинца  $z$  в твердых растворах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ .

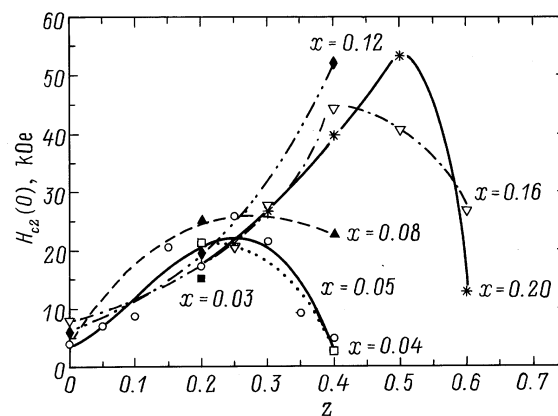


Рис. 3. Зависимости второго критического магнитного поля  $H_{c2}(0)$ , экстраполированного к нулю температуры, от количества свинца  $z$  в твердых растворах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ .

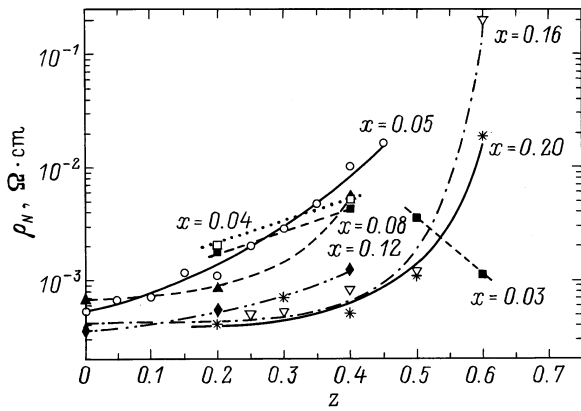


Рис. 4. Зависимости удельного сопротивления в нормальном состоянии ( $T = 4.2$  К)  $\rho_N$  от количества свинца  $z$  в твердых растворах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ .

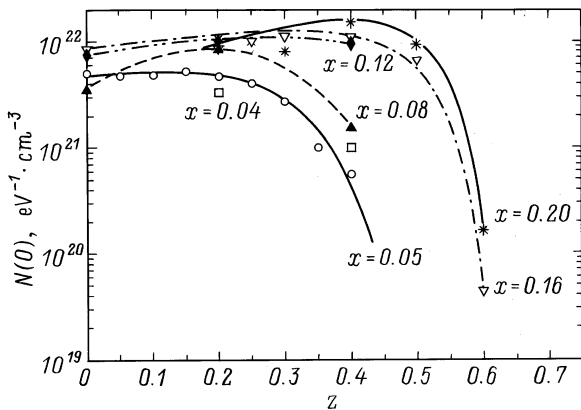


Рис. 5. Зависимости плотности состояний на уровне Ферми  $N(0)$  от количества свинца  $z$  в твердых растворах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ .

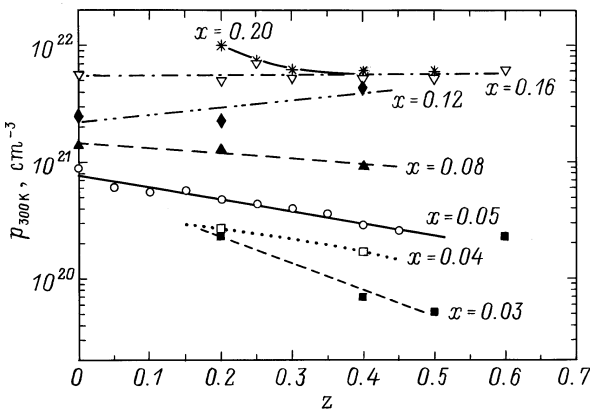


Рис. 6. Зависимость холловской концентрации дырок  $p$  от содержания свинца  $z$  в сплавах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ .

введения в шихту образцов избытка теллура, который проявляет акцепторное действие в соединениях  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Более подробно этот эффект изучался нами на примере сплава  $(\text{Sn}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}_{1+y}$  [8]. Стабилизация  $E_F$  и сверхпроводящий переход в области гелиевых темпе-

ратур, наблюдаемые нами в сплавах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ , характерны для соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  с примесями III группы, создающими резонансные состояния глубоко в валентной зоне [1–5]. Исходя из этого, попытаемся интерпретировать полученные данные в рамках концепции резонансных состояний In с учетом перестройки энергетического спектра сплавов  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  при увеличении содержания свинца.

Рассмотрим более подробно данные по критической температуре. При фиксированном содержании индия в сплаве (например,  $x = 0.05$ ) по мере увеличения содержания свинца в твердом растворе наблюдается рост  $T_c$ , который при  $z > 0.2$  сменяется убыванием  $T_c$ , так что при  $z > 0.4$  критическая температура становится меньше 0.4 К (рис. 1) при одновременном монотонном уменьшении холловской концентрации дырок (рис. 6). Поскольку положение уровня Ферми в наших сплавах фиксировано полосой примесных состояний In, как отмечалось выше, уменьшение  $p$  следует связать со смещением резонансных состояний In к вершине валентной зоны.

Согласно результатам выполненных ранее исследований [1,2], полоса резонансных состояний содержит два состояния на атом примеси III группы и один валентный электрон, не участвующий в связях с халькогенами. В  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  металлы (Pb и Sn) проявляют валентность +2, а у In, замещающего атомы металла в катионной подрешетке, всего три валентных электрона, два из которых участвуют в химической связи с атомами халькогена. В связи с этим резонансная полоса In заполнена ровно наполовину своими электронами, и уровень Ферми совпадает с ее центром.

При размещении примесной полосы на фоне состояний валентной зоны (ниже ее вершины) электроны из расположенных выше зонных состояний переходят в примесные состояния, увеличивая степень их заполнения электронами, так что концентрация дырок в валентной зоне равна количеству электронов, перешедших в примесные состояния. В этом случае степень заполнения полосы In электронами можно приблизительно оценить по формуле (аналогично [3])

$$k = 0.5 + p/2N_{\text{In}}. \quad (5)$$

В выражении (5) в качестве  $p$  мы использовали холловскую концентрацию дырок,  $N_{\text{In}}$  — концентрация примеси индия в сплаве.

При смещении полосы In к потолку валентной зоны концентрация электронов, перешедших в примесные состояния (и дырок в валентной зоне), уменьшается. В соответствии с (5) степень заполнения  $k$  примесной полосы приближается к 0.5, а уровень Ферми  $E_F$  смещается к центру примесной полосы, что и вызывает наблюдаемый рост критических параметров сверхпроводящего перехода в изучаемых сплавах при увеличении содержания свинца (рис. 1–3). Отметим, что качественно характер экспериментальных зависимостей не меняется с увеличением количества индия  $N_{\text{In}}$  от 4 до 20 at.%,

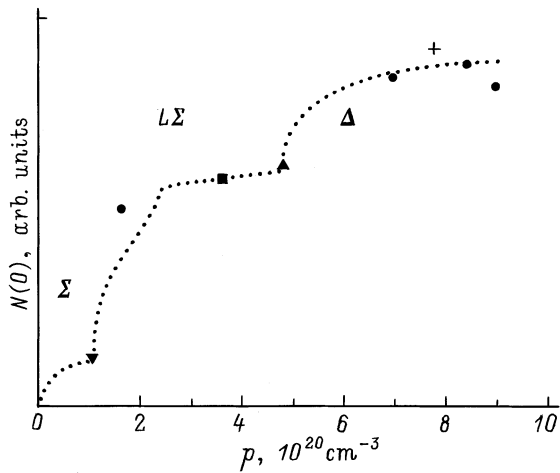


Рис. 7. Качественный вид зонного спектра дырок сплавов  $\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z\text{Te}$  (согласно данным [10,11]).

что свидетельствует о сохранении резонансного характера примесных состояний In в исследованных сплавах и тем самым подтверждает их сильную локализацию. Согласно [9], радиус локализации примесных состояний индия в твердом растворе  $\text{Pb}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{Te}$  приблизительно равен  $6 \text{ \AA}$ .

Полученные нами оценки плотности состояний на уровне Ферми (рис. 6) находятся в согласии с рассматриваемой моделью. Как отмечалось выше, с ростом  $z$  происходит смещение  $E_F$  к вершине валентной зоны, при этом уменьшается плотность зонных состояний. Это должно приводить к уменьшению взаимодействия зонных и примесных состояний [2,3] и соответственно к сужению полосы индия и увеличению плотности примесных состояний. По-видимому, эти процессы в значительной мере компенсируют друг друга, и в результате наблюдается мало изменяющаяся суммарная плотность состояний (при  $z < 0.3-0.4$  в зависимости от содержания In в сплавах, см. рис. 5).

При дальнейшем увеличении содержания свинца в сплавах во всех сериях образцов с различным содержанием индия происходит быстрое уменьшение критических параметров  $T_c$ ,  $H_{c2}(0)$ ,  $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$  и плотности состояний, которое мы связываем с выходом уровня Ферми из дополнительных экстремумов валентной зоны.

Рассмотрим серии образцов сплавов с относительно малым содержанием индия ( $x \leq 0.05$ ). Для наиболее подробно изученной серии образцов  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$  наблюдается отчетливая корреляция зависимостей критических параметров и плотности состояний от содержания свинца  $z$  в сплавах с положением уровня Ферми (концентрацией дырок  $p$ , приведенной на рис. 6) в спектре валентной зоны нелегированных индием сплавов (рис. 7). Из сопоставления данных, представленных на рис. 6, 7, видно, что при выходе  $E_F$  из  $\Delta$ -экстремума, соответствующего концентрации дырок  $p \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , начинается резкое уменьшение  $T_c$ ,  $H_{c2}(0)$  и  $N(0)$ . Срыв сверхпрово-

димости наблюдается при выходе уровня Ферми из седловой точки  $L\Sigma$ , соответствующей  $p \approx (2-3) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

При больших содержаниях индия ( $x \geq 0.08$ ) в твердых растворах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  подобное количественное согласие данных по сверхпроводящему переходу (рис. 1-3), холловской концентрации дырок (рис. 6) с концентрациями, соответствующими критическим точкам зонного спектра сплавов (рис. 7), не наблюдается. Возможно, это связано с влиянием примеси In на энергетический спектр сплавов.

Таким образом, в работе получены следующие результаты. Экспериментально установлены зависимости критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  и второго критического магнитного поля  $H_{c2}$  от содержания свинца ( $z$ ) и индия ( $x$ ) в сплавах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ . Полученные данные подтверждают корреляцию в положении примесных состояний In в энергетическом спектре сплавов с параметрами сверхпроводящего состояния, что свидетельствует о примесном характере сверхпроводимости в исследуемом классе материалов. Установлено, что срыв сверхпроводимости в образцах  $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  наблюдается при выходе уровня Ферми, фиксированного полосой примесных резонансных состояний In, из  $\Delta$ -экстремума и  $L\Sigma$ -седловой точки энергетического спектра дырок.

## Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН **145**, 1, 51 (1985).
- [2] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН **168**, 8, 817 (1998).
- [3] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. Письма в ЖЭТФ **35**, 12, 517 (1982).
- [4] Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкин, В.В. Компаниец, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, М.А. Шахов. ФТТ **28**, 4, 1094 (1986).
- [5] P.P. Konstantinov, R.V. Parfeniev, M.O. Safonchik, D.V. Shamshur, S.A. Nemov, J. Stepien-Damm, D. Kaczorowski. Physica **C333**, 31 (2000).
- [6] Н. Miyauchi, Т. Nakaima, Е. Kanda. J. Phys. Soc. Jap. **34**, 282 (1973).
- [7] R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, S.A. Nemov. In: Proc. 24th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (ICPS 24) / Ed. D. Gershoni. Jerusalem, Israel (August 2-7, 1998). World Scientific Publ., Singapore (1998) (on CD-ROM).
- [8] С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. ФТТ **41**, 12, 2132 (1999).
- [9] Ю.И. Равич, С.А. Немов, В.И. Прошин. ФТП **29**, 8, 1448 (1995).
- [10] Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкин, М.А. Квантов, О.Е. Квятковский. ФТТ **32**, 10, 28 (1990).
- [11] А.В. Березин, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. ФТТ **35**, 1, 53 (1993).