

УДК 537.312

©1995

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te} : \text{In}$

С.А.Немов, С.Ф.Мусихин, Д.И.Попов,
В.И.Прошин, Д.В.Шамшур

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 14 апреля 1995 г.)

Исследованы электропроводность, коэффициенты Холла и термоэдс в диапазоне температур 77–400 К и сверхпроводящие свойства (0.4–4.2 К) тонких пленок твердых растворов $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$ ($0 \leq z \leq 0.4$), легированных 16 mol.% InTe. Слои толщиной 450–1500 Å получены методом лазерного напыления на слюдяных подложках. На зависимостях коэффициентов Холла и термоэдс от содержания Ge (z) обнаружены минимумы при $z \approx 0.15$. Определены параметры сверхпроводящего перехода T_c , $\left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T_c}$ и плотность состояний $N(0)$ на уровне Ферми в нормальном состоянии, а также их зависимости от состава твердых растворов. T_c с ростом z монотонно понижается. Показано, что основные свойства пленок в нормальном и сверхпроводящем состояниях могут быть объяснены, если учесть сложное строение валентной зоны твердых растворов, существование квазилокальных примесных состояний In и характер распределения примеси индия по толщине слоев.

Интерес к соединениям $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, легированным индием, обусловлен уникальностью свойств этой примеси, сочетающей огромную растворимость (до 10–20 at.%) с чрезвычайно малым радиусом примесных состояний. Последние локализованы в пределах 1–2 элементарных ячеек и в большинстве соединений расположены на фоне разрешенного спектра электронов в кристалле ^[1,2]. В частности, в SnTe и твердых растворах на его основе примесные состояния In расположены на фоне валентной зоны и являются квазилокальными (резонансными) ^[1,2]. В указанных материалах дырки испытывают сильное дополнительное рассеяние, названное резонансным ^[2], и играют определяющую роль в возникновении объемной сверхпроводимости с критической температурой $T_c \gtrsim 1\text{--}2\text{ K}$ ^[3].

Следует отметить, что большинство исследований ^[1–3] было выполнено на массивных (объемных) поликристаллических образцах. Для выяснения перспектив практического использования подобных материалов необходимо изготовление и исследование тонких слоев. Перспективным путем для решения этой задачи является использование методов термического и лазерного напыления, которые позволяют

получать достаточно качественные для практического использования слои многокомпонентных материалов с составом, близким к составу шихты. Пленки $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$, полученные термическим испарением [4], и $(\text{Sn}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$, изготовленные лазерным методом [5,6], имели близкие к объемным значения электрофизических параметров и переходили в сверхпроводящее состояние.

Однако оже-спектроскопическое изучение распределения компонентов твердых растворов по толщине показало, что наибольшие отклонения от состава шихты наблюдаются в тонком приповерхностном слое $d_s \sim 500 \text{ \AA}$ [4] в термически напыленных слоях и $d_s \approx 200 \text{ \AA}$ в лазерных пленках [6].

В настоящей работе выполнены подробные исследования электрофизических свойств, включая сверхпроводящие, тонких слоев твердых растворов $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}:\text{In}$ с переменным составом по Ge ($0 \leq z \leq 0.35$) и фиксированным содержанием легирующей примеси In (16 at.%).

1. Объекты исследования

Тонкие слои $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}:\text{In}$ получены методом импульсного лазерного напыления. Технология получения слоев описана в [5,6]. Основные характеристики исследованных слоев приведены в таблице. Оже-спектроскопические исследования наших слоев [6] показали, что вблизи поверхности пленок имеется тонкий слой толщиной $d_s \approx 200 \text{ \AA}$, в пределах которого состав сильно отличается от состава шихты. В частности, приповерхностный слой обогащен индием (его концентрация на поверхности в 3–5 раз превышает значение в глубине пленки). По остальным компонентам различие меньше, лазерные пленки достаточно однородны и имеют состав, близкий к составу шихты. Отмеченная особенность в распределении компонентов по толщине оказывает существенное влияние на физические свойства тонких слоев. В частности, не исключено, что чрезвычайно малые значения коэффициентов Холла и удельного сопротивления в пленке № 3 (самой тонкой из исследованных) связаны с влиянием обогащенного индием приповерхностного слоя.

Электрофизические параметры исследованных пленок $(\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z)_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ при 300 К

№ п/п	Содержание Ge, z	Толщина пленки d, Å	p_x , см ⁻³	u_x , см ² /V·с
1	0.05	1300	$1.76 \cdot 10^{21}$	5
2	0.10	900	$2.70 \cdot 10^{21}$	4
3	0.15	450	$1 \cdot 10^{22} *$	—
4	0.20	1200	$6.70 \cdot 10^{20}$	3
5	0.25	1500	$5.00 \cdot 10^{20}$	6
6	0.30	600	$3.20 \cdot 10^{20}$	14
7	0.35	600	$5.40 \cdot 10^{20}$	3

*Приведенное значение концентрации дырок является порядковой оценкой ввиду малости коэффициента Холла ($R \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{C}$).

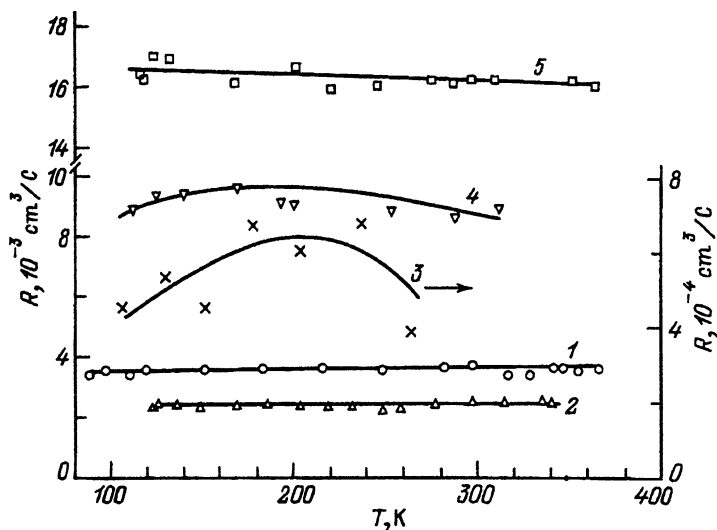


Рис. 1. Зависимость коэффициента Холла R от температуры в тонких пленках твердых растворов $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$, легированных 16 ат. % In . Номера зависимостей соответствуют номерам пленок в таблице.

Все полученные пленки твердых растворов, как и объемные образцы, обладают дырочной проводимостью и имеют концентрацию носителей тока $p_x \approx (3-30) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Последняя определялась из коэффициента Холла R при $T = 120 \text{ K}$ по формуле $p_x = (eR)^{-1}$.

Следует отметить, что коэффициент Холла в большинстве исследованных пленок не обнаруживает сильной температурной зависимости в диапазоне температур 77–350 К (рис. 1).

Сравнение электрофизических свойств слоев фиксированного состава с различной толщиной (значительно большей 200 Å) показало, что пленки характеризуются достаточной для практического использования однородностью и воспроизводимостью свойств. Таким образом, использованный метод лазерного напыления пригоден для изготовления многокомпонентных достаточно однородных слоев $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.

2. Сверхпроводящие свойства

При понижении температуры от 4.2 до 0.4 К пленки с содержанием $\text{Ge } z \leq 0.2$ переходят в сверхпроводящее состояние. Сверхпроводящий переход регистрировался с помощью измерения температурной и магнитопольевой зависимостей удельного сопротивления ρ . Параметры сверхпроводящего перехода T_c и H_{cz} (второе критическое магнитное поле) определялись из условия $\rho(T, H) = 0.5\rho_N$ (ρ_N — удельное сопротивление слоя в нормальном состоянии, обычно в расчетах использовано значение ρ в нормальном состоянии при температуре 2 К).

Зависимости T_c от содержания $\text{Ge } (z)$ в тонких слоях и объемных образцах твердых растворов подобны (рис. 1). Однако пленки характеризуются более низкими значениями T_c по сравнению с объемными образцами, использованными в качестве шихты для их приготовления. В то же время значения T_c слоев заметно превосходят их значения в

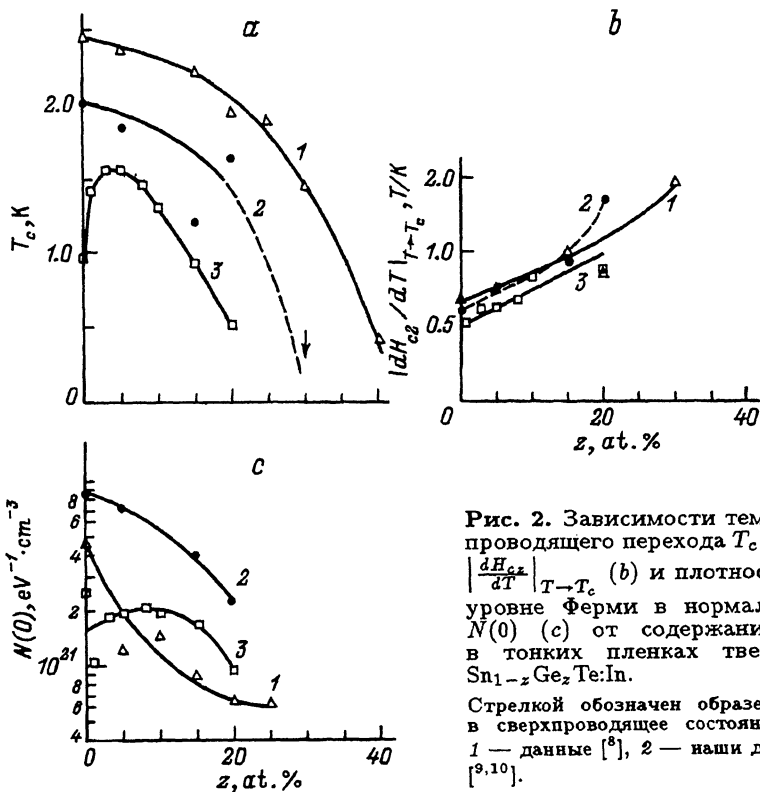


Рис. 2. Зависимости температуры сверхпроводящего перехода T_c (а), производной $\left| \frac{dN_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c}$ (б) и плотности состояний на уровне Ферми в нормальном состоянии $N(0)$ (с) от содержания германия (z) в тонких пленках твердых растворов $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}:\text{In}$.

Стрелкой обозначен образец, не перешедший в сверхпроводящее состояние при $T \geq 0.4$ К. 1 — данные [8], 2 — наши данные, 3 — данные [9,10].

объемных образцах с меньшим количеством примеси In (кривая 3 на рис. 2). Эти результаты согласуются с данными оже-спектроскопии [6] по распределению примеси In по толщине слоев.

В рамках концепции квазилокальных примесных состояний в полупроводниках $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, сформулированной Кайдановым [1], введение в кристалл примесей III группы сопровождается образованием частично заполненной относительно узкой полосы резонансных примесных состояний, энергетическое положение которой определяется составом матрицы и сортом примеси. При достаточно большой концентрации примеси (превосходящей концентрацию собственных дефектов) элементы III группы определяют основные электронные свойства материала. В частности, вследствие большой плотности квазилокальных состояний стабилизируется уровень Ферми ϵ_F , наблюдается корреляция между степенью заполнения резонансных примесных состояний и возникновением сверхпроводимости с относительно высокой критической температурой.

Подобие функциональных зависимостей $T_c(z)$ в объемных и тонкопленочных образцах $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}:\text{In}$ и наблюдаемая корреляция между снижением критической температуры и уменьшением концентрации индия в толще пленок подтверждают сделанный ранее [3] вывод о том, что резонансные состояния In играют определяющую роль в возникновении сверхпроводящего перехода в полупроводниковых материалах на основе $\text{SnTe}:\text{In}$. Однако в отличие от объемных образцов параметры сверхпроводящего перехода пленок определяются, по-видимому, слюем с оптимальным соотношением компонентов матрицы и примеси In.

Обсудим более подробно зависимость критической температуры от состава твердых растворов. К сожалению, в литературе отсутствуют надежные данные по зонной структуре твердых растворов $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$. Поэтому мы ограничимся качественным анализом полученных экспериментальных данных, используя результаты исследования зонной структуры SnTe .

Как видно из рис. 2, наблюдаемое снижение T_c с ростом содержания Ge в твердом растворе коррелирует с уменьшением плотности состояний $N(0)$ на уровне Ферми, оценки которой выполнены по формуле

$$N(0) = 2.84 \cdot 10^{21} \rho_N^{-1} \left| \frac{dH_{cz}}{dT} \right|_{T \rightarrow T_c}, \quad (1)$$

где размерности величин следующие: $[\rho_N]$ — $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$, $[dH_{cz}/dT]$ — T/K .

Полученные таким образом значения $N(0)$ для пленок согласуются с данными по магнитной восприимчивости и теплоемкости для поликристаллов SnTe [7] и заметно превосходят оценки плотности состояний по формуле (1) для объемных образцов [8]. Это различие, по-видимому, связано с тем, что исследованные в [8,9] поликристаллические образцы $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te:In}$, изготовленные по металлокерамической технологии, могут характеризоваться завышенным значением удельного сопротивления при его измерении на постоянном токе ввиду вклада в измеряемый сигнал межкристаллитных границ. Поэтому данные по плотности состояний для металлокерамических образцов, полученные с использованием формулы (1), следует рассматривать как оценочные.

Учитывая небольшую разницу в энергии примесных состояний In в SnTe и GeTe [9,10], трудно ожидать значительного неоднородного уширения полосы In в исследуемых твердых растворах $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$ (при $z \leq 0.4$). Поэтому снижение $N(0)$ с ростом содержания Ge в твердом растворе следует связать с уменьшением плотности зонных состояний на уровне Ферми, обусловленным постепенным выходом ϵ_F из дополнительного экстремума валентной зоны. На сложное строение валентной зоны твердых растворов на основе теллурида олова указывают результаты исследований и расчетов зонной структуры SnTe . Согласно [7], в валентной зоне SnTe в рассматриваемом диапазоне энергий (и концентраций дырок) имеются две близко расположенные критические точки: Δ — экстремум и ΣL — седловая точка.

Следует отметить также, что с ростом содержания примеси In в объемных образцах $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$ с фиксированным составом матрицы (при малых z) твердого раствора уровень Ферми смещается в глубь валентной зоны, глубже входит в дополнительный экстремум. При этом при больших содержаниях Ge в твердом растворе происходит срыв сверхпроводимости, обусловленной заполнением примесных состояний индия.

Наблюдаемая корреляция между критической температурой и положением уровня Ферми в валентной зоне твердых растворов подтверждает высказанное в [10] соображение о важной роли дополнительного экстремума с большой плотностью состояний наряду с квазилокальными примесными состояниями в возникновении сверхпроводимости в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$.

3. Электрофизические свойства

Обсуждение результатов начнем с данных по эффекту Холла. Как видно из рис. 3, в исследованных пленках наблюдается немонотонная зависимость коэффициента Холла от содержания Ge в твердом растворе. Следует отметить, что подобный характер зависимости $R(z)$ наблюдался ранее [8-10] в объемных образцах $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}:\text{In}$.

По-видимому, можно считать, что зависимость коэффициента Холла в пленках от состава твердого раствора отражает изменение полной концентрации дырок в валентной зоне. С таким предположением согласуются данные по термоэдс S (рис. 4). В самом деле, изменение S в пленках с составом удовлетворительно описывается степенной зависимостью от холловской концентрации дырок p_x : $S(120\text{ K}) \sim p_x^{-2/3}$ (см. вставку на рис. 4), как и должно быть для сильновырожденного дырочного газа.

В рамках высказанного предположения становится понятным наличие максимумов критической температуры T_c и холловской концентрации дырок на зависимостях от содержания Ge в объемных образцах $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$, легированных 5 at.% In [9,10], при близких значениях z .

Наблюдаемую немонотонность зависимости концентрации дырок p_x от состава твердого раствора можно объяснить взаимным смещением квазилокального уровня In (и вместе с ним уровня Ферми) и дополнительных экстремумов валентной зоны. При этом следует учесть, что уровень In по мере увеличения содержания Ge в твердом растворе, согласно [9], медленно смещается к вершине валентной зоны.

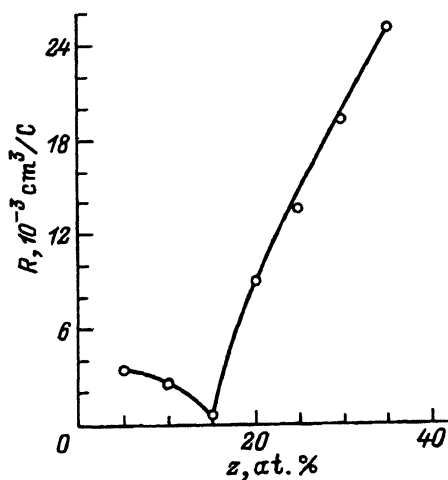


Рис. 3. Зависимость коэффициента Холла при 120 K от содержания Ge (z) в пленках $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$, легированных 16 at.% In.

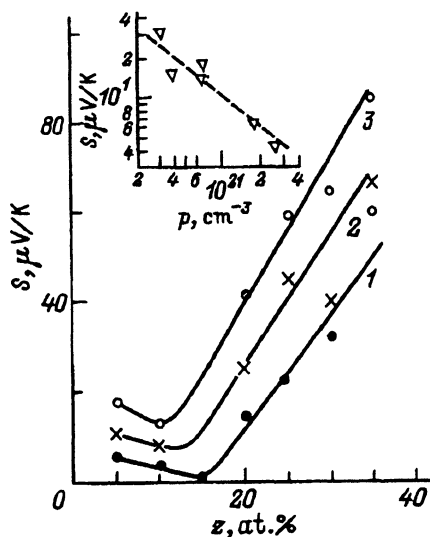


Рис. 4. Зависимость коэффициента термоэдс S от содержания Ge (z) в пленках $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$, легированных 16 at.% In.

T (K): 1 — 150, 2 — 250, 3 — 350. На вставке изображена концентрационная зависимость коэффициента термоэдс при 120 K в двойном логарифмическом масштабе.

Как видно из рис. 4, зависимость коэффициента термоэдс от содержания Ge в твердом растворе $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}:\text{In}$ также имеет характерный излом при $z \approx 0.15$. Отмеченные особенности в кинетических коэффициентах, по-видимому, свидетельствуют о прохождении уровня Ферми через критическую точку в энергетическом спектре дырок. В пользу этого предположения свидетельствуют также данные по температурной зависимости коэффициента Холла. В самом деле, именно в твердых растворах с составом, близким к $z \approx 0.15$, наблюдается усиление температурной зависимости коэффициента Холла $R(T)$ (рис. 1), которую в рамках рассматриваемой модели можно связать с перераспределением дырок между подзонами валентной зоны.

В пользу существования дополнительной особенности в плотности состояний дырок свидетельствуют также данные [9,10] по сверхпроводимости в массивных образцах $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$, легированных 5 at.% In. Как видно из рис. 2, на зависимостях T_c и $N(0)$ от состава (z) отчетливо виден максимум в твердых растворах с содержанием Ge $z \approx 0.05$. В рамках рассматриваемой модели энергетического спектра твердых растворов эти максимумы могут быть объяснены смещением с ростом z дополнительного экстремума относительно уровня In в глубь валентной зоны.

Данные по сопротивлению ρ слоев приведены на рис. 5, из которого видно, что легированные индием пленки $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$ имеют относительно слабую температурную зависимость $\rho(T)$ в диапазоне 77–400 К и характеризуются сменой знака производной $d\rho/dT$ при $z \approx 0.15$ по мере увеличения содержания Ge в твердом растворе. Подобное изменение характера температурной зависимости $\rho(T)$ наблюдалось ранее [11] в объемных образцах GeTe, легированных In, и было связано с существованием полосы квазилокальных примесных состояний индия на фоне спектра валентной зоны.

Отметим, что несовпадение составов твердого раствора, при которых наблюдается аномалия в концентрационных зависимостях кинетических коэффициентов и срыв сверхпроводимости, можно объяснить

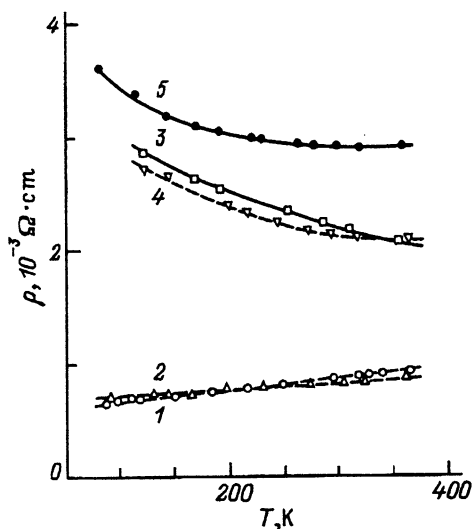


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ тонких пленок твердых растворов $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}$, легированных 16 at.% In. z : 1 — 0.05, 2 — 0.10, 3 — 0.20, 4 — 0.25, 5 — 0.35.

существованием двух критических точек в спектре дырок в рассматриваемом диапазоне энергий. Это предположение находится в согласии с данными о зонной структуре SnTe [7].

Таким образом, использование представлений о сложном строении валентной зоны твердых растворов и квазилокальных примесных состояниях In позволяет объяснить основные особенности электрофизических свойств в нормальном и сверхпроводящем состоянии пленок и массивных образцов твердых растворов $\text{Sn}_{1-z}\text{Ge}_z\text{Te}:\text{In}$. Близость физических свойств тонких слоев и массивных образцов позволяет рекомендовать лазерную технологию для изготовления тонких пленок многокомпонентных легированных материалов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Авторы выражают глубокую благодарность Р.В.Парфеньеву за участие в обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] Кайданов В.И., Равич Ю.И. УФН **145**, 1, 51 (1985).
- [2] Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. ФТП **26**, 2, 201 (1992).
- [3] Бушмарина Г.С., Драбкин И.А., Компаниец В.В., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В., Шахов М.А. ФТТ **28**, 4, 1094 (1986).
- [4] Бакулин Е.А., Данилов В.А., Парфеньев Р.В., Светлов Н.В., Шамшур Д.В., Шахов М.А. ФТТ **35**, 1, 173 (1993).
- [5] Мусихин С.Ф., Немов С.А., Прошин В.И., Семин И.Е., Шамшур Д.В., Березин А.В., Имамкулиев С.Д. ФТП **27**, 3, 513 (1993).
- [6] Попов Д.И., Мусихин С.Ф., Немов С.А., Парфеньев Р.В., Макарова Т.Л., Светлов В.Н. ФТТ **37**, 1, 194 (1995).
- [7] Бушмарина Г.С., Драбкин И.А., Квантов М.А., Квятковский О.Е. ФТТ **32**, 10, 2869 (1990).
- [8] Nemov S.A., Parfeniev R.V., Popov D.I., Samshur D.V., Beresin A.V. J. Alloys and compounds. В печати (1995).
- [9] Березин А.В., Житинская М.К., Немов С.А., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В. ФТТ **34**, 4, 1216 (1992).
- [10] Березин А.В., Немов С.А., Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В. ФТТ **35**, 1, 53 (1993).
- [11] Березин А.В., Житинская М.К., Немов С.А., Черник И.А. ФТП **26**, 8, 1405 (1992).