

Влияние гидростатического сжатия на индуцированный примесью индия сверхпроводящий переход в $\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Te}$

© Г.О. Андрианов¹, С.А. Немов², Р.В. Парфеньев¹, Д.В. Шамшур¹, А.В. Черняев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: d.shamshur@mail.ioffe.ru.

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2009 г.)

Представлены результаты изучения низкотемпературной проводимости и параметров сверхпроводящего состояния — критической температуры T_c и второго критического магнитного поля H_{c2} — в полупроводниковом твердом растворе $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ в условиях гидростатического сжатия $P \leq 9$ kbar при $T = 4.2$ К. Данный материал выбран для исследования, поскольку ранее в нем наблюдался переход в сверхпроводящее состояние при $T_c \sim 2.3$ К, вблизи максимального значения $T_c \sim 2.8$ К, обнаруженного для твердых растворов $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ при содержании свинца $z \sim 0.15-0.25$. Обнаружено, что увеличение давления до $P \leq 9$ kbar приводит к колоколообразной зависимости $T_c(P)$. Наблюдаемые зависимости связаны с влиянием гидростатического сжатия на зонную структуру твердого раствора и свидетельствуют о смещении при увеличении давления положения уровня Ферми E_F в пределах примесной полосы квазилокальных состояний In. При этом E_F проходит через максимум плотности примесных соединений при $P = 3-5$ kbar.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-00726-а), гранта Президиума РАН и НШ-2184.2008.2.

1. Введение

Теллуриды свинца и олова являются специфическими узкозонными полупроводниками, кристаллизующимися с большим количеством электрически активных собственных дефектов, вследствие чего в легированных кристаллах концентрация носителей тока при $T \rightarrow 0$ К остается неизменно высокой (порядка $n, p \sim 10^{18}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$) [1]. При легировании как бинарных материалов, так и их соединений (PbTe и SnTe образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}$) примесями III группы таллием и индием материалы приобретают новые и во многом необычные физические свойства. Так, в $\text{PbTe}:\text{In}$ и $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}:\text{In}$ при низких температурах $T < 20$ К наблюдаются долговременные процессы релаксации неравновесных электронов [2]; в $\text{PbTe}:\text{Tl}$, $\text{SnTe}:\text{In}$ и $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}:\text{In}$ при температурах ниже гелиевой наблюдается переход в сверхпроводящее (СП) состояние с относительно высокой для полупроводников критической температурой СП-перехода T_c , достигающей в $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ 4.2 К [3]. Указанные свойства этих соединений обусловлены тем, что при их легировании (In, Tl) образуются глубокие примесные состояния, расположенные на фоне разрешенного спектра и не сливающиеся с ним. Такие примесные состояния являются квазилокальными (резонансными) [4] и стабилизируют (пиннингуют) уровень Ферми, если количество собственных дефектов не превышает количество примеси. Расположение примесных состояний индия E_{In} зависит от состава твердого раствора. При больших значениях $z > 0.78$ E_{In} находится в зоне проводимости материала. Уменьшение количества свинца в соединении приводит к смещению E_{In} в запрещенную зону, и при $z < 0.6$ примесные состояния

углубляются в валентную зону $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}:\text{In}$. Отметим, что изменение состава приводит к перестройке энергетического спектра и соответственно к кардинальному изменению физических свойств твердого раствора. Так, при низких температурах наблюдается переход сверхпроводник-диэлектрик в $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ [5]. Энергия примесных состояний In зависит также и от количества введенного индия, с ростом содержания которого на шкале энергий дырок их энергия возрастает [6].

Гидростатическое сжатие также влияет на параметры зонной структуры — взаимное расположение основных зонных экстремумов и E_{In} — и является прецизионным инструментом управления энергетическими характеристиками материала. В литературе, однако, имеется весьма ограниченная информация о влиянии гидростатического сжатия на электрофизические свойства соединений A^4B^6 с примесями III группы элементов (в первую очередь In и Tl) и твердых растворов на их основе [2,7-9]. Кроме того, до сих пор отсутствует удовлетворительное теоретическое описание глубоких примесных состояний In и Tl в соединениях A^4B^6 , что делает особенно важным экспериментальное исследование этих материалов в условиях гидростатического сжатия — дополнительного инструмента для изучения примесных состояний индия в проводимости $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}:\text{In}$ и индуцированной ими сверхпроводимости.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве объекта исследования был выбран образец поликристаллического твердого раствора теллуридов

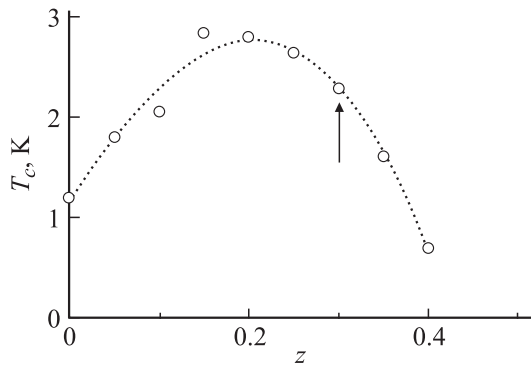


Рис. 1. Величина критической температуры сверхпроводящего перехода T_c в зависимости от содержания свинца z в твердом растворе $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$. Стрелкой отмечен выбранный для исследований состав твердого раствора с величиной ширины запрещенной зоны $E_g = 0.15$ eV.

свинца и олова состава $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ на основе следующих соображений (рис. 1).

1) Как следует из рис. 1, СП-переход в материале данного состава наблюдался при $T \approx 2.3$ К, что позволяет в экспериментально удобном температурном интервале 1.5–4.2 К проследить динамику изменения критической температуры СП-перехода в условиях гидростатического сжатия. На рис. 1 выбранный состав образца соответствует падающей „стороне“ зависимости $T_c(z)$, т.е. находится вблизи перехода СП–диэлектрик при $z > 0.4$ (по аналогии с [5]).

2) При содержании свинца $z = 0.65$ в твердом растворе $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}$ наблюдается бесщелевое состояние, что позволяет рассчитывать на относительно большое влияние всестороннего сжатия на низкотемпературную проводимость изученного образца с близким к бесщелевому состоянию составом $z = 0.3$.

3) Ранее [10] отмечалось, что растворимость примеси In в $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}$ достигает ~ 20 at.% (без признаков выпадения второй фазы), поэтому выбранное в работе содержание примеси In $x = 0.5$ является заведомо „малой“ концентрацией, сохраняющей локализацию примесных состояний в валентной зоне соединения.

Изучение электрофизических (в том числе СП) свойств $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ проводилось в образце, изготовленном по металлокерамической технологии. Было показано [11], что в халькогенидах свинца такая методика позволяет получать материалы, свойства которых близки к монокристаллическим образцам.

Контакты к образцу изготавливались с помощью серебряной токопроводящей пасты „контактол“. Измерения проводились на постоянном токе в диапазоне температур $T = 1.35$ –300 К в магнитных полях H до 1 Т (электромагнит). Критические параметры СП-перехода T_c и $H_{c2}(T)$ определялись из температурных и магнитопольных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ и $\rho(H)$ на уровне $\rho = 0.5\rho_N$ (ρ_N — сопротивление в нормальном состоянии при $T \leq 4.2$ К). Образец помещался в автономную камеру высокого давления, ана-

логичную [7,12], величина гидростатического сжатия до 12 kbar (при $T = 300$ К) определялась по изменению сопротивления манганинового датчика. При понижении температуры со скоростью 10 К/min наблюдался низкотемпературный сброс давления в камере $\Delta P \approx 3$ kbar, поэтому при $T < 77$ К используемый диапазон давлений был $P = 1$ bar–9 kbar при сохранении гидростатичности [12].

Отметим, что барические исследования низкотемпературной проводимости и СП-свойств $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te} : \text{In}$ с большим содержанием In ($N_{\text{In}} > 1$ at.%) ранее не проводились. Экспериментальные данные об удельном сопротивлении $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ при понижении температуры $1.35 < T < 300$ К в условиях гидростатического сжатия (1 bar–9 kbar, $T = 4.2$ К) приведены на рис. 2, a, b. Зависимости $\rho(T)$ имеют характерный для СП-образцов $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te} : \text{In}$ вид с учетом близости $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ к переходу СП–диэлектрик [5]. Более детально барические зависимости $\rho(T)$ и $\rho(H)$ изучались в гелиевой области температур $1.35 < T < 4.2$ К (рис. 2, a). Рис. 3 демонстрирует разрушение сверхпроводящего состояния $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ магнит-

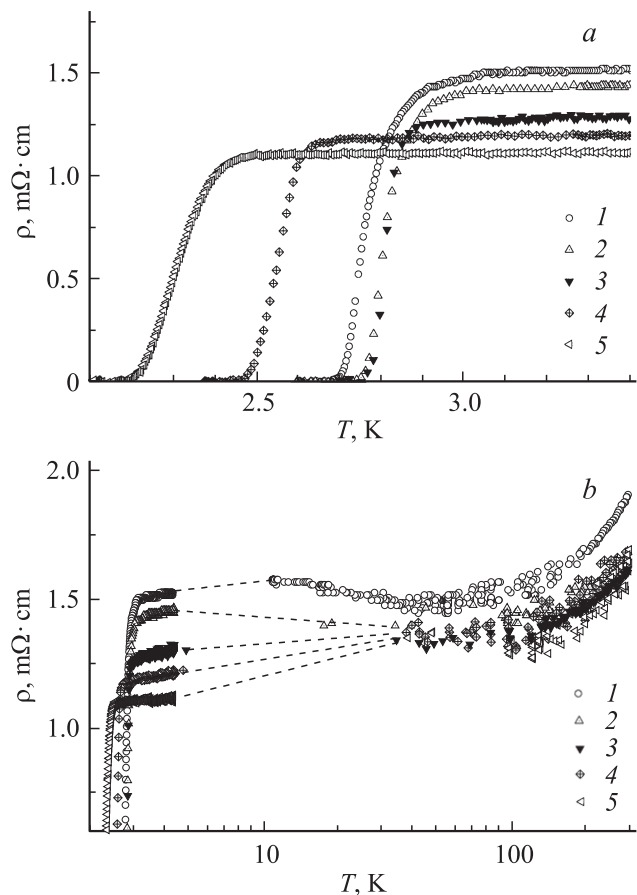


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления образца $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ при различных величинах гидростатического сжатия. P , kbar: 1 — 0.001, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 7, 5 — 9. a — в области СП-перехода, b — в температурном интервале до 300 К.

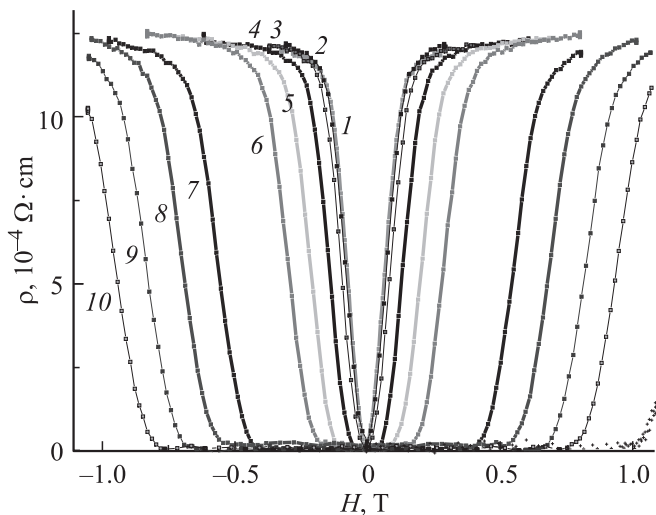


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления образца $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ от напряженности магнитного поля H при различных температурах ниже критической $T_c = 2.56$ К в условиях гидростатического сжатия $P = 7$ kbar, T , К: 1 — 2.45, 2 — 2.43, 3 — 2.42, 4 — 2.38, 5 — 2.31, 6 — 2.21, 7 — 1.96, 8 — 1.83, 9 — 1.69, 10 — 1.57.

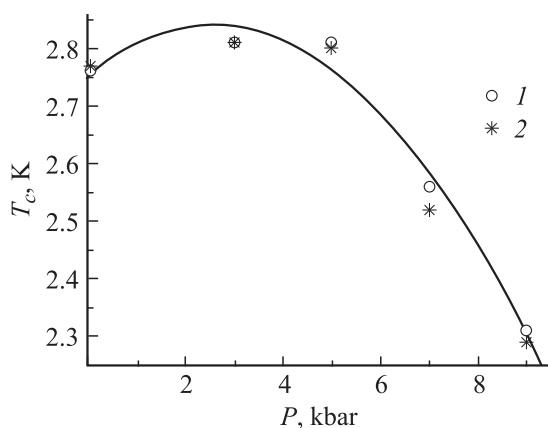


Рис. 4. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода в твердом растворе $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ от давления $P = 0.001$ –9 kbar. 1 — из данных по $\rho(T)$, 2 — из данных по $H_{c2}(T)$ при $T \rightarrow T_c$.

ным полем $H < 1$ Т при температурах ниже критической T_c . Представленные на рис. 3 зависимости были получены при фиксированном давлении $P = 7$ kbar и характерны для всей исследованной барической области 1 bar–9 kbar.

Критическая температура T_c определялась из экспериментальных данных, представленных на рис. 2 на уровне $\rho(T) = 0.5\rho_N$ и в зависимости от давления показана на рис. 4. Критические магнитные поля $H_{c2}(T)$ (при $T < T_c$) находились из данных рис. 3 также при $\rho(T) = 0.5\rho_N$. На основе этих данных при фиксированных давлениях (рис. 5) была получена зависимость производной второго критического магнитного поля по температуре при $T \rightarrow T_c$ в твердом растворе

ре $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ от степени гидростатического сжатия в $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}(P)$ (рис. 6). Экстраполяцией $H_{c2}(T)$ к значениям $H_{c2} = 0$ по данным магнитных измерений определялась критическая температура T_{cm} , также представленная на рис. 4. Как видно, значения T_{cm} близки к T_c , определенной из электрических измерений во всем диапазоне давлений $P \leq 9$ kbar.

Как было показано ранее [3,7,10,11], зависимости T_c от количества дополнительной акцепторной примеси N_a в $\text{PbTe} : (\text{Ti}, \text{N}_a)$, $\text{SnTe} : (\text{In}, \text{N}_a)$ ($T_c(N_a)$) и от содержания свинца z в $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te} : \text{In}$ ($T_c(z)$) обусловлены следующими факторами: 1) прохождением уровня Ферми через пик плотности квазилокальных состояний, расположенных на фоне разрешенного спектра валентной зоны соединения [10,11]; 2) взаимным расположением зон „легких,“ и „тяжелых“ (Σ, Δ) носителей [13] и энергетическим положением примесной полосы квазилокаль-

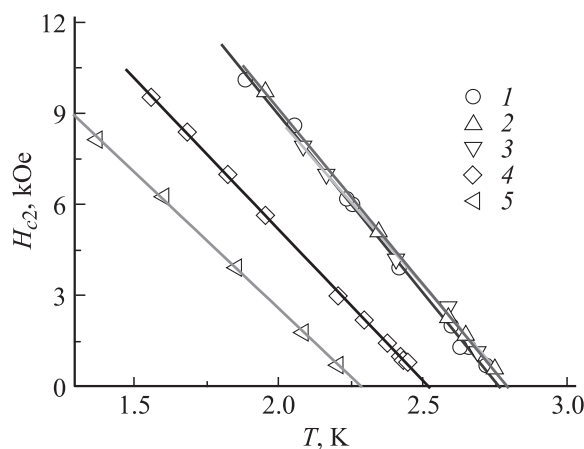


Рис. 5. Зависимость второго критического магнитного поля от температуры в твердом растворе $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ при изменении давления P , kbar (T_{cm} , К): 1 — 0.001 (2.77), 2 — 3 (2.81), 3 — 5 (2.80), 4 — 7 (2.52), 5 — 9 (2.29). Критическая температура по данным магнитных измерений T_{cm} определялась путем экстраполяции зависимостей $H_{c2}(T)$ к значениям $H_{c2} = 0$.

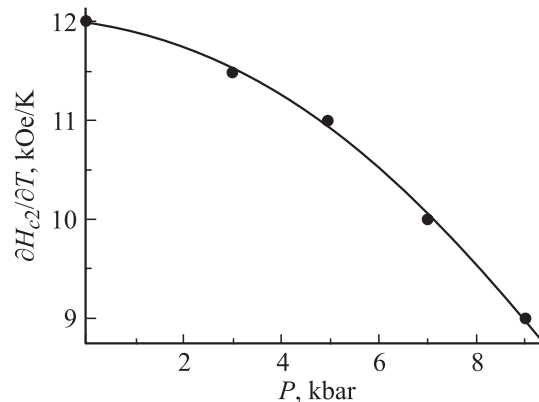


Рис. 6. Зависимость производной второго критического магнитного поля по температуре при $T \rightarrow T_c$ в твердом растворе $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ от степени гидростатического сжатия.

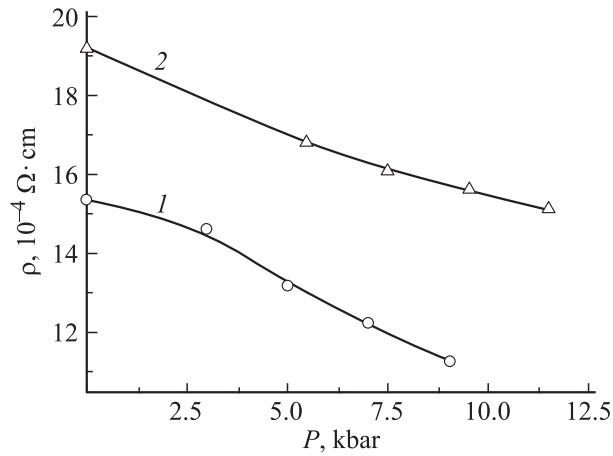


Рис. 7. Барические зависимости удельного сопротивления в твердом растворе $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$. T, K : 1 — 4.2, 2 — 300.

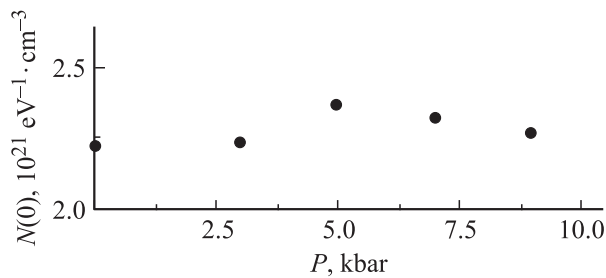


Рис. 8. Зависимость плотности состояний на уровне Ферми $N(0)$ в $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ от величины гидростатического сжатия P (расчет по формуле (1) в соответствии с данными рис. 6,7).

ных состояний индия E_{In} в спектре $\text{PbSnTe} : \text{In}$ [3,11]; 3) величиной вклада резонансного рассеяния, характеризующего интенсивность обмена электронами между зонными и примесными состояниями и зависящего от факторов 1 и 2 [14].

Как видно из рис. 4, барическая зависимость $T_c(P)$ имеет колоколообразный характер с максимумом $T_c \approx 2.8 \text{ K}$ в области давления $P \sim 2-4 \text{ kbar}$. Качественно поведение T_c подобно наблюдавшейся ранее в $\text{PbTe} : \text{Tl}$ и $\text{SnTe} : \text{In}$ зависимости T_c от концентрации дополнительной акцепторной примеси [10,11] (Na и избыточного Te соответственно), связанной с изменением положения E_F в пределах примесной полосы. По аналогии наблюдающийся в $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ барический „колокол“ $T_c(P)$ может соответствовать прохождению уровня Ферми $E_F(P)$ через пик примесных состояний In при смещении E_F под действием гидростатического сжатия и сканированию плотности примесных состояний индия, максимум которой соответствует максимуму T_c .

На рис. 7 представлены барические зависимости удельного сопротивления $\rho(P)$ при комнатной температуре и при $T = 4.2 \text{ K}$ (ρ_N). Как следует из эксперимента, с ростом давления сопротивление $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ монотонно уменьшается, что свидетельствует о некото-

ром уменьшении интенсивности резонансного рассеяния дырок в примесную полосу индия, наиболее заметном при низких температурах.

На основе экспериментальных данных для удельного сопротивления образца при $T = 4.2 \text{ K}$ ρ_N (рис. 7) были сделаны оценки плотности состояний на уровне Ферми $N(0)$ в расчете на один спин в соответствии с формулой [3]

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

Размерности величин в (1) имеют следующий вид:

$$[N(0)] = \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3},$$

$$[|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}] = \text{Oe/K}, \quad [\rho_N] = \Omega \cdot \text{cm}.$$

Результаты расчета приведены на рис. 8, из которого видно, что плотность состояний $N(0)$ в $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ мало изменяется во всем диапазоне используемых давлений и соответствует значениям $N(0)$, полученным ранее для $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ с содержанием свинца $z < 0.45$, что соответствует СП-области составов для этого материала [3]. Можно предположить, что увеличение давления, как и изменение количества свинца в твердом растворе, приводит к смещению E_{In} (и пиннигуемого им E_F) к потолку валентной зоны. При этом уменьшается суммарная (учитывая сложный спектр валентной зоны) плотность зонных состояний. Соответственно уменьшается взаимодействие зонных и примесных состояний и интенсивность резонансного рассеяния, как и следует из данных рис. 7. Это в свою очередь приводит к сужению полосы индия и росту плотности примесных состояний в максимуме. По-видимому, эти процессы в значительной мере компенсируют друг друга, и в результате суммарная плотность состояний изменяется мало, что и следует из рассчитанных величин $N(0)$ на рис. 8.

Таким образом, на основе экспериментальных данных о барических зависимостях параметров СП-перехода $T_c(P)$, $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$ и плотности состояний на уровне Ферми $N(0)$ в $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ можно предположить, что под действием давления квазилокальный уровень примесных состояний In E_{In} смещается к потолку валентной зоны, что согласуется с результатами работы [8]. Такое смещение E_{In} приближает начало перехода материала при увеличении P в диэлектрическое состояние, т.е. аналогично процессу фазового перехода, наблюдавшемуся ранее [3,5] в $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ при увеличении количества свинца в материале с фиксированным содержанием In .

3. Заключение

Экспериментально установлены зависимости критической температуры сверхпроводящего перехода T_c , второго критического магнитного поля H_{c2} и удельного сопротивления от степени гидростатического сжатия

в $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$. Полученные данные обнаруживают корреляцию в смещении положения примесных состояний In в энергетическом спектре материала с изменениями параметров сверхпроводящего состояния, что согласуется с концепцией примесных состояний In в $(\text{Sn}_{1-z}\text{Pb}_z)_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ и их роли в усилении сверхпроводящих свойств соединения. Применение гидростатического сжатия позволило осуществить сканирование пика плотности состояний уровнем Ферми и перевести $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ из сверхпроводящей области в переходную область, близкую к диэлектрическому состоянию.

Список литературы

- [1] Н.А. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6 . Наука, М. (1975). 196 с.
- [2] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН **172**, 875 (2002); А.И. Белогорохов, Б.А. Волков, И.И. Иванчик, Д.Р. Хохлов. Письма в ЖЭТФ **72**, 178(2000).
- [3] Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, С.А. Немов. ФТТ **43**, 1772 (2001).
- [4] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН **168**, 817 (1998).
- [5] В.И. Козуб, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, Д.В. Шакура, С.А. Немов. Письма в ЖЭТФ **84**, 37 (2006).
- [6] В.В. Голубев, Н.И. Гречко, С.Н. Лыков, Е.П. Сабо, И.А. Черник. ФТП **11**, 1704 (1977).
- [7] С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, М.Л. Шубников. ФТТ **26**, 3205 (1984).
- [8] Б.А. Акимов, В.П. Зломанов, Л.И. Рябова, С.М. Чудинов, О.Б. Яценко. ФТП **13**, 1293 (1979).
- [9] Ю.А. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования материалов в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Наука, М. (1968). 384 с.
- [10] Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, С.А. Немов. ФТТ **41**, 2132 (1999).
- [11] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. Письма в ЖЭТФ **35**, 517 (1982).
- [12] М.Л. Шубников. ПТЭ **5**, 178 (1981).
- [13] О.Е. Квятковский. ФТТ **32**, 2862 (1990).
- [14] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП **26**, 201 (1992).