

Низкотемпературная электропроводность и переход сверхпроводник—диэлектрик в твердых растворах $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$, связанный с примесными состояниями индия

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

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 24 декабря 2009 г.)

Исследованы низкотемпературные электрофизические характеристики (включая сверхпроводящие) в полупроводниковом твердом растворе $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с переменным содержанием индия $x = 0.05-0.2$. Обнаружено, что уменьшение количества примеси x в материале приводит к уменьшению температуры сверхпроводящего перехода T_c и „диэлектрическому“ состоянию материала. Эти эффекты проявляются в увеличении низкотемпературного ($T = 4.2\text{ K}$) сопротивления $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$ более чем на три порядка по сравнению с $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$. Уменьшение количества In в твердом растворе приводит также к принципиальному изменению вида температурной зависимости сопротивления от металлической в материале с $x = 0.2$ (уменьшение сопротивления с понижением температуры в интервале $300-4.2\text{ K}$) к полупроводниковой в образце с $x = 0.05$ (экспоненциальный рост сопротивления при $T < 25\text{ K}$). Эффект „диэлектризации“ материала при уменьшении количества примеси связан со смещением примесной полосы квазилокальных состояний индия к потолку валентной зоны легких дырок соединения и выходом ее в область запрещенной зоны твердого раствора.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 07-02-00726), Президиума РАН и № НШ-2184.2008.2.

1. Введение

Научный интерес к легированным соединениям на основе халькогенидов олова и свинца обусловлен физическими явлениями, связанными с резонансными примесными состояниями элементов III группы (In или Tl), расположенными на фоне спектра валентной зоны [1]. Это прежде всего пиннинг уровня Ферми E_F дырок при легировании, превышающем уровень концентрации собственных дефектов, резонансное рассеяние дырок в квазилокальных состояниях примеси, а также возникновение сверхпроводимости с критическими температурами T_c в гелиевой области температур [2]. Сверхпроводимость (СП) при $T > 0.4\text{ K}$ в $\text{PbTe}:\text{Tl}$, $\text{SnTe}:\text{In}$ и твердых растворах на их основе наблюдалась, когда полоса квазилокальных состояний In (или Tl) с высокой плотностью состояний (порядка $10^{21}\text{ eV}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$), стабилизирующая уровень Ферми, располагалась на фоне зоны тяжелых дырок [3].

Система полупроводниковых соединений $\text{SnTe}-\text{PbTe}$ образует непрерывный ряд твердых растворов замещения, в котором происходит инверсия зоны проводимости и валентной зоны при содержании PbTe 65 mol.% (рис. 1). Как показано в работе [2,4], в $\text{PbSnTe}:\text{In}$ критическая температура СП-перехода может достигать $T_c \sim 4.2\text{ K}$ (что на порядок превышает T_c для нелегированного SnTe [5] при отклонении от

стехиометрии), а второе критическое магнитное поле $H_{c2}(0) \approx 5 \cdot 10^4\text{ Oe}$.

В работах [2,6] показано, что параметры СП-перехода в $\text{PbSnTe}:\text{In}$ сильно зависят от состава матрицы. Это дает возможность управления электрофизическими и СП-свойствами данных материалов путем варьирования состава твердого раствора и изменения уровня легирования. Кроме того, введение элементов III группы в полупроводниковые соединения на основе $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ имеет практический интерес в связи с возможностью повышения термоэлектрической эффективности указанных материалов при учете резонансного рассеяния дырок в примесные состояния [7].

Одним из наиболее интересных эффектов, наблюдаемых при $T_c < 4.2\text{ K}$ в твердых растворах $\text{SnTe}-\text{PbTe}$, легированных In, является низкотемпературный переход сверхпроводник—диэлектрик (СП—Д), обнаруженный в [8]. Переход $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ из СП в диэлектрическое состояние происходит при увеличении содержания свинца $z > 0.6$, когда полоса квазилокальных состояний In смещается из глубины валентной зоны в запрещенную зону материала (рис. 1). В то же время известно, что в PbTe энергетическое положение квазилокального примесного уровня In смещается в область запрещенной зоны при увеличении концентрации In [9]. Поэтому в настоящей работе ставилась экспериментальная задача изучения температурных зависимостей сопротивления $R(T)$ и параметров СП-перехода при

изменении концентрации индия $x = 0.05–0.2$ и соответственно энергетического положения уровня In в образцах $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с фиксированным содержанием свинца $z = 0.5$. Обсуждается также вопрос о границе перехода СП–Д при изменении концентрации In и Pb в твердом растворе $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для исследования были отобраны образцы $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$, состав которых близок к бесщелевому состоянию материала (см. энергетическую диаграмму на рис. 1). Образцы с содержанием свинца $z = 0.5$ и различным количеством примеси In ($x = 0.05–0.2$) изготавливались по металлокерамической технологии, позволяющей добиться максимальной однородности по составу [4]. При синтезе образцов выдерживались следующие технологические параметры: сплавление в вакууме чистых исходных компонентов (Pb, Sn, In, Te) производилось при температурах 900–1000 К с последующим отжигом в течение 360 h при $T = 650^\circ\text{C}$ и быстрой закалкой. Полученные слитки, раздробленные до размеров зерен порядка 0.1–0.2 mm, прессовались под давлением $4 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ при $T = 380^\circ\text{C}$ и подвергались гомогенизирующему отжигу при $T = 660^\circ\text{C}$. Образцы, вырезанные на электроискровой установке, имели размеры $2 \times 4 \times 10 \text{ mm}$, потенциальные и токовые контакты к образцу изготавливались с помощью серебряной токопроводящей пасты „Контактол“. Результаты рентгеноструктурного

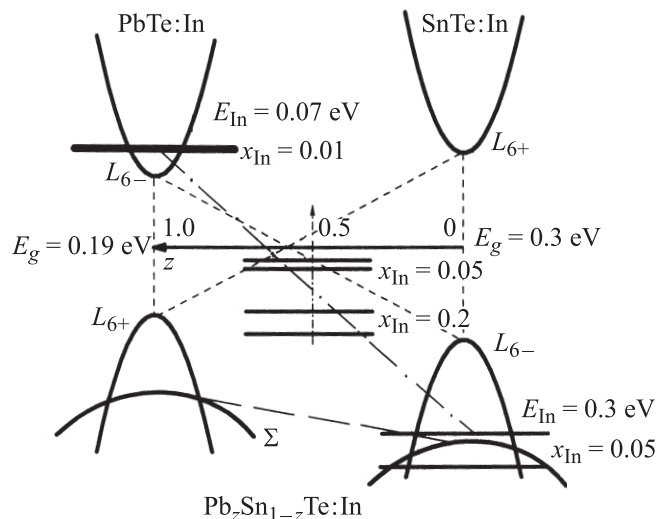


Рис. 1. Схема структуры энергетического спектра твердых растворов $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ по данным [1,7,14] и настоящей работы. Штриховые линии показывают движение экстремумов L -зон, штрихпунктирная линия — смещение квазилокального уровня In (при $x_{\text{In}} \leq 0.05$) в зависимости от состава твердого раствора.

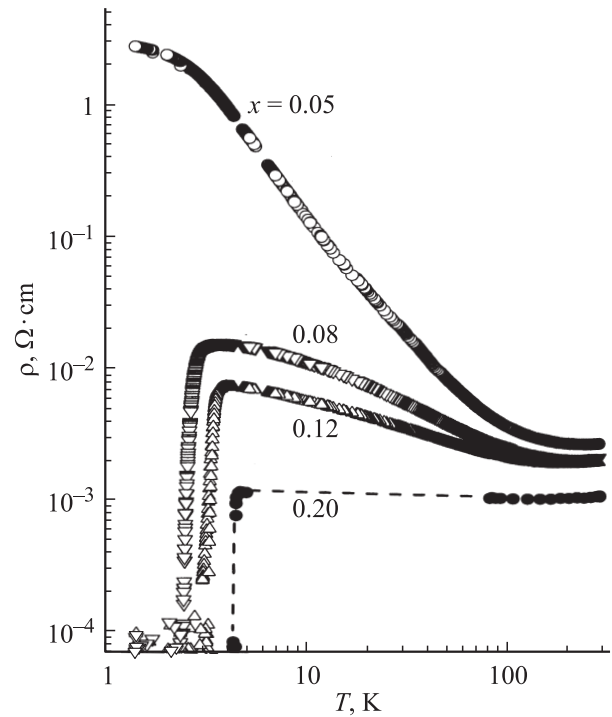


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления твердых растворов $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. Содержание индия x указано около кривых.

анализа показали отсутствие следов второй фазы во всех исследованных образцах.

Для изучения влияния уровня легирования примесью индия x на параметры СП-перехода сплавов $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ — T_c и $H_{c2}(T)$ — были проведены измерения электрического сопротивления ρ при температурах 1.4–300 К в магнитных полях до 1 Т и коэффициента Холла R при комнатной температуре. Концентрация дырок рассчитывалась по формуле $p = (1/eR)$.

Для образцов с содержанием In $0.08 \leq x \leq 0.2$ при понижении температуры в интервале $1.4 < T < 4.2 \text{ K}$ наблюдался переход в СП-состояние (рис. 2). По мере уменьшения содержания In в твердом растворе критическая температура уменьшалась, и при $x < 0.08$ сверхпроводимость исчезала. При этом концентрация дырок при комнатной температуре монотонно уменьшалась (от $6 \cdot 10^{21}$ при $x = 0.2$ до $2.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ при $x = 0.05$). Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$, представленные на рис. 2 для твердых растворов $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с содержанием примеси In $x = 0.05, 0.08, 0.12$ и 0.20 , при уменьшении x иллюстрируют фазовый переход от СП-состояния в $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$ при $T \approx 4.2 \text{ K}$ к экспоненциальному (до трех порядков) возрастанию удельного сопротивления в нормальном состоянии $\rho_{4.2\text{K}}$ с понижением температуры $T < 25 \text{ K}$ в $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$.

На рис. 3 показаны характерные зависимости сопротивления от магнитного поля $\rho(H)$ в СП-состоянии образца с $x = 0.2$. Из данных $\rho(H)$ для образцов № 1–3

Электрофизические характеристики и параметры СП-перехода образцов $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ (для образца с $x = 0.16$ приведены данные [8]): $\rho_{300\text{K}}$ и $\rho_{4.2\text{K}}$ — удельное сопротивление при $T = 300$ и 4.2K соответственно; $p_{300\text{K}}$ — холловская концентрация носителей заряда, определенная при $T = 300\text{K}$; T_c — температура сверхпроводящего перехода; $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T_c}$ — абсолютная величина производной второго критического магнитного поля по температуре, экстраполированная к T_c ; $N(0)$ — плотность состояний на уровне Ферми, рассчитанная на одну ориентацию спина; T_c и $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T_c}$ определялись из условия $\rho(T, H) = 0.5\rho_{4.2\text{K}}$.

x	$\rho_{300\text{K}}$, $\Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{4.2\text{K}}$, $\Omega \cdot \text{cm}$	$p_{300\text{K}}$, 10^{20}cm^{-3}	T_c , K	$ \partial H_{c2}/\partial T _{T_c}$, kOe/K	$N(0)$, $10^{21} \text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$	$H_{c2}(T)$, kOe
0.05	0.0027	2.8	2.6	—	—	—	—
0.08	0.0021	0.16	—	2.67	5.5	0.10	10
0.12	0.0020	0.0074	—	3.34	4.9	0.19	11
0.16	0.0010	0.0012	53	4.20	14	3.3	41
0.2	0.0010	0.0011	60	4.24	15	3.9	44

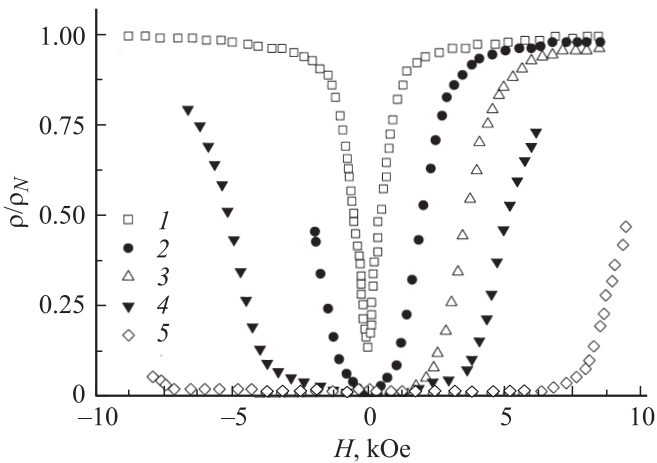


Рис. 3. Зависимости приведенного сопротивления ρ/ρ_N образца $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{Te}$ от магнитного поля в области СП-перехода. T , K: 1 — 4.1, 2 — 4.0, 3 — 3.9, 4 — 3.8, 5 — 3.5.

были построены температурные зависимости второго критического магнитного поля H_{c2} (рис. 4) и определены величины производной $|\partial H_{c2}/\partial T|_{T_c}$. На основании этих зависимостей были рассчитаны значения критического магнитного поля при нулевой температуре $H_{c2}(0) = 0.69T_c|\partial H_{c2}/\partial T|_{T_c}$ и сделаны оценки плотности состояний на уровне Ферми по формуле $N(0) = 2.84 \cdot 10^{14} \cdot \rho_{N-1}|\partial H_{c2}/\partial T|_{T \rightarrow T_c}$ [10], представленные в таблице.

Для обсуждения результатов обратимся к зонной диаграмме системы твердых растворов $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ (рис. 1), которая была построена на основании следующих данных о параметрах энергетического спектра.

1) Ширина запрещенной зоны теллурида свинца $E_g \approx 0.19\text{eV}$, теллурида олова $E_g \approx 0.3\text{eV}$ при 0K [11,12]. С увеличением количества свинца z в твердом растворе скорость сближения L -экстремумов валентной зоны и зоны проводимости в линейном приближении $\approx 6\text{meV/at.}\%$, бесщелевое состояние в

системе твердых растворов реализуется при содержании свинца $z \approx 0.65$.

2) Уровень индия E_{In} в PbTe находится в зоне проводимости на расстоянии 0.07eV от дна зоны при $x < 0.05$; с увеличением содержания примеси до $x = 0.20$ E_{In} смещается в сторону запрещенной зоны [9] со скоростью $dE_{\text{In}}/dx \sim 4\text{meV/at.}\%$. Энергетическое положение E_{In} , отсчитанное от потолка валентной зоны, в SnTe меняется от $E_{\text{In}} \sim 0.3\text{eV}$ при $x = 0.05$ до $E_{\text{In}} \sim 0.4\text{eV}$ при $x = 0.2$, находясь на фоне разрешенных состояний тяжелой Σ -зоны (наши оценки [13], выполненные из данных по холловской концентрации дырок с учетом сложного строения валентной зоны SnTe [14]). В твердом растворе $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с увеличением количества свинца E_{In} ($x = 0.05$) смещается к потолку валентной зоны [3].

3) Энергетическое расстояние между краями L -зоны легких дырок и Σ -зоны тяжелых дырок $\Delta E_v = 0.19\text{eV}$ для PbTe [3] и $\sim 0.3\text{eV}$ для SnTe [13]; таким образом, энергетическое положение Σ -зоны тяжелых дырок изменяется при переходе от SnTe к PbTe значительно слабее, чем E_{In} .

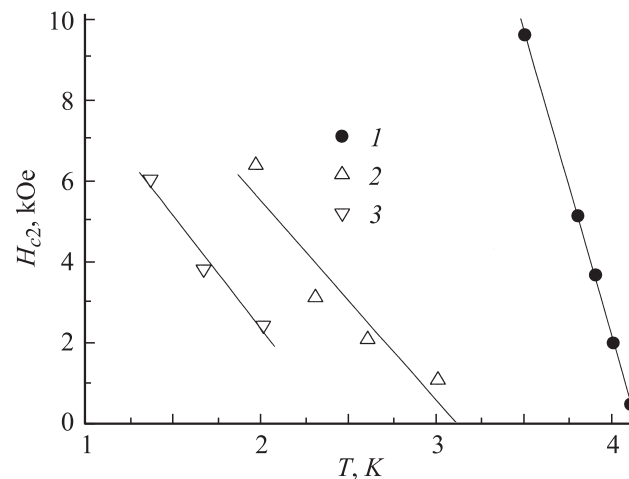


Рис. 4. Зависимости второго критического магнитного поля от температуры в образцах твердых растворов $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. x : 1 — 0.2, 2 — 0.12, 3 — 0.08.

Проведенные оценки показывают, что для исследованных составов $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ ширина запрещенной зоны $E_g \sim 0.07$ eV, положение вершины тяжелой зоны относительно вершины L -экстремума дырок $\Delta E_v \sim 0.3$ eV (рис. 1). Указанная схема энергетического спектра при $x = 0.05$ – 0.2 позволяет качественно объяснить полученные экспериментальные результаты. При максимальном количестве индия квазилокальные состояния In располагаются на фоне зоны тяжелых дырок. В таких образцах сверхпроводимость характеризуется максимальной $T_c = 4.24$ K и плотность состояний на уровне Ферми достигает значений $N(0) \leq 4 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ (см. таблицу).

При уменьшении содержания индия уровень In смещается в сторону запрещенной зоны соединения и выходит из зоны тяжелых дырок, что приводит к значительному падению концентрации дырок и уменьшению плотности состояний на уровне Ферми (см. таблицу). В результате уменьшается степень гибридизации квазилокальных состояний In и зонных состояний, ослабляется интенсивность резонансного рассеяния дырок (увеличивается энергетический барьер между зонными и примесными состояниями [15]) и уменьшается температура СП-перехода. При дальнейшем уменьшении концентрации In уровень E_{In} ущемляется в запрещенную зону твердого раствора, что в эксперименте приводит к экспоненциальному возрастанию удельного сопротивления при понижении температуры (рис. 2, 5). На рис. 5 представлена температурная зависимость сопротивления в образце $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Te}$; там же показаны данные [8] для $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$. Отметим, что в работе [8] в серии образцов $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ с фиксированным содержанием индия $x = 0.16$ при увеличении содержания свинца вплоть до $z = 0.8$ наблюдался аналогичный

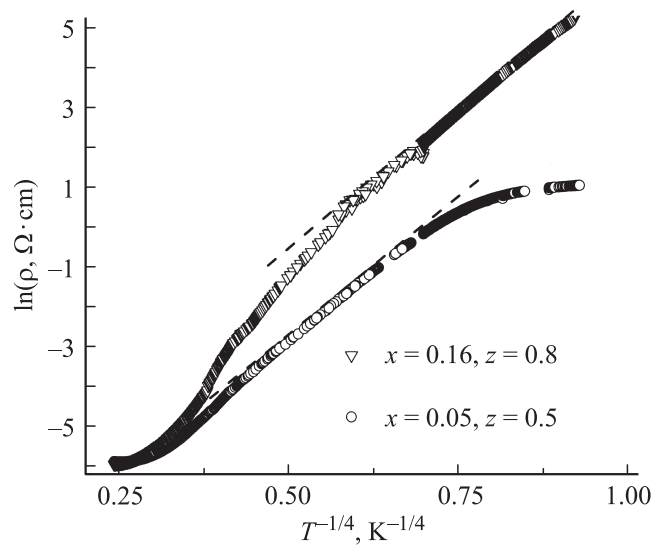


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов твердых растворов $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ ($x = 0.05$) и $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$ ($z = 0.8$) (данные работы [8]) в области диэлектрического состояния.

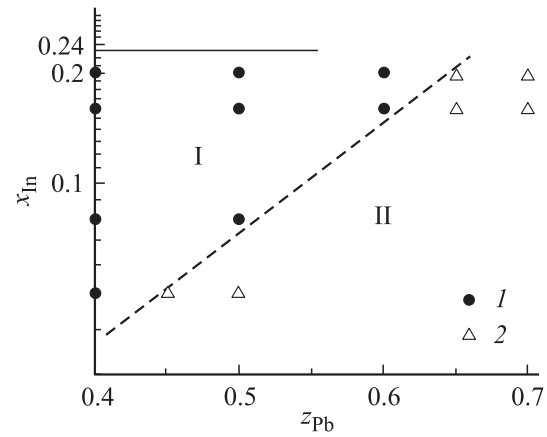


Рис. 6. Фазовая граница между СП-состоянием (I) и диэлектрическим состоянием II твердых растворов $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ в координатах $x_{\text{In}} - z_{\text{Pb}}$. 1, 2 — составы, обладающие СП- и диэлектрическим состояниями соответственно. Горизонтальная сплошная линия ограничивает предел растворимости примеси индия в $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ [2,4].

переход от СП-состояния материала к экспоненциальной зависимости $\rho(T)$. Из данных рис. 5 следует, что в диапазоне температур $4 < T < 25$ K в образцах обоих составов выполняется закон Мотта $\rho_h = \rho \exp((T_0/T)^{1/4})$ [16] при близких значениях $T_0 \approx 4 \cdot 10^4$ K [8] (линейная аппроксимация $\ln \rho = f(T^{-0.25})$ для образцов $z = 0.8$, $x = 0.16$ и $z = 0.5$, $x = 0.05$ показана штриховыми линиями). Можно предположить, что для указанных составов температурная зависимость удельного сопротивления ρ при $T < 25$ K отражает прыжковый механизм проводимости по локализованным примесным состояниям In, расположенным в области запрещенной зоны. Это предположение соответствует наблюдаемой в эксперименте (рис. 2) диэлектризации образца.

Полученные данные наряду с результатами [2,3,8,13] позволили построить фазовую диаграмму $x_{\text{In}} - z_{\text{Pb}}$ (рис. 6), иллюстрирующую переход от сверхпроводящего к диэлектрическому низкотемпературному состоянию в твердых растворах $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ при изменении состава матрицы (содержания свинца z) и концентрации индия x в пределах растворимости $x < 0.24$ [2,4]. На рис. 6 (символ 1) показаны составы образцов твердых растворов $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$, в которых наблюдается СП-состояние при $T > 0.4$ K. Под штриховой линией диаграммы (рис. 6, символы 2) отмечены составы, в которых сверхпроводимость отсутствует и реализуется „диэлектрическое“ состояние, характеризующееся экспоненциальной температурной зависимостью сопротивления с понижением температуры. Область I существования СП-состояния $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ распространяется на содержание свинца $z < 0.45$ при концентрации In $0.05 < x < 0.2$. Область II диэлектрического состояния распространяется на значения $z > 0.45$ при содержании In $0.05 < x < 0.2$. Таким образом, в области температур

$T \leq 4.2$ К в $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ можно определить смещение перехода СП–Д по составу твердого раствора при заданной концентрации легирующей примеси In.

3. Заключение

Исследован переход СП–Д в твердом растворе $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$, наблюдающийся при уменьшении содержания индия в соединении. Установлено, что при содержании свинца $z = 0.5$ он происходит при $x < 0.08$ и связан со смещением E_{In} в область запрещенной зоны соединения, что подтверждается наблюдением при низких ($T < 25$ К) температурах зависимостей $\rho(T)$, характерных для прыжковой проводимости по примесным состояниям индия. На основании полученных результатов построена фазовая диаграмма, позволяющая прогнозировать низкотемпературные электрофизические характеристики полупроводникового соединения $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ для заданного состава и уровня легирования In.

Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН **145**, 51 (1985).
- [2] Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, С.А. Немов. ФТТ **43**, 1772 (2001).
- [3] А.В. Березин, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. ФТТ **35**, 53 (1993).
- [4] Г.С. Бушмарина, И.А. Драбкин, В.В. Компаниец, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, М.А. Шахов. ФТТ **28**, 1094 (1986).
- [5] R.A. Hein, P.H.E. Meijr. Phys. Rev. **179**, 497 (1969).
- [6] G.S. Bushmarina, I.A. Drabkin, D.V. Mashovets, R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.A. Shachov. Physica B **169**, 687 (1991).
- [7] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП **26**, 201 (1992).
- [8] В.И. Козуб, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, Д.В. Шакура, А.В. Черняев, С.А. Немов. Письма в ЖЭТФ **84**, 37 (2006).
- [9] В.В. Голубев, Н.И. Гречко, С.Н. Лыков, Е.П. Сабо, И.А. Черник. ФТП **11**, 1704 (1977).
- [10] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. Письма в ЖЭТФ **35**, 517 (1982).
- [11] М.А. Коржуев. Теллурид германия и его свойства. Наука, М. (1986). 104 с.
- [12] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Наука, М. (1968). 348 с.
- [13] Р.В. Парфеньев, И.Ю. Смирнов, А.В. Черняев, Д.В. Шамшур, С.А. Немов, В.И. Прошин. НТ-34. Тез. докл. Ростов н/Д (2006). Т. 2. С. 266.
- [14] О.Е. Квятковский. ФТТ **32**, 2862 (1990).
- [15] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН **172**, 875 (2002).
- [16] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979). 344 с.