

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА НОВОГО ТЕЛЛУРИДНОГО СТЕКЛА В СИСТЕМЕ Si—Ag—Te ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

А. А. Андреев, И. В. Берман, Т. З. Кыстаубаев,
Б. Т. Мелех, В. И. Сидоров, Хан Цуй-Инь

У теллуридных стекол $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ и $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ при давлении $P_c \approx 70$ кбар происходит переход диэлектрик—металл андерсоновского типа. Вблизи P_c появляется сверхпроводимость с критической температурой T_c , растущей при сжатии в интервале давлений $P_c - 130$ кбар. В этой же области давлений измерены кривые критических магнитных полей $H_{c2}(T)$. Рассматривается роль эффектов локализации в поведении электрических и сверхпроводящих характеристик.

Исследования электрических и сверхпроводящих свойств аморфных полупроводников при высоких давлениях интересны с различных точек зрения. С одной стороны, они полезны для развития существующих представлений о сверхпроводимости в неупорядоченных веществах вблизи перехода диэлектрик—металл, индуцированного давлением. С другой стороны, такие исследования способствуют уточнению фазовой диаграммы вещества, определению областей устойчивости стекла к внешним воздействиям и могут быть в принципе использованы при анализе механизма стеклообразования.

У большого числа халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) [$a\text{-As}_2\text{S}_3$, $a\text{-As}_2\text{Se}_3$, $a\text{-As}_2\text{Se}_5$, $a\text{-As}_2\text{Te}_3$, $a\text{-Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$, $a\text{-Ge}_2\text{Se}_3$, $a\text{-GeTe}$, $a\text{-Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$, $a\text{-Al}_{23}\text{Te}_{77}$] электросопротивление R при комнатной температуре, оптическая щель E_g (в $a\text{-As}_2\text{S}_3$, $a\text{-As}_2\text{Se}_3$) и активационные энергии E_a , определенные по температурным зависимостям $R(T)$ в $a\text{-As}_2\text{Te}_3$, $a\text{-As}_2\text{Se}_3$, $a\text{-Ge}_2\text{Se}_3$, $a\text{-Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ и $a\text{-Al}_{23}\text{Te}_{77}$, плавно уменьшаются с ростом давления [1^{-3}]. Совпадение удвоенного значения $2E_a$ с величиной E_g в $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ при давлениях до 100 кбар указывает на то, что уровень Ферми расположен в середине запрещенной зоны в указанной области давлений. В этих халькогенидных стеклах при давлениях P_c , характерных для данного вещества, наблюдается переход Д—М, по-видимому, андерсоновского типа.

Некоторые ХСП ($\text{Si}_{100-x}\text{Te}_x$ ($x \leq 6$), $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, $\text{Si}_{20}\text{Te}_{80}$, $\text{Ge}_{20}\text{S}_{80-x}\text{Si}_x$) испытывают переход стеклообразный диэлектрик—кристаллический металл, сопровождающийся резким падением R на несколько порядков величины. Интересно отметить, что небольшое изменение концентрации составляющих соединения компонент или частичное замещение одного из элементов может качественно изменить характер перехода Д—М.

В работе исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$, температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние и критические магнитные поля $H_{c2}(T)$ у впервые синтезированных стекол $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$, $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$. Стекла синтезированы из элементов сверхвысокой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при 1000°C в течение 6—7 ч при периодическом перемешивании. Закалка расплава производилась от температуры печи до 0°C путем погружения ампулы в воду со льдом. Проведены также рентгеноструктурные исследова-

дования исходных образцов $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ и образцов, подвергнутых воздействию высоких давлений до 100 кбар.

Давление создавалось с использованием наковален из ВК-3 и из полукристаллических алмазов методом, описанным в [4], и измерялось с точностью $\sim 10\%$ при помощи свинцового манометра, помещенного рядом с образцом в камере высокого давления. Сопротивление измерялось по четырехконтактной схеме. Измерения проводились при последовательном увеличении и уменьшении давления, что позволяло увеличить точность в определении относительных величин при изменении P и ρ и исследовать обратимость наблюдаемых эффектов. Кривые $H_{c2}(T)$ измерялись в сверхпроводящем соленоиде при ориентации тока через образец перпендикулярно магнитному полю.

При $T=300\text{ К}$ и $P=0$ в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ и $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ значение $\rho \approx 10^5 \div 10^6$ Ом·см. При увеличении P до 150 кбар ρ у образцов обоих

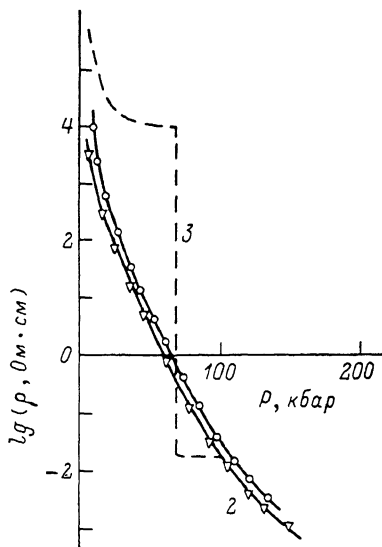


Рис. 1. Зависимости $\lg \rho$ от давления в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ (1), $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ (2), $a\text{-Si}_{20}\text{Te}_{80}$ (3).

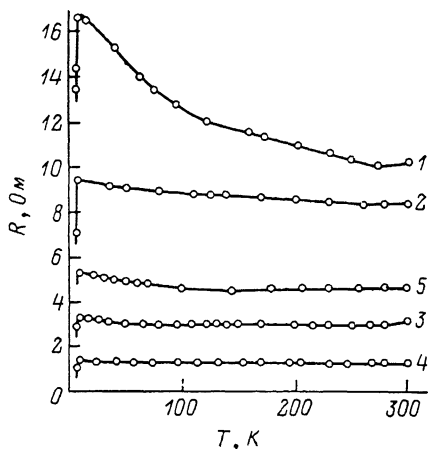


Рис. 2. Зависимости $R(T)$ в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ (1—4) и $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ (5) при $P=90$ (1), 95 (2), 130 (3), 150 (4) и 120 кбар (5).

составов плавно уменьшается на 6—7 порядков. Наблюдается относительно небольшое необратимое изменение ρ в несколько раз при уменьшении P от значения 150 кбар до нуля, характерное для большинства ХСП, подвергнутых действию высоких давлений. Сжатие образца $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ до $P \approx 200$ кбар приводит к необратимым изменениям ρ при уменьшении P до 0. В этом случае проводимость σ после снятия давления увеличивается на 2 порядка по сравнению с ее значением до сжатия.

На рис. 1 приведены зависимости ρ от P ($T=300\text{ К}$) в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ и $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ (сплошные кривые). Для сравнения приведена зависимость ρ от P у объемного стекла $a\text{-Si}_{20}\text{Te}_{80}$ (штрихи).

На рис. 2 представлены зависимости $R(T)$ $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ и $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ при различных давлениях.

При давлениях ниже 80 кбар ρ в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ и $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ возрастает при охлаждении (в области температур 300—200 К) по экспоненциальному закону. В области давлений выше 80 кбар наблюдается возрастание сопротивления при понижении температуры вплоть до начала сверхпроводящего перехода. Величина этого возрастания постепенно уменьшается при увеличении давления. При $P > 150$ кбар в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ и при $P > 100$ кбар в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ ее значение составляет несколько процентов.

В области давлений $P \approx 80$ кбар в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ появляется сверхпроводимость со значением T_c , возрастающим при сжатии со скоростью $dT_c/dP = 0.1$ К·кбар⁻¹. Критическая температура достигает максимального значения 6.4 К при $P = 130$ кбар и затем монотонно уменьшается при увеличении P до 200 кбар. Поведение T_c при сжатии обратимо, если величина приложенного давления не превышает 140–150 кбар. При уменьшении давления от значения $P = 200$ кбар наблюдается необратимое поведение T_c : при $P < 100$ кбар переходы в сверхпроводящее состояние становятся двухступенчатыми. Верхней ступени соответствует практически не зависящее от давления значение $T_c = 5.6$ К, а нижней — T_c , уменьшающееся при уменьшении давления до $T_c < 1.5$ К. В $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ T_c также растет при сжатии в интервале давлений 80–120 кбар. Зависимости T_c от P приведены на рис. 3.

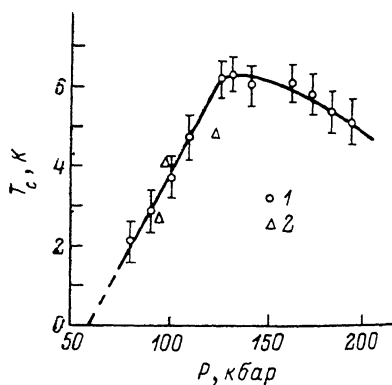


Рис. 3. Зависимости T_c от давления в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ (1), $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_5\text{Te}_{80}$ (2).

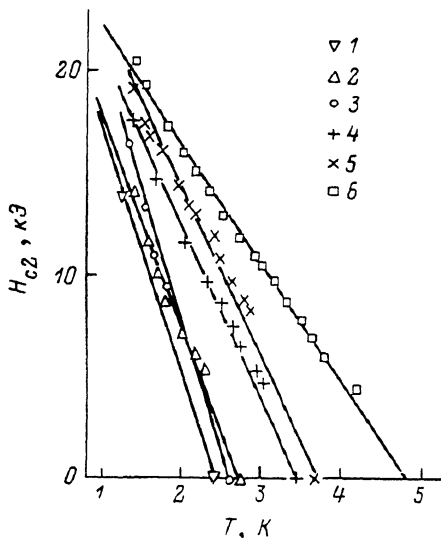


Рис. 4. Кривые критических магнитных полей в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ при $P = 85$ (1), 86 (2), 88 (3), 95 (4), 100 (5) и 112 кбар (5).

Наблюдаемое возникновение сверхпроводимости под действием давления не может быть связано с радикальным изменением структуры образцов при сжатии. Рентгеноструктурные исследования образцов $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$, подвергнутых действию давления порядка 100 кбар, показали, что образцы сохраняют аморфность при приложении и последующем снятии давления. При повторных измерениях, проведенных через полгода, эти образцы оставались аморфными. Ближний порядок у исходных образцов и образцов, подвергнутых воздействию высоких давлений, сохраняется практически неизменным.

Результаты рентгеноструктурных исследований и обратимость поведения электрических и сверхпроводящих характеристик в области давлений $P < 150$ кбар указывают на то, что сверхпроводимость появляется и существует в аморфной фазе $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$. Переход от диэлектрического состояния к металлическому происходит приблизительно при тех же давлениях, при которых появляется сверхпроводимость, и связан, по-видимому, с пересечением порога подвижности E_c уровнем Ферми E_F (переход Д—М андерсоновского типа).

Кажется наиболее вероятным, что в механизме роста T_c при увеличении давления (при удалении E_F от E_c в металлическую область) существенную роль играет ослабление эффектов локализации электронов проводимости. Вопрос о влиянии эффектов локализации электронов на сверхпроводимость остается в настоящее время нерешенным. Рассматривается несколько возможных механизмов этого явления: увеличение эффектив-

ного кулоновского псевдопотенциала μ^* за счет ослабления диффузии электронов при приближении E_F к E_c [5], усиление влияния флуктуационных эффектов вблизи E_c [6], уменьшение плотности электронных состояний $N(E_F)$ при $E_F \rightarrow E_c$ [7].

Определенную информацию о механизме влияния локализации электронов на сверхпроводимость можно получить из измерений кривых критических магнитных полей. Кривые критических полей $H_{c2}(T)$ в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ измерялись в интервале 80—110 кбар в области температур от T_c до 1.4 К. Величина H_{c2} определялась по пересечению прямолинейного участка кривых разрушения сверхпроводимости магнитным полем с прямой линией, соответствующей постоянному значению сигнала при переходе образца в нормальное состояние. В этом интервале давлений $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ — жесткий сверхпроводник. Величина производной $dH_{c2}/dT|_{T_c}$ уменьшается от 12 кЭ/К при $P=80$ кбар до 6.5 кЭ/К при $P=110$ кбар. Кривые критических магнитных полей $H_{c2}(T)$ при различных давлениях приведены на рис. 4.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что форма кривых $H_{c2}(T)$ отличается от рассматриваемой в теории «грязных» сверхпроводников параболической зависимости H_{c2} от T [8]. H_{c2} в $a\text{-Si}_{15}\text{Ag}_{15}\text{Te}_{70}$ увеличивается с понижением температуры практически линейно вплоть до $T \approx 1.4$ К. Отклонение кривых $H_{c2}(T)$ от теоретических наблюдается экспериментально у ряда аморфных образцов (например, MoRe [9]). Значительное отклонение формы кривых $H_{c2}(T)$ от параболы, регистрируемое в [10] для сильно разупорядоченных тонких композиционных пленок In/InO_x , связывается с заметным влиянием эффектов локализации. Поэтому весьма возможно, что отклонение кривых $H_{c2}(T)$ от параболического закона у аморфных халькогенидов, металлизующихся под действием давления, также является следствием этого эффекта, который проявляется особенно сильно вблизи перехода Д—М.

В связи с наблюдаемым отклонением кривых $H_{c2}(T)$ от параболы возникает вопрос о применимости соотношения

$$N(E_F) = (1/8\text{сеч}p) (dH_{c2}/dT)_{T_c} \quad (1)$$

для оценки плотности электронных состояний $N(E_F)$ на уровне Ферми. Это соотношение выведено в теории ГЛАГ (Гинзбурга—Ландау—Абрикосова—Горькова) для «грязного» сверхпроводника с металлическим типом проводимости. Применимость этого соотношения в непосредственной близости к точке перехода Д—М не очевидна.

Тем не менее представляет интерес воспользоваться соотношением (1) для оценки величины $N(E_F)$. Ошибка в определении абсолютной величины $N(E_F)$, связанная в первую очередь с неточностью в определении ρ из-за невозможности учесть изменение размеров образца при сжатии, может достигать $\sim 50\%$. Однако ошибка в относительном изменении $N(E_F)$ при измерениях на одном и том же образце существенно меньше, так как трудно ожидать большого изменения размеров образца в той области давлений (~ 100 кбар), где режим сжатия приближается к квазигидростатике (наибольшее отклонение от квазигидростатического режима в камере используемого типа наблюдается в области давлений до 25—30 кбар). При увеличении давления $N(E_F)$ растет приблизительно по линейному закону со скоростью

$$d \ln N(E_F)/dP = (0.33 \pm 0.08) \cdot 10^{-1} \text{ кбар}^{-1}$$

и составляет при $p=100$ кбар $(6 \div 10) \cdot 10^{32} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эрг}^{-1}$.

На основании известных экспериментальных данных пока не представляется возможным разделить и оценить относительный вклад различных механизмов влияния локализации на сверхпроводимость. Полученные в настоящей работе результаты указывают на то, что рост T_c по мере

удаления E_F от E_c (с металлической стороны перехода Д—М) в заметной степени связан с ростом $N(E_F)$.

Авторы благодарят Н. А. Хатанову за проведение рентгеноструктурных исследований.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Minomura S.* Amorphous Semicond. Technol. and Devices, Tokyo e. a., Amsterdam e. a., 1981, p. 245—254.
- [2] *Gopal E. S., Parthasarathy G.* Bull. Matt. Sci., 1985, vol. 7, N 3—4, p. 271—302.
- [3] *Берман И. В., Брандт Н. Б., Костылева И. Е.* и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 43, № 1, с. 48—50.
- [4] *Брандт Н. Б., Берман И. В., Куркин Ю. П., Сидоров В. И.* ПТЭ, 1975, № 1, с. 204—206.
- [5] *Anderson P. W., Muttalib K. A., Ramakrishnan T. V.* Phys. Rev., 1983, vol. B28, p. 117—120.
- [6] *Kapitulnik A., Kottlar G.* Phys. Rev. Lett., 1985, vol. 54, N 5, p. 473—476.
- [7] *McMillan W. L.* Phys. Rev. B, 1981, vol. 24, N 5, p. 2739—2743.
- [8] *Werthamer N. R., Helfan E., Hohenberg P. C.* Phys. Rev., 1966, vol. 147, N 1, p. 295—298.
- [9] *Carter W. L., Poon S. J., Hull G. W., Geballe T. H.* Sol. St. Comm., 1981, vol. 39, N 1, p. 41—46.
- [10] *Hebard A. F., Paalanen M. A.* Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, N 7, p. 4063—4066.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
2 октября 1987 г.
В окончательной редакции
9 марта 1988 г.