

# Магнитная восприимчивость и сверхпроводимость сплавов $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ в зависимости от содержания In

© M.Z. Tahar\*\*, С.А. Немов\*, Д.И. Попов\*\*, Д.В. Шамшур

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

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

\*\* Physics Department, SUNY Brockport, Brockport, USA

E-mail: nemov\_s@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 октября 2002 г.)

Обсуждаются экспериментальные результаты исследования сверхпроводимости сплавов  $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}$  ( $z = 0.2$ ), легированных In. Сверхпроводящий переход регистрировался одновременным измерением сопротивления и магнитной восприимчивости в серии образцов с разным содержанием индия (2–12 mol.% InTe). Сверхпроводящий переход по магнитной восприимчивости наблюдался в среднем на 0.1 К ниже по температуре, чем переход по сопротивлению. Повышение температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  с увеличением содержания индия носит пороговый характер, причем  $T_c$  пропорциональна величине обратной плотности электронных состояний на уровне Ферми. Наблюдаемые особенности экспериментальных данных находят объяснение в концепции примесных резонансных состояний индия в материале.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-02-17685) и гранта Президиума РАН по программе „Квантовая макрофизика“.

Наряду с нетрадиционными сверхпроводящими материалами, широко исследуемыми в последнее время, такими как ВТСП материалы [1], сверхпроводники с тяжелыми фермионами [2], в которых эффективная масса носителей заряда может быть порядка 100 масс свободного электрона, и интерметаллические соединения  $\text{MgB}_2$  [3], исследованные в настоящей работе твердые растворы  $\text{PbSnTe}$  с примесью In относятся к новому классу сверхпроводящих материалов. Такими материалами являются полупроводники  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированные элементами III группы (In, Tl). Они обладают необычными физическими свойствами, обусловленными существованием резонансных состояний этих примесей на фоне валентной зоны [4,5].

Интерес к полупроводникам  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированным In, объясняется уникальными свойствами этой примеси, которые включают в себя высокую растворимость (до 20 at.%) и малый радиус электронных состояний. Примесные состояния индия локализованы в пределах 1–2 элементарных ячеек ( $\sim 6 \text{ \AA}$ , [6]), и в большинстве твердых растворов, из-за малости запрещенной зоны расположены на фоне разрешенных зон электронных состояний. В частности, в твердых растворах  $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}:\text{In}$  положение уровня In меняется в зависимости от состава матрицы. В сплавах  $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}:\text{In}$  ( $z < 0.72$ ) резонансный уровень In расположен на фоне состояний валентной зоны. Наиболее яркими проявлениями резонансных состояний являются стабилизация (пиннинг) уровня Ферми и резонансное рассеяние дырок с энергиями, попадающими в полосу примесных состояний. Стабилизация уровня Ферми приводит к высокой пространственной электрической однородности образцов  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , что является практически важным для этого

класса материалов, характеризующегося значительными отклонениями от стехиометрии (достигающих величин порядка 0.1 at.% и более).

Дополнительный интерес к подобным материалам связан с проявлением сверхпроводящих свойств с высокой для полупроводников критической температурой  $T_c$  вплоть до гелиевых температур [4,5,7].

В настоящей работе представлены результаты одновременного измерения магнитной восприимчивости и электропроводности в  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с переменным содержанием индия от 2 до 20 mol.% InTe. Ранее исследованная система  $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}$  с 16 at.% индия и переменным „z“ [5,8] показала наличие сверхпроводящего перехода по сопротивлению; при этом магнитная восприимчивость не исследовалась.

## 1. Эксперимент

Все измерения выполнены на поликристаллических образцах со средним размером зерна порядка 200 микрон. Образцы синтезированы методом порошковой металлургии и отожжены при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 100 часов. Образцы имели длину не более 2 см, сечение не более  $5 \text{ mm}^2$  и вес  $\sim 1 \text{ г}$ .

Измерения магнитной восприимчивости на переменном токе и сопротивления были осуществлены одновременно. Для измерения магнитной восприимчивости использовались катушки индуктивности с геометрией, аналогичной описанной в литературе (Максвелл [9]), вместе с синхронным детектором и цифровым многофункциональным генератором. Цифровой контроль позволял установить частоту возбуждения в пределах от нескольких герц до нескольких килогерц. Измерение

восприимчивости производилось на частоте 208 Hz, чтобы избежать гармоник несущей частоты электросети. Индукционные катушки были намотаны вокруг тонкостенного стеклянного дьюара, который в свою очередь был погружен в жидкий  $^4\text{He}$ . Температура образца варьировалась от 1.3 до 300 K и измерялась с помощью калиброванного кремниевых диода и давления паров  $^4\text{He}$ .

Для измерения удельного сопротивления на образцах были сделаны четыре контакта с помощью смеси эпоксидной смолы с серебром, которая хорошо себя зарекомендовала при многократном охлаждении образцов до гелиевых температур. Измерения сопротивления на переменном (AC) и постоянном (DC) токе выполнены при  $100\ \mu\text{A}$  и  $10\ \text{mA}$  соответственно. AC-измерения проводились на частоте 500 Hz. Термоэлектрические явления на контактах и возможный градиент температуры вдоль образца не принимались во внимание, хотя было сделано все возможное, чтобы уменьшить их влияние.

Образец внутри тонкостенного стеклянного дьюара охлаждался до температуры  $T \sim 80\ \text{K}$ , при этом регистрировались данные по сопротивлению. Для записи экспериментальных данных использовался промышленный пакет LabView с 16-канальной картой сбора информации. Затем в криостат перекачивался жидкий гелий для охлаждения катушек соленоида. Как только катушки соленоида оказывались полностью погружены в жидкий гелий, производилась калибровка катушек с одновременным продолжением записи сигнала по сопротивлению. Далее происходило радиационное охлаждение внутреннего сосуда Дьюара с образцом до  $T \sim 5\ \text{K}$ . Затем жидкий гелий через капилляр поступал в объем с образцом, откуда впоследствии откачивался для дальнейшего понижения температуры. Для обеспечения возможности повышения температуры нагреватель был намотан бифилярно на держатель образца из нитрида бора.

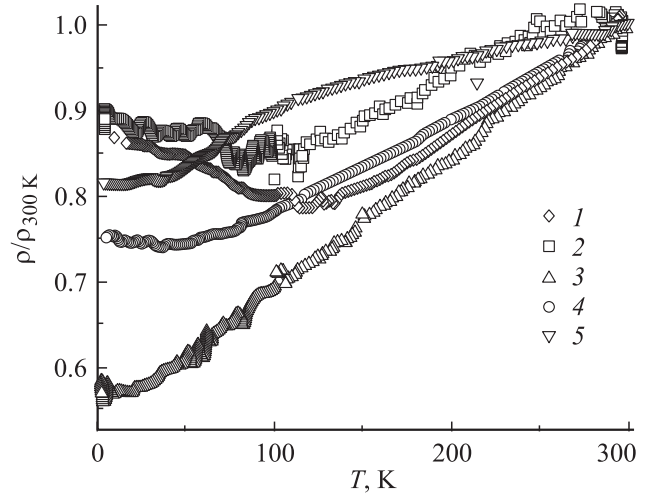
Сверхпроводящий переход регистрировался по скачку сопротивления при изменении температуры и внешнего магнитного поля, а также из магнитных измерений. Плотность электронных состояний на уровне Ферми  $g(\varepsilon_F)$  оценивалась из данных по измерению второго критического поля  $H_{c2}$  около температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Тогда для двух ориентаций спина [10]

$$g(\varepsilon_F) = 5.68 \cdot 10^{14} \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \right|_{T \rightarrow T_c}, \quad (1)$$

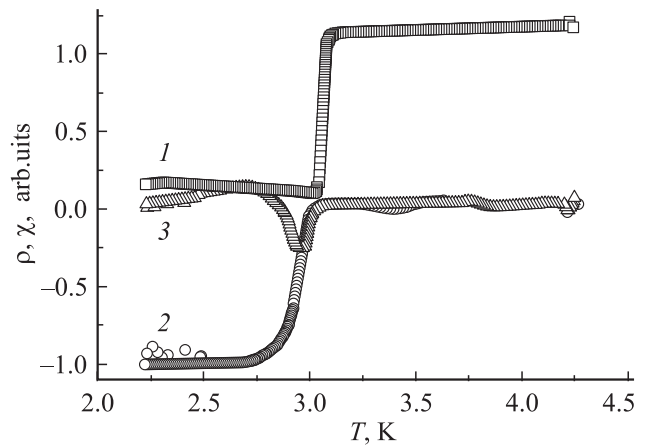
где  $\rho$  — удельное сопротивление в нормальном состоянии около точки фазового перехода в сверхпроводящее состояние.

## 2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведена температурная зависимость удельного сопротивления, нормализованного на его величину при 300 K (см. таблицу), для исследованных образцов  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  с разным содержанием



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного сопротивления в  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  ( $x = 0.02-0.12$ ), нормализованного на величину при 300 K. Величины удельного сопротивления при 300 K приведены в таблице.  $x$ : 1 — 2, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 8, 5 — 12.



**Рис. 2.** Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  (1), а также вещественной  $\chi'$  (2) и мнимой  $\chi''$  (3) от температуры в области сверхпроводящего перехода для образца в  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{0.92}\text{In}_{0.8}\text{Te}$ . Удельное сопротивление нормализовано на величину при  $T = 4.2\ \text{K}$  и сдвинуто на произвольную постоянную для наглядности. Магнитная восприимчивость нормализована на величину прыжка в точке сверхпроводящего перехода.

индия. Как видно из рис. 1, во всех образцах наблюдается уменьшение сопротивления, сменяющееся с понижением температуры некоторым ростом  $\rho(T)$ . Температура положения минимума удельного сопротивления зависит от содержания In в образце и обладает общей тенденцией к уменьшению с ростом концентрации индия ( $N_{\text{In}}$ ). Следует отметить относительно высокие значения  $\rho(T)$  исследуемых образцов на уровне единиц  $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ , согласующиеся с представлениями о резонансном рассеянии дырок в полосу In [11].

Температура сверхпроводящего перехода из данных по удельному сопротивлению ( $T_c[\rho(T)]$ ) и магнитной восприимчивости ( $T_c[\chi(T)]$ ), плотность электронных состояний на уровне Ферми  $g(\varepsilon_F)$  и удельное сопротивление образцов с различным содержанием индия ( $\rho_{300}$ ,  $T = 300$  К)

In, at.%	$T_c$ , K[ $\chi(T)$ ]	$T_c$ , K[ $\rho(T)$ ]	$g(\varepsilon_F)$ , $10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$	$\rho_{300}$ , $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$
2	1.50	1.67	0.973	1.79
3	2.24	2.37	3.05	2.17
5	2.80	2.85	4.68	1.35
8	2.95	3.05	8.51	1.11
12	2.95	2.98	10.3	0.714

На рис. 2 показан температурный ход удельного сопротивления и магнитной восприимчивости в области сверхпроводящего перехода для образца с 8 at.% индия. Удельное сопротивление нормализовано на величину при 4.2 К и сдвинуто на произвольную постоянную для наглядности. Магнитная восприимчивость также нормализована на величину прыжка в точке сверхпроводящего перехода.

Как можно видеть, сверхпроводящий переход в сопротивлении довольно резкий, сопровождаемый падением сопротивления примерно на 4 порядка. Ширина перехода  $\Delta T$  (измеряемая между  $0.9\rho_N$  и  $0.1\rho_N$ , где  $\rho_N$  — величина удельного сопротивления в нормальном состоянии вблизи сверхпроводящего перехода) меньше чем 0.05 К.

Сверхпроводящий переход также зарегистрирован одновременно и по температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , причем наблюдалась очевидная корреляция в зависимостях  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  в районе сверхпроводящего перехода, как это видно из рис. 2. Для всех образцов переход в магнитной восприимчивости несколько более размыт по температуре, нежели в  $\rho(T)$ , причем величина ширины перехода по температуре варьируется от образца к образцу. Температуру сверх-

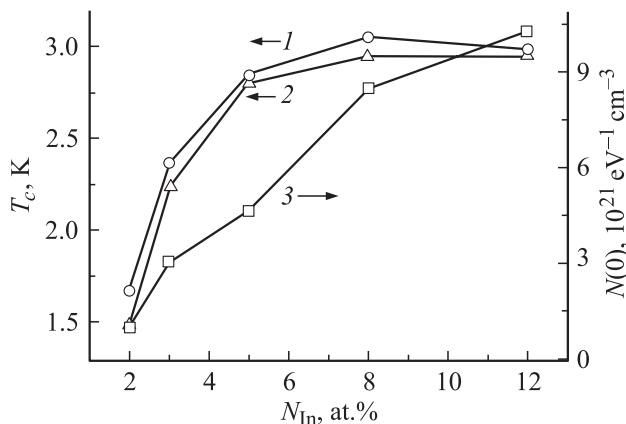
проводящего перехода, зарегистрированного по сопротивлению (при  $0.5\rho_N$ ), несколько выше (на величину 0.1–0.2 К)  $T_c$ , определенной из магнитной восприимчивости. Отметим, что эта разница в величинах  $T_c$  примерно того же порядка, что и ширина сверхпроводящего перехода по сопротивлению  $\rho(T)$ , см. Таблицу.

На рис. 3 приведены данные по  $T_c$ , определенной из  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$ , в зависимости от содержания индия, а также электронная плотность состояний  $g(\varepsilon_F)$ . Из рис. 3 видно, что температура перехода сначала резко увеличивается с повышением содержания индия до 5 at.%; затем зависимость становится более пологой. Таким образом, наблюдаемая зависимость  $T_c(N_{\text{In}})$  носит ярко выраженный пороговый характер. Кроме того, отметим, что величина  $T_c$  коррелирует с плотностью состояний на уровне Ферми в нормальном состоянии  $g(\varepsilon_F)$ .

### 3. Обсуждение результатов

Прежде всего отметим следующее: сверхпроводящий переход (рис. 2) был зарегистрирован не только по падению сопротивления (при возможной проводимости по поверхностям кристаллических зерен и поликристаллов), но и по резкому скачку в магнитной восприимчивости, т.е. по эффекту Мейсснера [12]. Наряду с литературными данным по удельной теплоемкости в аналогичных системах [13] полученные результаты демонстрируют объемный характер сверхпроводимости в изучаемом классе материалов. Следует также отметить, что температура сверхпроводящего перехода в  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  по крайней мере на порядок выше, чем в образцах  $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}$  ( $z = 0.2$ ) [14], благодаря наличию резонансных состояний In.

Расположение уровня Ферми по отношению к энергетическим зонам и примесной полосе играет важную роль в этих системах [4,5]. Следуя оценкам [11], в твердых растворах  $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  атомы индия создают резонансную примесную полосу, расположенную примерно на 0.1–0.2 eV ниже потолка валентной  $L$ -зоны (основные экстремумы зоны проводимости и валентной зоны в кубических соединениях  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  расположены в  $L$ -точках зоны Бриллюэна). Влияние зонной структуры и фактора заполнения  $k$  (т.е. отношения числа занятых



**Рис. 3.** Зависимость температуры сверхпроводящего перехода в  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ , определенной из температурных зависимостей сопротивления (1), магнитной восприимчивости (2) и плотности электронных состояний на уровне Ферми (3) от содержания индия  $x$ .

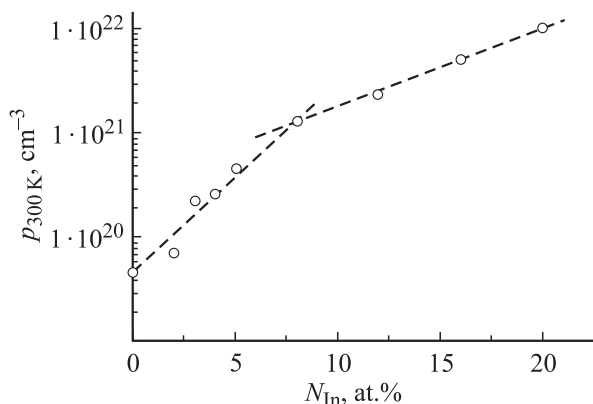


Рис. 4. Концентрация дырок на уровне Ферми ( $T = 300$  К) в зависимости от содержания индия  $x$  в  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ . Данные для  $x = 0.16, 0.20$  взяты из работы [5].

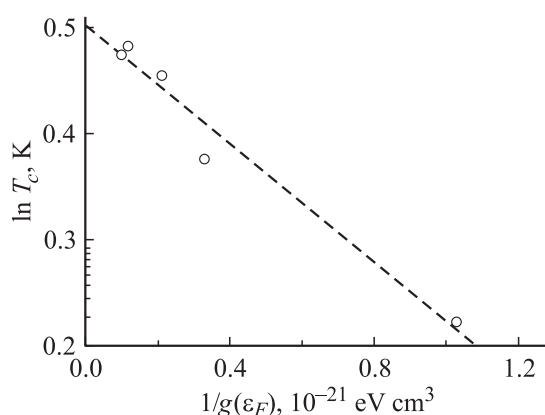


Рис. 5. Корреляция между логарифмом температуры сверхпроводящего перехода в исследованных образцах  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  и величины обратной плотности электронных состояний на уровне Ферми  $1/g(\epsilon_F)$ . Штриховая линия — интерполяция экспериментальных точек по методу наименьших квадратов.

электронами резонансных состояний к их общему числу с учетом двух состояний на примесный атом [14]) на сверхпроводящие параметры неоднократно обсуждалось в литературе [4,5]. Отметим лишь, что сверхпроводимость при температурах  $T > 0.4$  К регистрировалась только в образцах с уровнем Ферми, расположенном в пределах полосы резонансных состояний.

Рис. 3 показывает зависимость температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от содержания индия в исследованной системе. В отличие от слабого и практически линейного роста  $T_c$  (вплоть до 0.3 К) с увеличением концентрации дырок  $p$  в  $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}$  без индия (описанного количественно Коэнном [10] в рамках теории Бардина–Купера–Шриффера) в материале с примесью In наряду с относительно высоким  $T_c$  при более низкой концентрации дырок ( $p \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) наблюдается ярко выраженный пороговый характер зависимости  $T_c(N_{\text{In}})$ . Подобная зависимость  $T_c(N_{\text{In}})$  в  $(\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z})_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  на-

ходит естественное объяснение в рамках концепции примесных резонансных состояний In и связана с вхождением уровня Ферми в полосу In с ростом концентрации примеси.

Действительно с увеличением содержания индия в образцах частично заполненные примесные состояния могут принять больше электронов с вышележащих энергетических уровней электронов в валентной зоне (в шкале энергий электронов). Результатом этого в первую очередь будет увеличение плотности примесных состояний In. При дальнейшем росте содержания индия в сплаве наблюдается пиннинг уровня Ферми и замедляется рост концентрации дырок в валентной зоне. Некоторый рост концентрации дырок и  $T_c$  (рис. 4), однако, связан со смещением полосы In в глубь валентной зоны при увеличении  $N_{\text{In}}$  [5]. Фактор заполнения примесной полосы  $k$  остается при этом примерно постоянным (если не принимать во внимание изменение концентрации точечных дефектов в матрице), и наблюдается насыщение зависимости  $T_c(N_{\text{In}})$ .

Отметим также, что имеет место корреляция данных по  $T_c$  и плотности электронных состояний на уровне Ферми  $g(\epsilon_F)$  (прямая линия на рис. 5 — интерполяция экспериментальных точек по методу наименьших квадратов), следующая из теории БКШ. Поэтому вполне вероятно, что модифицированная (с учетом резонансных состояний) модель БКШ будет применима для описания основных особенностей сверхпроводящего перехода в классе полупроводников-сверхпроводников с глубокими резонансными примесными состояниями, к которым относится  $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-z}\text{Te}$ , легированный индием.

Таким образом, в работе получены следующие основные результаты. Сверхпроводящий переход в  $\text{Pb}_z\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ , легированном индием, исследован экспериментально как по удельному сопротивлению, так и по магнитной восприимчивости. Обе физические величины претерпевают скачок в точке сверхпроводящего перехода, хотя и при несколько отличающихся температурах. Температура сверхпроводящего перехода увеличивается с увеличением содержания индия, и эта зависимость носит пороговый характер. Наблюдается корреляция между температурой сверхпроводящего перехода и плотностью электронных состояний на уровне Ферми. Перечисленные выше зависимости подтверждают резонансный характер сверхпроводимости и свидетельствуют об определяющей роли примесных состояний в физических явлениях в рассматриваемом классе материалов.

Авторы выражают благодарность Р.В. Парфеньеву за поддержку и полезные замечания, М. Мажжитто и Р.В. Манкусо за помощь в выполнении работы.

## Список литературы

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Muller. *Zs. Physik* **B64**, 189 (1986).
- [2] H.R. Ott, H. Rudinger, J.L. Smith. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 20, 1595 (1983).

- [3] J. Nagamatsu, N. Nkagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [4] С.А. Немов, Ю.И. Равич. *УФН* **168**, 8, 817 (1998).
- [5] Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, С.А. Немов. *ФТТ* **43**, 10, 1772 (2001).
- [6] Ю.И. Равич, С.А. Немов, В.И. Прошин. *ФТП* **29**, 8, 1448 (1995).
- [7] G.S. Bushmarina, D.V. Mashovets, R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.A. Shakhov. *Physica* **B169**, 687 (1991).
- [8] R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.A. Shakhov. *J. of Alloys and Compounds* **219**, 313 (1995).
- [9] E. Maxwell. *Rev. Sci. Inst.* **63**, 553 (1965).
- [10] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур. *Письма в ЖЭТФ* **35**, 12, 517 (1982).
- [11] В.И. Кайдонов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП* **26**, 2, 201 (1992).
- [12] W. Maissner, R. Ochsenfeld. *Naturwiss* **21**, 787 (1933).
- [13] И.А. Черник, С.Н. Лыков. *ФТТ* **23**, 5, 1400 (1981).
- [14] M.H. Cohen. In: *Superconductivity*/Ed. by R.D. Parks. Marcel Dekker, Inc., N. Y. (1969).