ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЕ ВОЗРАСТАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПРИ ПОНИЖЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В Pb_{0.45}Sn_{0.55}Te, ЛЕГИРОВАННОМ ИНДИЕМ

Г. О. Андрианов ^а, Ю. М. Гальперин ^{а,b}, В. И. Козуб ^а, Н. Ю. Михайлин ^{а*},

Р. В. Парфеньев^а, Д. В. Шамшур^а, А. В. Черняев^а

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

> ^b Department of Physics, University of Oslo, PO Box 1048 Blindern, 0316 Oslo, Norway

> Поступила в редакцию 18 октября 2016 г., после переработки 26 августа 2017 г.

Исследованы температурные и магнитополевые зависимости электросопротивления $\rho(T, H)$ полупроводникового соединения $\mathrm{Pb}_{0.45}\mathrm{Sn}_{0.55}\mathrm{Te}$, легированного 5 ат. % In, при гидростатическом сжатии P < 12 кбар. Обнаружено, что при всех давлениях температурная зависимость $\rho(T)$ при T < 100 К имеет экспоненциальный характер с энергией активации, уменьшающейся с ростом давления, что сопровождается появлением сверхпроводящего перехода на зависимостях $\rho(T)$ и $\rho(H)$ при P > 4.8 кбар при T > 1 К ($T_c = 1.72$ К на уровне $0.5\rho_N$ при P = 6.8 кбар). Рассматривается модель, описывающая низкотем-пературную «диэлектризацию» полупроводникового твердого раствора и появление сверхпроводящего состояния материала с увеличением степени гидростатического сжатия P > 4 кбар.

DOI: 10.7868/S0044451017120185

1. ВВЕДЕНИЕ

Зонный спектр узкощелевого полупроводникового твердого раствора $Pb_z Sn_{1-z}$ Те существенно зависит от количества свинца z. Так, ширина запрещенной зоны E_q линейно изменяется с ростом z от 0.3 эВ в SnTe до 0.19 эВ в PbTe (при T = 4.2 K) [1]. При содержании свинца z = 0.65 происходит инверсия зон L_{6+} и L_{6-} . Валентная зона имеет сложную структуру с экстремумами в L-точках зоны Бриллюэна (зона легких дырок) и в Σ-точках зоны Бриллюэна, Д-точках зоны Бриллюэна (зоны тяжелых дырок, расположенные ниже потолка L-зоны по шкале энергий примерно на (0.2–0.3) эВ [2,3]). Легирование Pb_zSn_{1-z}Te индием приводит к образованию полосы квазилокальных примесных состояний с высокой плотностью, расположенной на фоне сплошного спектра валентных L- и Σ -зон |4-6|.

Ранее было установлено, что при определенных условиях в системе твердых растворов

 $Pb_z Sn_{1-z}$ Te:In наблюдается сверхпроводящий (СП) переход с критической температурой, достигающей $T_c \leq 4.2$ К [5,6]. Было показано, что для наблюдения СП-состояния необходимо, чтобы уровень Ферми зонных дырок Е_F находился в пределах примесной полосы индия E_{In} [7], расположенной на фоне дополнительного Σ-экстремума валентной зоны (пиннинг уровня Ферми). Ширина примесной полосы E_{In} при этом достигает 100 мэВ (при 5 ат. % In [8]), что позволило провести сканирование полосы E_{In}, фиксируя изменения СП-состояния при дополнительном легировании акцепторной примесью N_a . Изменение положения E_F в пределах примесной полосы $E_{\rm In}$ с ростом N_a привело колоколообразной зависимости критической Κ температуры $T_c(N_a)$ в соответствии с изменением плотности состояний на уровне Ферми [5,9].

При варьировании содержания свинца z в широких пределах в $Pb_z Sn_{1-z}$ Te:In полоса E_{In} смещается последовательно из валентных зон Σ и L соединения SnTe (z = 0) в зону проводимости PbTe (z = 1) [2,10,11]. В соответствии с этим, увеличение количества свинца z в твердом растворе приводит к немо-

^{*} E-mail: mikhailin.nik@gmail.com



Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла в образце $(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_{0.95}In_{0.05}Te$. На вставке: зависимость критической температуры T_c СП-перехода от содержания свинца z в твердом растворе $(Pb_zSn_{1-z})_{0.95}In_{0.05}$ Те при нормальном давлении [6, 18]; стрелкой указан состав исследуемого образца

нотонной зависимости $T_c(z)$ с максимумом, зависящим от уровня легирования In [6] (см. вставку на рис. 1 для ($Pb_z Sn_{1-z}$)_{1-x}In_x Те при x = 0.05). Дальнейшее увеличение z > 0.5 приводит к переходу материала в диэлектрическую (Д) фазу [12]. В работе [13] было показано, что определяющую роль в реализации как СП-, так и Д-состояний играют концентрация In, энергетическое положение примесной полосы и уровня Ферми относительно края валентной зоны в зонном спектре твердых растворов.

Гидростатическое сжатие также позволяет в определенных пределах изменять соотношение энергетических параметров зонной структуры $Pb_zSn_{1-z}Te:In$. Нашей задачей было установление влияния давления на низкотемпературные электрические характеристики твердого раствора $(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_{0.95}In_{0.05}Te$, находящегося при низкой температуре T < 1 K и нормальном давлении в диэлектрической фазе [14] (вставка на рис. 1).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изученные образцы, состав которых соответствовал химической формуле $(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_{0.95}In_{0.05}Te$, были изготовлены по металлокерамической технологии [5,6]. Синтез проводился сплавлением в вакууме исходных компонентов полупроводниковой чистоты с последующим дроблением слитков до размера зерна $L \sim 0.1$ мм,

горячим прессованием ($P = 2000 \text{ kr/cm}^2$) и отжигом в вакууме при температуре 600 °C в течение 200 ч. Измерения образцов, размер которых составлял около $5 \times 1.5 \times 1.5$ мм³, проводились на постоянном токе по 4-зондовой схеме (расстояние между измерительными контактами составляло около 2.5 мм) в диапазоне температур T = (1.35-300) К в магнитных полях $H \leq 1$ Тл. Критические параметры СП-перехода — температура T_c и магнитное поле $H_{c2}(T)$ — определялись из температурных и магнитополевых зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ и $\rho(H)|_{T=\text{const}}$ по скачку сопротивления до уровня $0.5\rho_N$ (ρ_N — сопротивление в нормальном состоянии). Омические контакты к образцам создавались с использованием серебряной токопроводящей пасты. Образец помещался в немагнитную автономную камеру высокого давления АКВД [15], величина гидростатического сжатия вплоть до P = 10 кбар (при T = 300 K) определялась по изменению сопротивления манганинового датчика сопротивления $R_m \approx 100$ Ом, изготовленного из проволоки с d = 0.06 мм [16]. Отметим, что сопротивления образцов PbSnTe:In и манганинового датчика при термоциклировании были стабильно обратимыми и зависели только от давления и температуры. Для передачи давления в камере использовалась полиэтиленсилоксановая жидкость ПЭС-5, которая является передающей средой, пластичной при высоких температурах. С целью максимального сохранения гидростатичности при понижении температуры охлаждение камеры проводилось предельно медленно, как правило, со скоростью $dT/dt \leq 2$ К/мин (при охлаждении до азотной температуры) и $dT/dt \leq 5~{
m K}/{
m Muh}$ (T > 4.2 K). При понижении температуры от комнатной до гелиевой в камере наблюдалось низкотемпературное уменьшение давления, определенное с учетом изменения $R_m(T, P)$ [16, 17] $\Delta P \approx 3$ кбар, поэтому при T < 77 К используемый для исследования диапазон давлений был примерно 1 бар-7 кбар. Далее при описании экспериментальных результатов будут использоваться значения давления в камере при T = 4.2 К (после низкотемпературного уменьшения). Камера помещалась в криостате непосредственно в жидкий He⁴, температура в диапазоне 4.2–1.35 К определялась откачкой насыщенных паров над жидкостью.

 $({\rm Pb}_{0.45}{\rm Sn}_{0.55})_{0.95}{\rm In}_{0.05}{\rm Te}$ — образец твердого раствора был выбран для изучения свойств в условиях гидростатического сжатия, исходя из следующих соображений. На вставке рис. 1 приведена установленная ранее зависимость $T_c(z)$ для



Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления в образце $(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_{0.95}In_{0.05}Te$ в зависимости от величины гидростатического сжатия (T = 4.2 K): 1 - P = 0.001 кбар, 2 - 1.35 кбар, 3 - 3.1 кбар, 4 - 4.28 кбар, 5 - 6.35 кбар, 6 - 6.8 кбар

 $(Pb_zSn_{1-z})_{0.95}In_{0.05}Te$ [6,18], из которой следует, что при величине z = 0.45 (обозначенной стрелкой) образец располагается в пограничной между СП- и Д-состояниями области составов. Это подтверждается экспоненциальным ростом сопротивления и коэффициента Холла с понижением температуры для приведенных кривых (рис. 1). Ранее [18,19] было исследовано влияние давления на параметры СП-состояния образца с z = 0.3 (Pb_{0.7}Sn_{0.3})_{0.95}In_{0.05}Te, с критической температурой T_c вблизи максимума на зависимости $T_c(z)$ (вставка к рис. 1). Оказалось, что СП-параметры для этого состава материала слабо меняются с давлением, что было объяснено незначительным изменением положения E_F вблизи максимума плотности состояний примесной полосы In. В нашем случае при z = 0.45 повышение давления приводит к принципиальным изменениям в температурных зависимостях сопротивления материала.

На рис. 2 представлены температурные зависимости удельного сопротивления образца $(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_{0.95}In_{0.05}Te$ при разных величинах гидростатического сжатия вплоть до P = 6.8 кбар. На всех кривых при некоторой температуре металлический ход зависимости $\rho(T) \propto T$ сменяется возрастанием сопротивления с понижением температуры с температурой точки перегиба зависимостей $T \sim 150$ К. Из рис. 2 следует, что с увеличением давления до P = 6.8 кбар сопротивления сопротивлением сопротивления немпературы с температурой точки перегиба зависимостей $T \sim 150$ К. Из рис. 2 следует, что с увеличением давления до P = 6.8 кбар сопротивление образца понижается во всей области температур



Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образца $(\mathrm{Pb}_{0.45}\mathrm{Sn}_{0.7})_{0.55}\mathrm{In}_{0.05}\mathrm{Te}$ в области СП-перехода T<2.5 К в зависимости от величины гидростатического сжатия (T=4.2 К): 1-P=0.001 кбар, 2-1.35 кбар, 3-3.1 кбар, 4-4.28 кбар, 5-6.35 кбар, 6-6.8 кбар

T = (300-1.35) К. Одновременно при $P \ge 4.28$ кбар в исследованном образце возникает СП-переход ниже некоторой T_c , зависящей от величины давления P, который более подробно представлен на рис. 3 в области температур T < 2.5 К. Как видно на рис. 3, слабое увеличение $\rho(T)$ с понижением температуры в этой области при увеличении давления P > 3 кбар сменяется более пологой зависимостью $\rho(T)$ и началом падения сопротивления при T < 1.5 К, P = 4.28 кбар. Дальнейшее увеличение давления до 6.8 кбар приводит при T < 1.5 К к уменьшению сопротивления ρ образца на четыре порядка (СП-переход при гидростатическом сжатии).

Температура СП-перехода, определенная по уровню $\rho(T) = 0.5\rho_N \ (\rho_N - \text{сопротивление образца}$ непосредственно перед СП-переходом, T = 2.5 K), возрастает с давлением: $T_c = 1.16$ K (экстраполяция, P = 4.28 кбар), $T_c = 1.56$ K (P = 6.35 кбар), $T_c = 1.72$ K (P = 6.8 кбар). Соотнеся увеличение $T_c(P)$ с зависимостью $T_c(z)$ на вставке к рис. 1 (см. также [19]), мы можем предположить, что увеличение давления P > 7 кбар приведет к дальнейшему возрастанию $T_c(P)$ и $H_{c2}(P)$ с достижением максимальных значений при $P \sim 15$ кбар.

Приложение магнитного поля H при температурах ниже T_c позволяет вернуть сопротивление образца в резистивное состояние, как это показано на рис. 4 для P = (4.28–6.8) кбар. В соответствии с формулой $H_{c2}(0 \text{ K}) = 0.69T_c(dH_{c2}/dT)$ и с использо-



Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления образца $(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_{0.95}In_{0.05}Te$ от напряженности магнитного поля H в условиях гидростатического сжатия: 1 - P = 4.28 кбар (T = 1.44 K), 2 - P = 6.35 кбар (T = 1.35 K), 3 - P = 6.8 кбар (T = 1.39 K)



Рис. 5. Изменение с давлением энергии активации, определенной из зависимости ho(1/T) образца $({
m Pb}_{0.45}{
m Sn}_{0.55})_{0.95}{
m In}_{0.05}{
m Te}$ при T < 100 К. На вставке: барические зависимости значений энергии активации и $ho(T o \infty)$, определенных из аппроксимации экспоненциального участка кривой ho(1/T)

ванием данных [19] были сделаны оценки $H_{c2}(0 \text{ K}) =$ = 17.6 кЭ (P = 6.35 кбар) и $H_{c2}(0 \text{ K}) = 21.3$ кЭ (P = 6.8 кбар).

На рис. 5 изображены зависимости сопротивления изученного твердого раствора от 1/T в диапазоне от T = 10 К до T = 300 К при различных давлениях P = 1 бар, P = 3.1 кбар и P = 6.8 кбар. На кривых можно выделить высокотемпературные экспоненциальные участки роста сопротивления ρ в соответствии с формулой

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/kT),\tag{1}$$

где энергия активации E_a характеризует наклон кривых, который уменьшается с ростом P до $E_a \le \le 1$ мэВ при максимальном давлении (вставка на рис. 5).

Как следует из экспериментальных данных для $(Pb_{0.45}Sn_{55})_{0.95}In_{0.05}Te$, зависимость энергии активации $E_A(P)$ имеет излом при P = 4.3 кбар (рис. 5), переходя к более слабому изменению при больших давлениях. Это может быть связано с тем, что при больших P, по мере увеличения перекрытия волновых функций примесных состояний In, увеличивается прыжковая проводимость по ближайшим примесным центрам, что сопровождается уменьшением удельного сопротивления и наклона зависимости $\rho(1/T)$ при T < 10 К (z = 0.45), характеризующих суммарную проводимость по полосе гибридизованных зонно-примесных состояний.

Естественно предположить, что наблюдаемый переход от экспоненциальной зависимости $\rho(T)$ с понижением температуры в (Pb_{0.45}Sn_{0.55})_{0.95}In_{0.05}Te к СП-состоянию при гидростатическом сжатии связан с влиянием давления как на параметры зонного спектра, так и на смещение и размытие пика плотности примесных состояний при резонансном рассеянии зонных дырок, которое также меняется с давлением. К важным параметрам зонной структуры относятся взаимное расположение краев валентных зон легких (L) и тяжелых (Σ) дырок, полосы квазилокальных состояний In и уровня Ферми. Зонная структура твердых растворов $Pb_z Sn_{1-z}$ Те исследована достаточно хорошо (см., например, [14, 20]) и, как уже отмечалось, положение уровня индия E_{In} при изменении содержания свинца в соединении $(Pb_z Sn_{1-z})_{1-x} In_x Te$ смещается из зоны проводимости PbTe:In в валентную зону SnTe:In [2, 10, 11]. Более точные оценки затруднены вследствие зависимости уровня E_{In} от количества примеси x в соединении при фиксированном z[14]. Однако на основании совокупности экспериментальных данных можно предположить, что полоса квазилокальных состояний E_{In} в изученном образце $(Pb_{0.45}Sn_{55})_{0.95}In_{0.05}$ Те располагается вблизи потолка валентной *L*-зоны. При повышении давления E_{In} сближается с краем валентной зоны или, учитывая его ширину, частично входит в L-зону, как показано на рис. 6.

Качественно наблюдаемый эффект перехода температурной зависимости сопротивления в



Рис. 6. Схематическое изображение пика плотности квазилокальных состояний In в $(\mathrm{Pb}_{0.45}\mathrm{Sn}_{0.55})_{0.95}\mathrm{In}_{0.05}\mathrm{Te}$ вблизи потолка валентной зоны при атмосферном давлении E_{In} и при гидростатическом сжатии $E_{\mathrm{In}}(P)$

(Pb_{0.45}Sn₅₅)_{0.95}In_{0.05}Te от экспоненциального возрастания сопротивления с понижением $T<100~{\rm K}$ к переходу в СП-состояние при увеличении давления P > 4 кбар можно описать как барическое смещение E_{In} из запрещенной зоны соединения в его валентную зону. Однако возникает ряд вопросов, основной из которых это, с чем связано столь кардинальное изменение состояния материала от диэлектрического к сверхпроводящему при возрастании степени гидростатического сжатия. Отметим, что вплоть до перехода $(Pb_{0.45}Sn_{55})_{0.95}In_{0.05}Te$ в СП-состояние при P > 4 кбар в нем, тем не менее, наблюдается пусть относительно слабое (показатель экспоненты в выражении (1) $E_A < 1$ мэВ), но очевидное возрастание сопротивления с понижением температуры.

Ниже мы предлагаем возможный сценарий перехода от активационной проводимости к СП-состоянию. Рассмотрим процессы, происходящие в электронной подсистеме $(Pb_z Sn_{1-z})_{0.95} In_{0.05}$ Те при низких температурах и гидростатическом сжатии, которое увеличивает перекрытие примесной полосы квазилокальных состояний In с высокой плотностью с состояниями валентной *L*- и Σ -зон материала. Примесь In в PbTe может выступать в двух конфигурациях: 2s + p (1), 3p (2). Первая соответствует акцептору, вторая — донору. В случае, когда оба примесных *p*-уровня (акцепторный и донорный) оказываются в запрещенной зоне, реализация того или иного сценария зависит от выполнения соотношения

$$e_d - e_a \ge -2e_s + e_a,\tag{2}$$

где e_d , e_a и e_s — соответственно энергии донорного, акцепторного уровней и уровня *s*-электрона. При выполнении этого соотношения выгодно формирование донорного уровня с последующим переходом электрона на акцепторный уровень (сценарий 1). В этой ситуации половина примесей находится в (пустом) донорном состоянии, а половина — в (отрицательно заряженном) акцепторном, причем уровень химического потенциала лежит посередине между соответствующими уровнями.

При обратном соотношении формирование донорных уровней невыгодно, и примеси находятся в акцепторном (нейтральном) состоянии (сценарий 2). В любом случае при наличии заметной щели между донорным и акцепторным уровнями наличие донорных (пустых) состояний не сказывается существенным образом на процессах, протекающих в окрестностях потолка валентной зоны.

Смещение нейтрального акцепторного уровня в валентную зону сопровождается заполнением его электронами и, соответственно, формированием дырок в валентной зоне. Химический потенциал при малых концентрациях дырок при этом фиксируется положением акцепторного уровня. В случае, когда изначально присутствуют и донорные, и акцепторные конфигурации, последние (отрицательно заряженные) уже не могут принять на себя электрон. Формирование дырок в валентной зоне происходит в ситуации, когда химический потенциал пересекает потолок валентной зоны, и связано с переходом части донорных конфигураций в акцепторные (за счет перехода *s*-электронов на *p*-уровень) и при уменьшении концентрации донорных уровней положение химического потенциала смещается к положению акцепторного уровня.

При последующем смещении примесного уровня в глубь валентной зоны примесные состояния насыщаются электронами и, начиная с некоторого положения уровня, химический потенциал перестает смещаться вслед за примесным уровнем. При этом он фиксируется на значении, соответствующем либо концентрации дырок, равной половине концентрации примесей (сценарий 1), либо полной концентрации примесей (сценарий 2).

Важно отметить, что при больших концентрациях примеси происходит локализация дырочных состояний в окрестности потолка валентной зоны за счет взаимодействия зонных состояний с примесными. Это взаимодействие усиливается при вхождении примесного (акцепторного) уровня в валентную зону за счет процессов резонансного рассеяния. Можно заключить, что в валентной зоне формируется край подвижности, который сдвигается в глубь валентной зоны при соответствующем смещении примесного уровня. Мы будем предполагать, что положение химического потенциала, соответствующее истощению примесных состояний, находится глубже, чем максимальное заглубление края подвижности.

Для оценки положения края подвижности воспользуемся критерием Мотта–Иоффе–Регеля, в соответствии с которым состояния оказываются делокализованными при $l/\lambda > 1$, где l — длина свободного пробега носителей, λ — их де-бройлевская длина волны. В свою очередь, $l \propto (n_i \sigma)^{-1}$, где n_i концентрация рассеивателей, σ — сечение рассеяния. Вводя отношение $v = \sigma/\lambda^2$, получаем условие для оценки значения λ в окрестности края подвижности:

$$n_i \lambda^3 v = 1, \tag{3}$$

т. е. для концентрации делокализованных носителей с энергиями в окрестности края подвижности $n_e \propto \propto \lambda^{-3}$ имеем

$$n_e/n_i v = 1. \tag{4}$$

Для чисто резонансного рассеяния $v \sim 1$, однако с учетом носителей, не вполне соответствующих резонансу, в целом имеем $n_e < n_i$, что соответствует выполнению условия, указанного выше (т. е. носители, соответствующие истощению примесных состояний, являются делокализованными, так как их длина волны $\lambda \sim n_e^{-1/3}$ удовлетворяет критерию Мотта–Иоффе–Регеля).

В этой ситуации смещение примесного уровня In в глубь валентной зоны изначально не сопровождается появлением металлической проводимости. Проводимость сохраняет активационный характер вплоть до момента, когда химический потенциал пересекает положение края подвижности. Заметим, что энергия активации при этом уменьшается по мере сближения химического потенциала и края подвижности, что, по-видимому, и наблюдалось в эксперименте с ростом давления. В то же время, можно ожидать, что СП-состояние начинает наблюдаться до начала появления чисто металлического поведения — по крайней мере, в ситуации, когда энергия активации становится меньше, чем энергетическая СП-щель Δ_S .

Проиллюстрируем это утверждение с помощью заметно упрощенной модели. А именно, предположим, что СП-состояние описывается моделью Бардина-Купера-Шриффера (БКШ). При этом в области энергий $\pm \hbar \omega_D$ имеет место электронное притяжение за счет обмена фононами, приводящее к куперовскому спариванию. Однако в отличие от обычной ситуации, мы предполагаем, что только делокализованные носители дают вклад в образование СП-состояния. Энергии этих носителей (дырок) лежат между порогом подвижности, E_m , и $\hbar\omega_D$ (мы считаем, что $\hbar\omega_D > E_m > -\hbar\omega_D$). В дальнейшем мы будем отсчитывать все энергии от уровня Ферми. При этом энергия активации равна E_m , если $E_m > 0$. Если же $E_m < 0$, то проводимость имеет металлический характер. При наших предположениях уравнение для параметра порядка Δ имеет вид

$$1 = \frac{\lambda g}{2} \int_{\max(E_m, -\hbar\omega_D)}^{\hbar\omega_D} d\xi \, \frac{\operatorname{th}\left(\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} / 2kT\right)}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}.$$
 (5)

Здесь λ — константа межэлектронного притяжения, а g — плотность электронных состояний, которую для простоты мы считаем постоянной. Общеизвестное уравнение самосогласования получается из уравнения (5) заменой нижнего предела на $-\hbar\omega_D$. Полагая $T \to 0$, мы получаем решения для параметра порядка Δ , изображенные на рис. 7.

В рамках данной модели наличие порога подвижности не сказывается на СП-переходе, если $E_m \leq -\hbar\omega_D$, так как все состояния, ответственные за формирование сверхпроводимости, являются делокализованными. При входе порога подвижности в область межэлектронного притяжения СП подавляется, особенно при слабой связи, $\gamma \gg 1$. В этом приближении кривые для нормированного параметра порядка при разных значениях γ практически совпадают, причем формирование СП-состояния возможно лишь из металлического состояния ($E_m < 0$). Ситуация, однако, меняется при более сильной связи, когда $\gamma \approx 1$. Как видно на рис. 76, сверхпроводящее состояние с конечной щелью может появляться и при $E_m > 0$, т. е. из диэлектрической фазы с конечной энергией активации. Напомним, что в нормальном состоянии величина E_m (если она положительна) является энергией активации проводимости.



Рис. 7. Слева — решение уравнения (5) при T=0 для разных параметров связи, $\gamma\equiv 1/\lambda g$. Решения нормированы на максимальное значение γ , соответствующее $E_m=-\hbar\omega_D$. Справа — окрестность перехода металл-полупроводник в увеличенном масштабе. Цифры у кривых соответствуют значениям γ

Решая уравнение (5) относительно T при $\Delta = 0$, можно определить критическую температуру T_c . При этом зависимости критической температуры, нормированной на ее максимальное значение, от E_m практически совпадают с изображенными на рис. 7. Еще раз отметим, что модель имеет сугубо иллюстративный характер.

Важно, что гибридизация примесных и зонных состояний в окрестности уровня Ферми приводит к росту эффективной плотности состояний делокализованных зонных дырок, что, в свою очередь, увеличивает значение критической температуры СП-перехода. Отметим, что заполнение Σ-валентной зоны при z = 0.4 начинается при концентрации дырок $p \approx 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³ при T = 77 К и нормальном давлении [13], что определяет концентрационный порог появления сверхпроводимости при 5 ат. % In. Очевидно, что максимальное значение эффективной плотности состояний достигается при насыщении положения уровня Ферми в валентной зоне за счет перехода электронов из занятых состояний тяжелой Σ-зоны на примесные состояния In. Истощение примесного уровня (выключающее резонансные процессы) и смещение уровня In от предельного положения уровня Ферми в глубь валентной зоны неминуемо приводят к уменьшению значения критической температуры, определяемой в этом интервале энергий только плотностью состояний тяжелой валентной зоны.

Таким образом, смещение полосы примесных состояний в глубь L- и Σ -валентных зон при всестороннем сжатии сопровождается 1) уменьшением энергии активации проводимости зонных дырок; 2) переходом полупроводник–сверхпроводник, связанным с возникновением СП-состояния делокализованных дырок при малых значениях энергии активации проводимости; 3) достижением максимальной температуры СП-перехода в момент насыщения примесных состояний с последующим снижением критической температуры СП-перехода при дальнейшем смещении $E_{\rm In}$ в глубь валентной зоны.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода всестороннего сжатия в широком интервале температур прослежены изменения электрических свойств полупроводникового твердого раствора ($Pb_{0.45}Sn_{0.55})_{0.95}In_{0.05}Te$ (включая возникновение СП-состояния), определяемых изменением плотности и занятости зонных состояний дырок на уровне Ферми при их барическом смещении по энергии относительно примесного уровня $E_{\rm In}$. Обнаружено, что температурная зависимость удельного сопротивления при T < 100 К имеет экспоненциальный характер с энергией активации, уменьшающейся с ростом давления. Установлено, что сверхпроводимость появляется, когда энергия активации дырок на порог подвижности становится меньше СП энергетической щели. Максимальные значения параметров СП-перехода достигаются при истощении примесных состояний In, энергетически изменяемых давлением или содержанием свинца.

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений А⁴В⁶, Наука, Москва (1975).
- Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов, Методы исследования материалов в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS, Hayka, Москва (1975).
- **3**. О. Е. Квятковский, ФТТ **32**, 2862 (1990).
- 4. В. И. Кайданов, Ю. И. Равич, УФН **145**, 51 (1985).
- Г. С. Бушмарина, И. А. Дробкин, В. В. Компанеец и др., ФТТ 28, 1094 (1986).
- Р. В. Парфеньев, Д. В. Шамшур, С. А. Немов, ФТТ 43, 1772 (2001).

- Г. С. Бушмарина, Б. Ф. Грузинов, И. А. Драбкин и др., ФТП 18, 2203 (1984).
- 8. Ю. И. Равич, С. А. Немов, ФТП **36**, 3 (2002).
- Р. В. Парфеньев, Д. В. Шамшур, С. А. Немов, ФТТ 41, 2132 (1999).
- 10. Б. А. Акимов, Л. И. Рябова, О. Б. Яценко и др., ФТП 13, 752 (1979).
- Б. А. Акимов, В. П. Зломанов, Л. И. Рябова и др., ФТП 13, 1293 (1979).
- В. И. Козуб, Р. В. Парфеньев, Д. В. Шамшур и др., Письма в ЖЭТФ 84, 37 (2006).
- А. В. Березин, С. А. Немов, Р. В. Парфеньев и др., ФТТ 35, 53 (1993).
- 14. Д. В. Шамшур, Р. В. Парфеньев, А. В. Черняев и др., ФТТ 52, 1693 (2010).
- 15. М. Л. Шубников, ПТЭ 5, 178 (1981).
- 16. Е. С. Ицкевич, ПТЭ 4, 148 (1962).
- 17. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург, ФТТ 3, 3462 (1961).
- 18. А. Г. Андрианов, С. А. Немов, Р. В. Парфеньев и др., ФТТ 52, 1688 (2010).
- R. V. Parfeniev, V. I. Kozub, G. O. Andrianov et al., Low Temp. Phys. 41, 112 (2015).
- J. Melngailis and A. R. Calawa, J. Appl. Phys. Lett. 9, 304 (1966).