

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ  
В ВЫРОЖДЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ***Н. М. Буйлова, В. Б. Сандомирский***I. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы усилился интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям сверхпроводимости в неметаллических веществах, в частности в вырожденных полупроводниках. Хотя сверхпроводимость в металлах была открыта уже 50 лет назад, возможность перехода в сверхпроводящее состояние полупроводников долгое время оставалась экспериментально не подтвержденной. Опыты, проведенные различными исследователями в 30—40-х годах, дали противоречивые результаты<sup>1-3</sup>: как правило, обнаруженная сверхпроводимость оказывалась следствием вкрашений в полупроводник микроскопических областей металлической фазы<sup>1</sup>.

Лишь в самое последнее время получен ряд достоверных результатов о сверхпроводимости в некоторых полупроводниковых соединениях.

Нам представляется полезным дать краткий обзор результатов этих экспериментальных работ, а также работ, в которых обсуждаются возможные особенности применений сверхпроводящих полупроводников, обусловленные комбинацией полупроводниковых и сверхпроводящих свойств.

Интерес к исследованию явления сверхпроводимости в полупроводниках связан с несколькими причинами.

Прежде всего, важно выяснить, является ли сверхпроводимость свойством, присущим только металлическим системам или также полупроводниковым, хотя и сильно легированным, у которых примесная зона смыкается с зоной проводимости или валентной зоной (в зависимости от типа проводимости).

Далее, в настоящее время накоплено уже довольно большое количество знаний о свойствах полупроводников и механизме различных физических явлений в них. В частности, в ряде случаев известны константы взаимодействия между различными элементарными возбуждениями. Очевидно, это должно привести к лучшему качественному и количественному пониманию и явления сверхпроводимости в этих веществах.

В полупроводниках, в отличие от металлов, сравнительно легко и в довольно широких пределах можно менять электрофизические свойства (зонную структуру, положение локальных уровней, концентрации носителей и т. д.) с помощью внешних воздействий (деформация, легирование, облучение, освещение и т. п.). Это должно позволить проследить зависимость сверхпроводящих свойств от параметров полупроводника.

С практической точки зрения очень заманчиво использовать комбинацию полупроводниковых и сверхпроводящих свойств в одном материале для создания нового класса устройств.

В связи с возникшим «социальным заказом» направленного поиска полупроводниковых веществ, могущих переходить в сверхпроводящее состояние, были выполнены теоретические исследования, в которых на основе теории Бардина — Купера — Шриффера выяснялось, каким условиям должны удовлетворять подобные полупроводники <sup>4-7</sup>.

Результаты этих работ сводятся к следующим требованиям:

1. Большая константа электрон-фононного взаимодействия.
2. Большая концентрация электронов (дырок) в зоне проводимости (в валентной зоне).
3. Многодолинная структура зоны.
4. Большая диэлектрическая проницаемость.
5. Большая эффективная масса носителей заряда.

Отсюда был сделан вывод <sup>5, 6</sup>, что достаточно многообещающими являются полупроводники типа  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{GaAs} - \text{GaP}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{SiC}$ .

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

К настоящему времени экспериментально обнаружен переход в сверхпроводящее состояние в следующих полупроводниках:  $\text{GeTe}$ ,  $\text{SnTe}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y})\text{TiO}_3$ . Существование сверхпроводимости в соединениях  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$  и  $\text{PbTe}$ , о которой сообщалось в <sup>8, 9</sup>, по-видимому, нельзя считать строго установленной.

### 1. $\text{GeTe}$

Соединение  $\text{GeTe}$  — полупроводник с многодолинной структурой энергетических зон, имеющий при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  кубическую решетку, а при низких температурах — ромбоэдрическую <sup>10</sup>, — исследовалось в работах <sup>11-17</sup>. В образцах  $p\text{-GeTe}$ , использовавшихся в <sup>11-14</sup>,

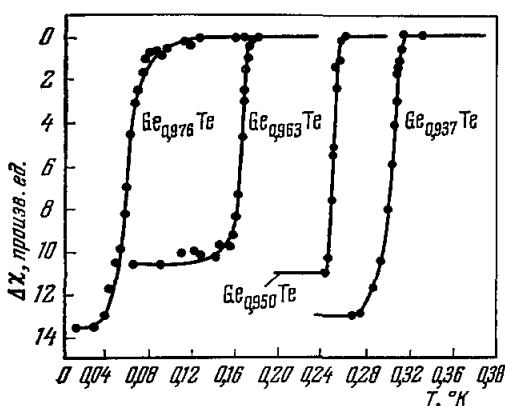


Рис. 1. Зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости образцов  $\text{GeTe}$  от температуры.

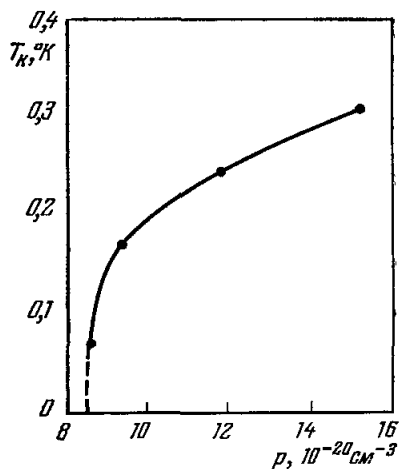


Рис. 2. Зависимость критической температуры  $\text{GeTe}$  от концентрации дырок.

при комнатной температуре подвижность дырок  $\mu_p = 100 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  и эффективная масса  $m^* = m_0$ . Из измерений удельного сопротивления при температуре около  $50^\circ\text{C}$  оценено приблизительное значение запрещенной зоны  $E_g = 0,5-1 \text{ эв}$ .

Для четырех образцов в интервале составов от  $\text{Ge}_{0,937}\text{Te}$  до  $\text{Ge}_{0,976}\text{Te}$ <sup>11</sup> критическая температура  $T_K$  менялась от 0,31 до 0,06° К соответственно (рис. 1). На рис. 2 представлена зависимость  $T_K$  от концентрации дырок ( $p$ ) для образцов с  $p$  от  $8,5 \cdot 10^{20}$  до  $15,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ; при  $p \leq 7,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  сверхпроводимость не наблюдалась. Для исключения влияния посторонних сверхпроводящих примесей параллельно с GeTe до температур ниже 0,04° К охлаждались образцы Ge и Te. Сверхпроводимость наблюдалась только у соединения.

Сверхпроводящий переход был обнаружен также на порошковых образцах GeTe.

Из 19 исследованных в работе<sup>12</sup> образцов теллурида германия разного состава, полученных методом порошковой металлургии, часть из которых подвергалась прессованию и последующему спеканию, в 17 наблюдался переход в сверхпроводящее состояние. Наличие сверхпроводимости определялось с помощью зависимости магнитной восприимчивости образцов от температуры и магнитного поля. В нулевом магнитном поле критические температуры образцов располагаются в интервале 0,08—0,420° К. Поведение дифференциальной магнитной восприимчивости в функции магнитного поля при приблизительно постоянной температуре выявило следующие две особенности:

а) Магнитное поле начинает проникать в образец при сравнительно низких значениях (1,5 э), хотя для полного возвращения образца в нормальное состояние требуются поля  $\sim 115$  э.

б) Непостоянство зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости от поля предполагает наличие скачков потока.

Измерения зависимости магнитного момента от приложенного поля подтвердили это предположение, что позволяет отнести GeTe к классу сверхпроводников II рода.

Расчет параметров Гинзбурга — Ландау<sup>ж</sup>, проведенный на основе найденных температурных зависимостей первого и второго критических полей, дал значения 6,1 и 9,1 соответственно для образцов  $\text{Ge}_{0,963}\text{Te}$  и  $\text{Ge}_{0,950}\text{Te}$ . Это хорошо согласуется со значением 9, полученным по теории Горькова<sup>13</sup>.

Хейн с сотрудниками<sup>12</sup> еще раз подтвердили, что в согласии с теорией Коэна сверхпроводимость в GeTe имеет место лишь при концентрации носителей в нем больше  $8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Тот факт, что  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$  становится сверхпроводником только при  $x$  положительном и больше  $\sim 0,02$ , хорошо коррелирует с предложенной Коломойцем с сотрудниками<sup>14</sup> моделью сложной структуры валентной зоны, состоящей из двух взаимно смещенных подзон с различной плотностью состояний. По теории<sup>14</sup> при содержании Te в сплаве более 50,2% положение уровня Ферми таково, что наряду с легкими дырками начинают сказываться тяжелые дырки из подзоны с большей плотностью состояний. А именно при таком процентном содержании Te в сплаве теллурид германия становится сверхпроводящим.

При исследовании теплоемкости образца теллурида германия состава  $\text{Ge}_{0,950}\text{Te}$  в интервале температур 0,1—1,1° К<sup>15, 16</sup> ниже 0,3° К был обнаружен максимум теплоемкости, положение высокотемпературной стороны которого (0,17—0,27° К) соответствует температуре изменения магнитной восприимчивости, найденной в<sup>11</sup>. Некоторое размытие максимума вызвано, по-видимому, неоднородностью образца. Помещение образца в магнитное поле напряженностью 500 гс приводило к исчезновению максимума теплоемкости.

С целью дальнейшего подтверждения объемного характера сверхпроводящего перехода и для изучения поведения GeTe в статическом магнитном поле Гудманом и Маркуччи<sup>17</sup> были выполнены измерения

удельной теплоемкости и изотермического намагничивания на трех образцах  $p$ -GeTe. Образцы составов  $\text{GeTe}_{1,01}$ ,  $\text{GeTe}_{1,02}$ ,  $\text{GeTe}_{1,03}$  с концентрацией дырок  $1,05 \cdot 10^{21}$ ,  $1,16 \cdot 10^{21}$  и  $1,52 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  соответственно до измерений отжигались при  $500^\circ \text{C}$  в течение недели. Удельная теплоемкость определялась методом адиабатического размагничивания. Сравнение форм кривых зависимости электронной теплоемкости от температуры,

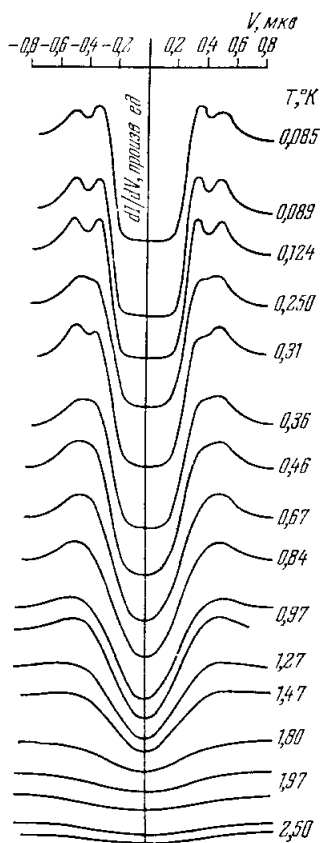


Рис. 3. Зависимость дифференциальной проводимости  $dI/dV$  туннельного перехода  $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeTe}$  от приложенного напряжения при различных температурах.

снятых при  $H = 0$  и  $H = 200 \text{ э}$ , а также сопоставление их с кривой, полученной в <sup>15</sup>, подтвердило наличие очень широкого сверхпроводящего перехода. Высокотемпературные спады максимумов кривых совпадают со значениями критических температур для исследовавшихся в <sup>11</sup> образцов, имеющих сравнимую концентрацию носителей.

Из измерений намагниченности образца состава  $\text{GeTe}_{1,03}$  также следует, что теллурид германия ведет себя как типичный сверхпроводник II рода с  $H_{K2}(0) = 95 \text{ э}$ .

В работе <sup>18</sup> впервые измерена сверхпроводящая энергетическая щель GeTe при исследовании туннельных переходов  $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeTe}$ , получаемых нанесением из паровой фазы поликристаллической пленки GeTe толщиной  $4000 \text{ \AA}$  на окисленную пленку Al. На кривой зависимости дифференциальной проводимости  $dI/dV$  от приложенного смещения  $V$  (рис. 3), снятой в интервале температур  $2,50 - 0,085^\circ \text{K}$ , появление энергетической щели GeTe сказывается в дополнительной структуре, возникающей при температурах ниже  $0,5^\circ \text{K}$ . Измерение величины щели для пленок с плотностью дырок  $1,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  дает значение  $150 \text{ мкэ}$ , а отношение ее к величине  $kT_K$  равняется  $4,3$  (по теории БКШ это отношение составляет  $3,5$ ). Приложение перпендикулярного плоскости перехода магнитного поля  $20 \text{ э}$  уничтожило сверхпроводимость GeTe.

Для расширения области данных по концентрационной зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние в работе <sup>19</sup> изучалось влияние примеси серебра на сверхпроводящие свойства GeTe. Легирование серебром позволило повысить концентрацию дырок в пять раз по сравнению с их максимальной концентрацией в образцах, исследовавшихся прежде. Критическая температура определялась индукционным методом на постоянном токе. Для образцов с концентрациями дырок  $6,4 \cdot 10^{21}$  и  $2,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  температуры перехода в сверхпроводящее состояние в нулевом магнитном поле составили  $0,41$  и  $0,21^\circ \text{K}$  соответственно.

## 2. SnTe

Достаточно достоверное установление сверхпроводимости в соединениях системы GeTe послужило причиной поиска других соединений, подобных по своим свойствам и кристаллической структуре GeTe и спо-

собных становиться сверхпроводниками при высокой концентрации носителей заряда. В результате была обнаружена сверхпроводимость соединения SnTe<sup>20</sup>.

Использовавшиеся в работе<sup>20</sup> образцы *p*-SnTe готовились двумя путями: отжигом в течение 100 часов кристаллов, выращенных при помощи зонной плавки или методом Чохральского в присутствии паров Te, или прессованием с последующим спеканием. Для четырех поликристаллических образцов разного состава, полученных первым методом, наблюдались резкие переходы (0,01° К) и для двух спеченных образцов — более широкие переходы в интервале температур 0,05—0,22° К (рис. 4).

Зависимость критической температуры от концентрации дырок *p* качественно согласуется с теоретическими предсказаниями<sup>4, 6</sup>, причем при  $p < 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  сверхпроводимость не наступает, так же как и в образцах GeTe.

Дальнейшее изучение SnTe<sup>21</sup> показало, что, так же как и GeTe, он является сверхпроводником II рода. Исследуя образцы с различной концентрацией носителей *p* ( $10,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ,  $12,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ,  $16,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и  $20 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), Хейн<sup>21</sup>

обнаружил, что параметр Гинзбурга — Ландау  $\kappa(T_0)$ , соответствующий критической температуре в нулевом магнитном поле, зависит от *p*, а именно уменьшается с уменьшением *p*.

В этой же работе отмечается, что сверхпроводимость в SnTe впервые появляется при концентрации носителей такой, что вторая валентная зона начинает играть роль в явлениях переноса, т. е. для появления сверхпроводимости требуется заселение этой зоны.

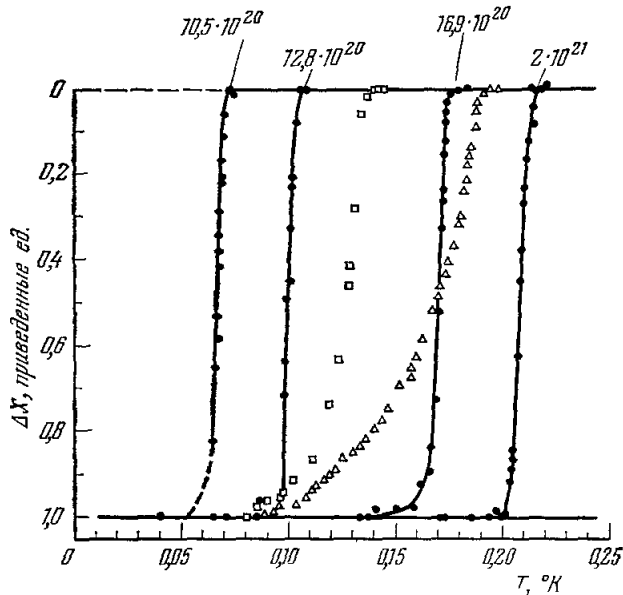


Рис. 4. Зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости образцов SnTe от температуры. ● — образцы, выращенные при помощи зонной плавки или метода Чохральского. □, △ — спеченные образцы соответственно  $\text{Sn}_{0,976}\text{Te}$  и  $\text{Sn}_{0,986}\text{Te}$ .

### 3. SrTiO<sub>3</sub>

Наиболее подробно из сверхпроводящих полупроводников исследован титанат стронция. SrTiO<sub>3</sub> обладает структурой типа перовскита. Согласно теоретическим расчетам<sup>22</sup> и экспериментальным результатам, полученным при измерении магнетосопротивления восстановленного и легированного SrTiO<sub>3</sub> при температуре 4,2° К<sup>23</sup> и в интервале 1,4—2,1° К<sup>24</sup>, SrTiO<sub>3</sub> имеет многодолинную структуру энергетических зон. Правда, это подвергается сомнению в работе<sup>25</sup>.

Наилучшее совпадение значений как продольных, так и поперечных эффективных масс, найденных при различных ориентациях магнитного поля относительно кристаллографических направлений [100], [110] и [111],

имеет место, если предположить, что изоэнергетические поверхности для электронов представляют собой 3 эллипсоида вращения, ориентированные вдоль направлений [100].

В нормальном состоянии  $\text{SrTiO}_3$  характеризуется следующими параметрами<sup>23, 24, 26-28</sup>:  $E_g = 3,15$  эВ, продольная и поперечная эффективные массы  $m_l = 6,0m_0 \pm 30\%$ ,  $m_t = 1,5m_0 \pm 15\%$  соответственно, подвижность электронов  $6 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  при комнатной температуре и варьируется от 75 (для образцов, отожженных в вакууме  $10^{-2}$  мм Hg при температуре  $1000^\circ \text{C}$  в течение 28 часов) до  $3300 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  (для отожженных в течение трех дней при  $900^\circ \text{C}$  в вакууме  $10^{-5}$  мм Hg образцов с примесью Ti) при  $4^\circ \text{K}$ .

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  характеризуется наличием максимума при низкой температуре:  $\epsilon = 250$  при  $300^\circ \text{K}$  и возрастает до значения  $10^4$  ( $2 \cdot 10^4$ )<sup>29</sup> ниже  $20^\circ \text{K}$ <sup>22</sup>. Несмотря на такое большое значение диэлектрической проницаемости, сегнетоэлектрический переход в  $\text{SrTiO}_3$  при низких температурах не обнаружен.

В работе<sup>30</sup> сообщается об обнаружении сверхпроводящего перехода у трех монокристаллических образцов  $\text{SrTiO}_3$ , имеющих в нормальном состоянии проводимость  $n$ -типа. Образцы I и II подвергались восстановлению при продолжительном прогреве в вакууме  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  мм Hg, причем образец I

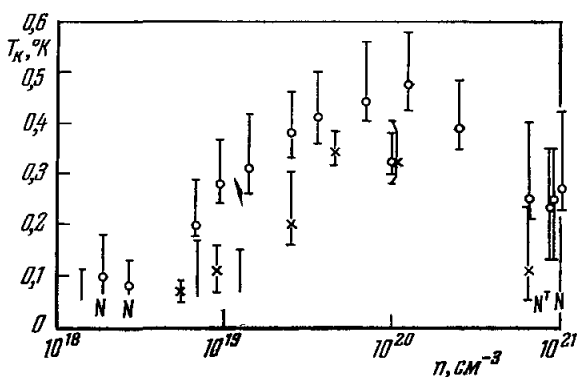


Рис. 5. Зависимость критической температуры от концентрации электронов в  $\text{SrTiO}_3$ .

в присутствии металлического титана. Образец III восстанавливался в потоке водорода при  $950^\circ \text{C}$ . Все три образца были вырожденными при температуре жидкого гелия.

Переходы шириной менее  $0,1^\circ \text{K}$ , определенные на образцах I и II по измерению сопротивления на постоянном токе, происходили при  $0,25$  и  $0,28^\circ \text{K}$  соответственно. Исследование зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  образцов от магнитного поля, проведенные на образце III, подтвердили «объемный» характер происходящего перехода.

Переходы, определяемые электрическим путем, гораздо резче наблюдаемых по изменению  $\chi$ , что объясняется, по-видимому, присутствующими в образце неоднородностями.

Подробно изучалась зависимость  $T_k(n)$ <sup>31, 32</sup> для концентраций электронов  $n$  в интервале  $10^{18}$ — $10^{21} \text{ см}^{-3}$ , определяемых по эффекту Холла при температурах 300, 77 и  $4^\circ \text{K}$ . Было обнаружено, что критическая температура  $T_k$ , изменяясь от  $0,1^\circ \text{K}$ , проходит через максимум ( $0,5^\circ \text{K}$ ) при  $n \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и уменьшается до  $0,1^\circ \text{K}$  при больших  $n$  (рис. 5). Наблюдаемая зависимость  $T_k(n)$  интерпретировалась на основе теории Коэна<sup>6</sup> сверхпроводимости в многодолинных вырожденных полупроводниках. Для  $\text{SrTiO}_3$  использовалась многодолинная модель для зоны проводимости с минимумами, лежащими вдоль [100] около краев зоны Бриллюэна<sup>22</sup>. Решалось уравнение теории БКШ при нескольких значениях  $n$ , чтобы определить зависимость  $T_k(n)$ . Предполагалось, что взаимодействие притяжения между электронами обусловлено в основном виртуаль-

ными междолинными фононами. Важную роль играет экранирование этого взаимодействия свободными носителями, которое приводит к появлению максимума в зависимости  $T_K(n)$ . Так как рассеяние на междолинных фононах связано с большим изменением импульса, оно экранируется при гораздо больших концентрациях, чем притяжение, обусловленное рассеянием на внутримолинных фононах. Увеличение  $T_K$  с ростом  $n$  при малых  $n$  связано с ростом плотности состояний, уменьшение  $T_K$  при больших  $n$  обусловлено экранированием. Существенно также уменьшение среднего передаваемого импульса при увеличении  $n$ , так как ферми-поверхность состоит из эллипсоидов, сильно вытянутых в направлении [100]. Расчет полуколичественно согласуется с опытом.

Исследование магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе сферических и плоских образцов  $\text{SrTiO}_3$ <sup>32</sup> позволило сравнить теоретически вычисленные и экспериментальные величины глубины проникновения магнитного поля в образцы с различной концентрацией электронов. Измеренные значения оказались несколько больше расчетных и сильно зависели от состояния поверхности образцов, что объясняется, возможно, изменением плотности носителей вблизи поверхности при ее окислении<sup>7</sup>.

С помощью прецизионного магнетометра в работе<sup>33</sup> определялась зависимость намагниченности сверхпроводящего  $\text{SrTiO}_3$  от магнитного поля в полях вплоть до значения второго критического поля и температуры от  $0,1^\circ \text{K}$  до критической. Исследовались образцы с концентрацией электронов  $n$ , соответствующей максимуму на кривой  $T_K(n)$  (см. рис. 5). Такие образцы готовились либо легированием ниобия в процессе роста, либо частичным восстановлением при повышенных температурах после выращивания.

Температурные зависимости нижнего и верхнего критических полей, составляющих соответственно несколько эрстед и несколько сотен эрстед, так же как и прежние результаты<sup>30</sup>, свидетельствуют о том, что  $\text{SrTiO}_3$  ведет себя как сверхпроводник II рода с параметром Гинзбурга — Ландау, зависящим от подвижности электронов в нормальном состоянии, а именно увеличивающимся при уменьшении подвижности.

Для уточнения величин критической температуры, определенных магнитным методом, измерялась температурная зависимость теплоемкости поликристаллического образца  $\text{SrTiO}_3$ , легированного Nb, с концентрацией электронов  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Точка загиба линейной характеристики этой зависимости соответствует критической температуре  $T_K = 0,38^\circ \text{K}$ , т. е. попадает в найденный из магнитных измерений интервал температур ( $0,36 < T_K < 0,41^\circ \text{K}$ ).

В работе<sup>34</sup>, посвященной исследованию вольт-амперных характеристик туннельного тока на контакте In с титанатом стронция  $n$ -типа с концентрацией электронов  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $300^\circ \text{K}$ , была измерена магнитная восприимчивость в области низких температур, показавшая, что при  $0,25^\circ \text{K}$  имеет место широкий ( $0,1^\circ \text{K}$ ) сверхпроводящий переход. Однако туннельные измерения не позволили обнаружить сверхпроводящую щель, что объясняется, по-видимому, значительной неоднородностью исследованных образцов.

Пфайфером и Скули<sup>35</sup> выяснялась роль гидростатического давления  $p$  до  $1,5 \text{ кбар}$  и одноосного сжимающего напряжения, прикладываемого в направлениях [100], [110] и [111] на критическую температуру  $\text{SrTiO}_3$ . Бралась образцы с концентрацией электронов  $6,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , характеризующиеся критической температурой в отсутствие сжимающего напряжения  $T_K(0) = 0,27^\circ \text{K}$ . Переход в сверхпроводящее состояние наблюдался по измерению взаимной индукции на переменном токе набора катушек,

окружающих образцы. Для уменьшения ошибок в измерении сдвига  $T_K$  в каждом опыте параллельно с образцом, подвергнутым сжатию, рассматривался ненапряженный образец. В результате опытов была обнаружена нелинейность эффекта гидростатического давления, причем величина  $\Delta(\ln T_K)/\Delta p$  оказалась примерно на порядок больше, чем в металлических сверхпроводниках. В этом эффекте сдвиг критической температуры равнялся  $\Delta T_K \approx 0,1^\circ \text{K}$  при давлении 1,48 кбар. Для случая одноосного сжатия  $\Delta T_K$  несколько меньше, причем для направлений [111] и [110] сдвиг критической температуры больше, чем для [100].

В работах <sup>32,36-37</sup> исследовались сверхпроводящие свойства керамического титаната стронция, в котором часть атомов Sr замещалась атомами Ba и Ca. Такой подход интересен тем, что при этом осуществляется плавный переход к кристаллам с хорошо выраженным сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Сверхпроводимость обнаружена в образцах смешанных титанатов  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  при  $x \leq 0,1$  и  $(\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y})\text{TiO}_3$  при  $y \leq 0,3$  и концентрации электронов  $n = (6 \pm 3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Переход в сверхпроводящее состояние определялся по температурной зависимости магнитной восприимчивости на переменном токе при температурах  $0,10-1,0^\circ \text{K}$ . Для некоторых образцов критическая температура определялась по кривым намагничивания, снятым при разных температурах. Максимальное значение  $T_K$  ( $0,55^\circ \text{K}$ ) оказалось несколько более высоким, чем у чистого восстановленного  $\text{SrTiO}_3$ . Образцы титанатов без стронция не переходили в сверхпроводящее состояние во всем интервале температур при концентрациях электронов вплоть до  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Различие в температурах сверхпроводящего перехода  $\text{SrTiO}_3$  и смешанных титанатов, по предположению авторов, объясняется различием в их диэлектрической проницаемости.

Зависимость критической температуры от концентрации электронов <sup>32</sup> практически соответствовала аналогичной зависимости в монокристаллическом  $\text{SrTiO}_3$ . Однако для образцов смешанных титанатов  $T_K$  оставалась выше  $0,2^\circ \text{K}$  при  $n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Измерения теплоемкости керамического  $\text{Sr}_{0,925}\text{Ba}_{0,075}\text{TiO}_3$  с  $n = 9,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  <sup>38</sup> подтвердили наличие сверхпроводящего перехода при  $0,5^\circ \text{K}$ .

Таким образом, сейчас твердо установлена сверхпроводимость в вырожденных полупроводниках  $\text{GeTe}$ ,  $\text{SnTe}$  и  $\text{SrTiO}_3$  и изучены первые закономерности явления. Все время появляются новые экспериментальные работы, свидетельствующие об интересе к этим объектам.

### III. «ИНДУЦИРОВАННАЯ» СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

В нескольких работах указывается на возможность создания в полупроводниках «индуцированной» сверхпроводимости под действием внешних полей и предлагаются устройства, в которых сочетаются полупроводниковые и сверхпроводящие свойства.

А. С. Селиваненко <sup>39</sup> предложил наблюдать сверхпроводимость в чистых, беспримесных полупроводниках с подходящей структурой энергетических зон, создавая в них высокую концентрацию носителей (до  $10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) облучением мощным лазером. На примере  $\text{SrTiO}_3$  показано, что мощности рубинового лазера достаточно для создания концентрации, при которой в  $\text{SrTiO}_3$  при достижении соответствующей температуры происходит сверхпроводящий переход.

Однако оценка теплового баланса, приведенная в работе, неубедительна. Поэтому остается неясной возможность использования лазера для



создания высокой концентрации носителей и необходимости поддержания очень низкой температуры.

В работе <sup>40</sup> предлагается создать туннельные *p-n*-переходы из полупроводников с электронной и дырочной сверхпроводимостью.

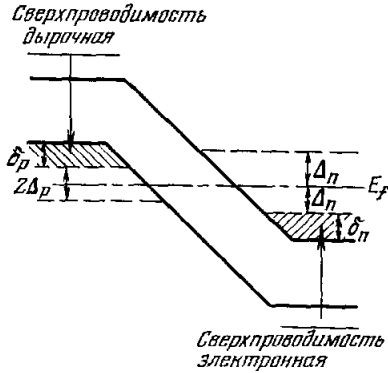


Рис. 6. Энергетическая схема сверхпроводящего туннельного *p-n*-перехода.

$E_F$  — уровень Ферми,  $2\Delta_p$ ,  $2\Delta_n$  — энергетические щели в сверхпроводниках,  $\delta_p$ ,  $\delta_n$  — энергии между краями запрещенной зоны и щели в *p*- и *n*-областях соответственно.

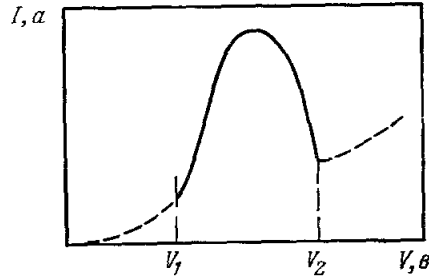


Рис. 7. Качественный вид вольт-амперной характеристики сверхпроводящего туннельного *p-n*-перехода.

$$V_1 = \Delta_n - \Delta_p,$$

$$V_2 = \Delta_n + \Delta_p \quad \delta_n \div \delta_p$$

На рис. 6 представлена энергетическая диаграмма такого перехода, предложенная в этой работе. К сожалению, в заметке не приводится предполагаемая вольт-амперная характеристика *p-n*-перехода. По-видимому, она должна иметь вид, изображенный на рис. 7.

В работе <sup>41</sup> предлагается индуцировать сверхпроводимость и управлять ею в подходящих полупроводниках с помощью эффекта поля или родственных явлений: электрической инжекции, контактных явлений, хемосорбции. Оценки для  $\text{SrTiO}_3$  показывают, что с помощью эффекта поля можно создать около поверхности концентрацию носителей заряда до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ , т. е. полупроводник, который, будучи незаряженным, находится в нормальном состоянии, может перейти в сверхпроводящее состояние.

В работе <sup>42</sup> наблюдалось новое явление в полуметаллах и полупроводниках, которое объясняется возникновением сверхпроводимости вследствие инжекции носителей заряда. Изучался омический контакт нормального металла (Al, In или Ag) очень малой площади ( $\sim 10^{-10} \text{ см}^2$ ) с монокристаллическими образцами полуметаллов Bi, Sb и полупроводникового сплава BiSb.

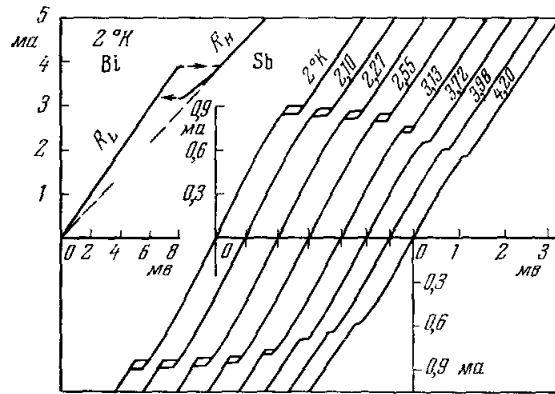


Рис. 8. Вольт-амперные характеристики контакта Al — Sb, снятые при различных температурах.

В левом верхнем углу аналогичная характеристика для контакта Al — Bi при температуре 2° К

При исследовании вольт-амперной характеристики в интервале температур  $2-4,2^\circ \text{K}$  при некотором критическом значении тока  $I_K$  на линейной характеристике  $I - V$  (рис. 8) появляется ступенька тока (область независимости тока от напряжения). Повышение температуры и увеличение магнитного поля  $H$ , перпендикулярного плоскости контакта, приводили к уменьшению значения  $I_K$  и длины ступеньки, причем при определенных значениях  $T$  и  $H$  ступенька исчезала. Характер зависимости  $H_K(T_K)$  напоминает соответствующую зависимость для сверхпроводимости. На этом основании наблюдаемое явление объясняется возникновением сверхпроводимости в  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  и  $\text{BiSb}$  в области контакта вследствие инжекции из металла.

Очевидно, что любой способ создания индуцированной сверхпроводимости означает одновременно создание управляемого активного элемента и поэтому очень интересен для практических приложений.

В заключение авторы выражают благодарность Н. Б. Брандту, любезно согласившемуся просмотреть рукопись.

Всесоюзный институт научной  
и технической информации  
Институт радиотехники  
и электроники АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. McLennan, J. F. Allen, J. O. Wilhelms, Trans. Faraday Soc. **24**, 111 (1930).
2. W. Meissner, H. Franz, H. Westerhoff, Ann. Phys. **17**, 593 (1933).
3. Ю. А. Дунаев, ДАН СССР **55**, 21 (1947).
4. В. Л. Гуревич, А. И. Ларкин, Ю. А. Фирсов, ФТТ **4**(1), 185 (1962).
5. M. L. Cohen, Rev. Mod. Phys. **36**(1), 240 (1964).
6. M. L. Cohen, Phys. Rev. **134**(2A), 511 (1964).
7. M. L. Cohen, C. S. Koones, Proc. of Internat. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Kyoto, 1966, J. Phys. Soc. Japan **21**, Supplement, 633 (1966).
8. J. Darby, J. Hutton, B. V. Rollin, Proc. Phys. Soc., **A63**, 1181 (1950).
9. B. Lalevic, Phys. Lett. **16**(3), 206 (1965).
10. M. L. Cohen, L. M. Falicov, S. Golin, J. Res. and Developm. **8**(3) 215 (1964).
11. R. A. Hein, J. W. Gibson, R. Mazelsky, R. C. Miller, J. K. Hulm, Phys. Rev. Lett. **12**(12), 320 (1964).
12. R. A. Hein, J. W. Gibson, R. L. Falge, R. Mazelsky, R. C. Miller, J. K. Hulm, Proc. of Internat. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Kyoto, 1966, J. Phys. Soc. Japan **21**, Supplement, 643 (1966).
13. Л. П. Горьков, ЖЭТФ **37**, 835, 1407 (1959).
14. Н. В. Коломоец, Е. Я. Лев, Л. М. Сысоева, ФТТ **6**(3), 706 (1964).
15. L. Finegold, Phys. Rev. Lett. **13**(7), 233 (1964).
16. L. Finegold, J. K. Hulm, R. Mazelsky, N. E. Phillips, B. B. Triplet, Suomalais tiedekat. toimituks Sar. AVI, Nr. 210, 129 (1966).
17. B. B. Goodman, S. G. Marcucci, Suomalais tiedekat. toimituks Sar. AVI, Nr. 210, 86 (1966).
18. P. J. Stiles, L. Esaki, J. F. Schooley, Phys. Lett. **23**(3), 206 (1966).
19. J. K. Hulm, C. K. Jones, R. Mazelsky, R. C. Miller, R. A. Hein, J. W. Gibson, Low. Temperat. Phys., LT9, Proc. IXth Internat. Conf., Columbus, Ohio, 1964, Part A. New York, Plenum Press, 1965, стр. 600.
20. R. A. Hein, J. W. Gibson, R. S. Allgair, B. B. Huston, Jr., R. Mazelsky, R. C. Miller, см. <sup>19</sup>, стр. 604.
21. R. A. Hein, Phys. Lett. **23**(7), 435 (1966).
22. A. H. Kahn, A. J. Leyendecker, Phys. Rev. **135**(5A), 1321 (1964).
23. H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, W. R. Hosler, Phys. Rev. **134**(2A), 442 (1964).
24. H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, W. R. Thurber, J. Babiskin, P. G. Siebenmann, Phys. Rev. **158**(3A), 775 (1967).
25. O. N. Tuftte, E. L. Stelzer, Bull. Amer. Phys. Soc., II **10**(3), 304 (1965).
26. H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, W. R. Thurber, Phys. Rev. **143**(2A), 648 (1966).

27. O. N. Tufte, R. W. Chapman, Phys. Rev. **155** (3), 796 (1967).
  28. H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, Phys. Rev. **161** (3), 822 (1967).
  29. С. В. Богданов, А. М. Каштанова, К. В. Киселева, Изв. АН СССР, сер. физ., **29** (6), 896 (1965).
  30. J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **12** (17), 474 (1964).
  31. J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. Ambler, J. H. Becker, M. L. Cohen, C. S. Koopce, Phys. Rev. Lett. **14** (9), 305 (1965).
  32. J. F. Schooley, W. R. Thurber, Proc. of Internat. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Kyoto, 1966, J. Phys. Soc. Japan **21**, Supplement, 639 (1966).
  33. E. Ambler, J. H. Colwell, W. R. Hosler, J. F. Schooley, Phys. Rev. **148** (1), 280 (1966).
  34. S. Shapiro, Phys. Rev. **140** (1A), 169 (1965).
  35. E. R. Pfeiffer, J. F. Schooley, Phys. Rev. Lett. **19** (14), 783 (1967).
  36. H. P. R. Frederikse, J. F. Schooley, W. R. Thurber, E. R. Pfeiffer, W. R. Hosler, Phys. Rev. Lett. 1966, **16** (13), 579 (1966).
  37. J. F. Schooley, H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, E. R. Pfeiffer, Phys. Rev. **159** (2), 301 (1967).
  38. J. H. Colwell, Phys. Lett. **A25** (8), 623 (1967).
  39. А. С. Селиваненко, ФТТ **7** (5), 1567 (1965).
  40. Б. М. Вул, А. С. Селиваненко, ФТТ **7** (6), 1876 (1965).
  41. В. Б. Сандомирский, Письма ЖЭТФ **2** (8), 396 (1965).
  42. L. Esaki, P. J. Stiles, Phys. Rev. Lett. **15** (4), 152 (1965).
-