

# Сопротивление и магнитная восприимчивость сверхпроводящего свинца, внедренного в нанометровые поры стекла

© Г.Х. Панова, А.А. Никонов, А.А. Набережнов\*, А.В. Фокин\*

Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
Москва, Россия

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

E-mail: shikov@issph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2008 г.  
В окончательной редакции 18 февраля 2009 г.)

Исследованы сопротивление и дифференциальная магнитная восприимчивость  $\chi_{ac}$  свинца, внедренного в нанометровые поры стекла с диаметром  $\sim 7$  nm, при температурах 6–300 K в магнитных полях до 6 T. В полевой зависимости сопротивления  $R(H)$  и температурной зависимости действительной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  частей магнитной восприимчивости обнаружены сверхпроводящие переходы, связанные с объемной и поверхностной сверхпроводимостью наночастиц Pb. На основе результатов полевой зависимости сопротивления построена фазовая диаграмма  $H_c-T_c$  и проведено сравнение с результатами исследования теплоемкости, полученными на тех же образцах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 06-02-16892-а, 09-02-00329а, 06-02-17313-а) и НШ-5169.2006.2.

PACS: 73.63.Bd, 74.25.Fy, 74.25.Na

## 1. Введение

Физические свойства частиц металлов, внедренных в нанометровые поры диэлектрика, заметно отличаются от свойств макроскопических образцов тех же металлов. Размеры таких наночастиц сравнимы с характерными длинами атомных, магнитных, электронных и других взаимодействий в твердом теле. Кроме того, число атомов на границе таких наночастиц, находящихся в условиях локального нарушения симметрии окружения и взаимодействующих с атомами матрицы на стенках пор, составляет заметную долю от полного числа атомов. Задача изучения электронных и фоновых свойств наночастиц металлов в наноструктурированных композитах в условиях „ограниченной геометрии“ составляет важное направление исследований структуры наночастиц и возможности модификации сверхпроводящих свойств.

Известен ряд экспериментальных работ, посвященных исследованию критической температуры сверхпроводящих пленок [1–3]. Повышенный интерес, который вызывают эти эксперименты, связан с тем, что в них были получены температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  более высокие, чем в массивном металле. Наиболее вероятным объяснением этих экспериментов считается появление поверхностной сверхпроводимости [4,5].

Изучение поверхностной и объемной сверхпроводимости проводилось в ряде систем: в In и Ga, введенных в пористые стекла [6–8], в тонких монокристаллических пластинах  $MgB_2$  [9] при измерении электросопротивления в магнитных полях и впервые при измерении теплоемкости наноструктурированного Pb [10], когда были обнаружены два сверхпроводящих перехода, связанные с поверхностной и объемной сверхпроводимостью и име-

ющие разные температуры сверхпроводящего перехода и критические магнитные поля.

Вопрос о возможности появления поверхностных уровней, т.е. электронных состояний, локализованных на поверхности кристалла, неоднократно обсуждался [4,11], но их влияние на свойства кристалла до сих пор остается недостаточно ясным. Трудно наблюдать дополнительную проводимость, обусловленную наличием частично заполненных поверхностных уровней, в силу шунтирующего действия объемной проводимости. Дополнительное притяжение между поверхностными электронами может быть создано путем нанесения на поверхность диэлектрической пленки. Именно с этим связано возрастание  $T_c$  в тонких пленках с диэлектрическим покрытием [2] и в металлах, введенных в нанометровые поры стекла. При наличии диэлектрического покрытия изменяется взаимодействие не только между электронами, находящимися на поверхностных уровнях, но и между „объемными“ электронами в приповерхностном слое [4].

В настоящей работе проведены измерения электросопротивления Pb, внедренного в нанометровые поры стекла, в интервале температур 6–300 K в магнитных полях до 6 T. Исследованы температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T) = \chi' + i\chi''$  с целью изучения влияния на них поверхностной и объемной сверхпроводимости.

## 2. Приготовление образцов и методика измерений

Пористая матрица на основе стекла типа Вусог широко применяется для синтеза наноструктурированных

материалов. После термической обработки боросиликатного стекла при 500–580°С происходит его расслоение на две фазы. Одна из фаз, богатая бором, растворяется в горячей щелочи и может быть полностью вытравлена. В оставшейся фазе из аморфного кварца остается многосвязная дендритная сеть случайно ориентированных взаимосвязанных каналов (пор) с узким распределением по среднему диаметру. Свинец был введен в матрицу из пористого стекла со средним диаметром пор  $\sim 7$  нм из расплава под давлением с последующей кристаллизацией в порах в виде наночастиц при понижении температуры. Обычно при таком методе получения наночастиц до 90% объема пор занято внедренным металлом. Следует заметить, что Pb практически не смачивает аморфный кварц и химически с ним не взаимодействует. В работе [12] методом нейтронструктурного анализа показано, что наночастицы Pb имеют анизотропную, вытянутую вдоль кристаллографического направления [111] форму, причем минимальный размер определяется стенками пор. Наличие электропроводности на постоянном токе по всему объему нанокompозита показывает, что между наночастицами свинца существует развитая система связей, а обращение в нуль сопротивления образца при температурах ниже 6.9 К свидетельствует о фазовой когерентности в данной нанокompозитной системе.

Измерения сопротивления нанокристаллического и массивного образцов Pb в широкой области температур проводились четырехконтактным методом на постоянном токе 1–5 мА. Чтобы уменьшить влияние измерительного тока на полученные результаты, сопротивление образца в области  $T_c$  измерялось с помощью четырехконтактной *ac*-методики с lock-in-усилителем на частоте 20 Hz и измерительным током 0.25 мА. Измерения дифференциальной магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$  проводились в слабом переменном магнитном поле  $h = h_0 \sin \omega t$  ( $h_0 \approx 1$  Oe,  $\omega = 1$  kHz). Точность поддержания температуры во время развертки магнитного поля составляла  $\sim 0.01$  К.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерений температурной зависимости электросопротивления наноструктурированного и массивного Pb в области температур 6–300 К представлены на рис. 1. При 300 К удельное сопротивление нанокompозита  $\rho(300 \text{ K}) \sim 1.6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ , а при  $T_c = 6.9 \text{ K}$  уменьшается до  $\rho(T_c) \sim 174 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , т.е. сопротивление падает примерно в 9 раз. Аналогичные параметры для массивного свинца имеют следующие значения:  $\rho(300 \text{ K}) \sim 71.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  и при  $T_c = 7.1 \text{ K}$   $\rho(T_c) \sim 0.12 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , что соответствует падению сопротивления более чем в 580 раз. Следует отметить, что при приготовлении образцов наноструктурированного и массивного Pb использовался один и тот же свинец. Большая величина отношения  $\rho(300 \text{ K})/\rho(T_c)$  свидетельствует о высокой химической чистоте свинца.

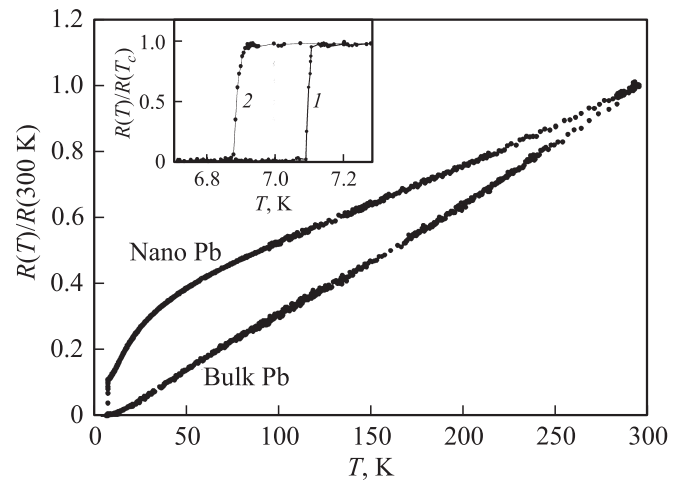


Рис. 1. Температурная зависимость нормированного сопротивления Pb, внедренного в пористое стекло, и массивного Pb в области температур 6–300 К. На вставке представлены температурные зависимости  $R(T)/R(T_c)$  для массивного (1) и наноструктурированного Pb (2).

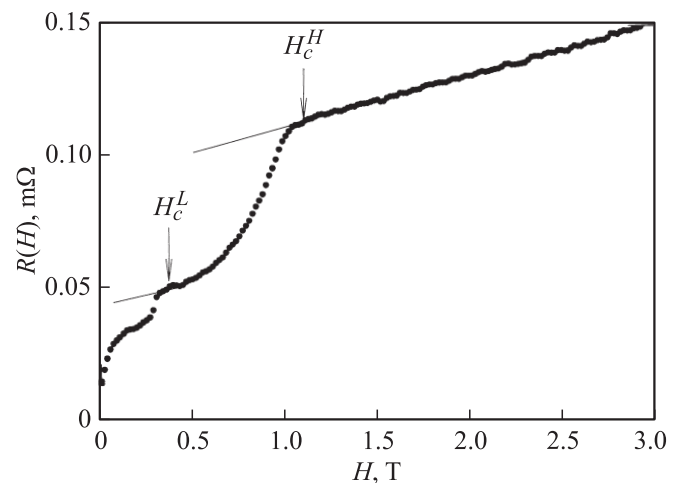
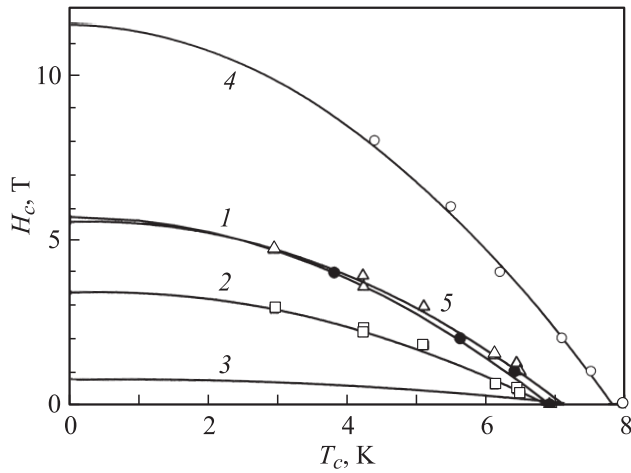


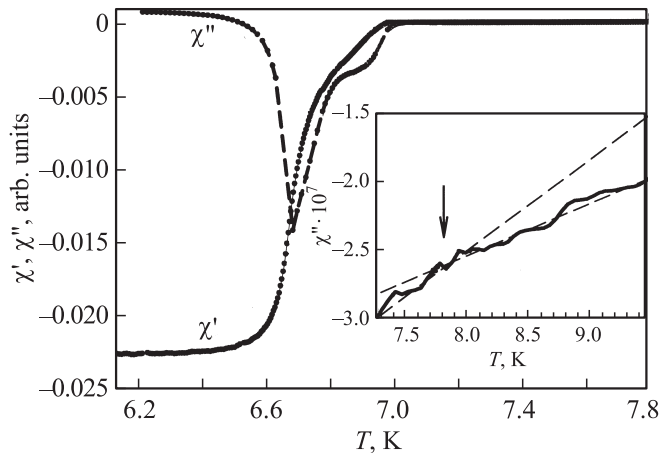
Рис. 2. Полевая зависимость сопротивления  $R(H)$  свинца, внедренного в нанометровые поры стекла, при температуре 6.5 К.

На вставке к рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления в нулевом магнитном поле в области сверхпроводящего перехода наноструктурированного и массивного Pb. В температурной зависимости сопротивления наноструктурированного Pb наблюдается один сверхпроводящий переход при  $T_c = 6.9 \text{ K}$ , что ниже сверхпроводящего перехода массивного свинца, для которого  $T_c = 7.1 \text{ K}$ . Как следует из работы по измерению теплоемкости [10], для поверхностной сверхпроводимости  $T_c$  выше, а для объемной — ниже, чем для массивного образца. Поэтому отсутствие второго перехода по сопротивлению без магнитного поля в наночастицах Pb связано с шунтирующим действием объемной проводимости [4,11].

Типичная зависимость сопротивления свинца, внедренного в нанометровые поры стекла, от магнитного



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма  $(H_c, T_c)$  для наночастиц Pb, полученная из измерений сопротивления в магнитных полях: 1 —  $H_c^H(T)$ , 2 —  $H_c^L(T)$ , 3 —  $H_c(T)$  для массивного свинца (значения увеличены в 10 раз). Для сравнения представлена фазовая диаграмма для наночастиц свинца, полученная из измерений теплоемкости [10]: 4 —  $H_{c3}(T)$ , 5 —  $H_{c2}(T)$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости действительной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  частей магнитной восприимчивости Pb, внедренного в нанометровые поры стекла. На вставке — зависимость  $\chi''(T)$  для того же образца при увеличении чувствительности на пять порядков.

поля  $R(H)$  при фиксированной температуре  $T = 6.5$  К представлена на рис. 2. В полевой зависимости  $R(H)$  наблюдаются два сверхпроводящих перехода. Для объяснения наблюдаемых в полевой зависимости  $R(H)$  двух сверхпроводящих переходов следует воспользоваться результатами и выводами работ [13,14], в которых показано, что температура сверхпроводящего перехода и значения критических магнитных полей для поверхности существенно выше, чем для объема. Поэтому можно утверждать, что сверхпроводящий переход при меньшей величине поля ( $H_c^L$ ) характерен для объемной, а при большей величине поля ( $H_c^H$ ) — для поверхностной

сверхпроводимости. В полях больших, чем  $H_c^H$ , сопротивление монотонно возрастает.

С понижением температуры разность  $H_c^H - H_c^L$  увеличивается, что приводит к различным фазовым диаграммам в координатах  $(H_c, T_c)$ , представленным на рис. 3, где  $H_c^H(T)$  — кривая 1,  $H_c^L(T)$  — кривая 2, а кривая 3 —  $H_c(T)$  для массивного Pb (соответствующие значения увеличены в 10 раз для наглядности). Для сравнения на этом же рисунке представлена фазовая диаграмма для наночастиц свинца, полученная из измерений теплоемкости [10]:  $H_{c3}(T)$  — кривая 4 и  $H_{c2}(T)$  — кривая 5. Проведенные измерения зависимостей  $H(T)$  для наноструктурированного Pb указывают на значительное увеличение критических полей (более чем в 70 раз —  $H_c^H(0)$  и в 40 раз —  $H_c^L(0)$ ) по сравнению с массивным свинцом ( $H_c = 0.08$  Т). При этом отношение  $H_c^H(0)/H_c^L(0) \sim 1.7$ , что согласуется с теорией [15].

Различие в фазовых диаграммах  $H_c - T_c$ , полученных из измерений теплоемкости [10] и электросопротивления (рис. 3), объясняется тем, что существующая локальная приповерхностная сверхпроводимость [16] (на отдельных участках) вносит свой вклад в теплоемкость, но не обеспечивает приповерхностного критического тока, и лишь в полях, близких к  $H_{c2}$ , эти локальные приповерхностные участки сливаются в единый слой, т.е. возникает единое когерентное сверхпроводящее состояние. Этим объясняются совпадение значений  $H_c^H$ , полученных из исследования сопротивления, со значениями  $H_{c2}$ , полученными из измерений теплоемкости, и существенно другие значения критических полей  $H_{c3}$ .

Температурные зависимости действительной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  частей магнитной восприимчивости представлены на рис. 4. В масштабе  $1/4\pi$  на действительной части восприимчивости  $\chi'(T)$  хорошо видны два излома, а на мнимой части восприимчивости  $\chi''(T)$  — две ступеньки ниже  $T_c = 6.9$  К. Такое температурное поведение восприимчивости  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  характерно для неоднородных систем. При этом начало объемного сверхпроводящего перехода наночастиц Pb соответствует  $T_c = 6.9$  К. Наблюдаемый резкий минимум при  $T = 6.7$  К связан с немонотонным поведением потерь переменного магнитного поля, которое определяется характером проникновения поля в объем образца.

При увеличении чувствительности на пять порядков до уровня атомного диамагнетизма в температурной зависимости  $\chi''(T)$  было обнаружено изменение наклона аппроксимирующей линейной зависимости при температуре  $\sim 7.8$  К (см. вставку на рис. 4), что согласуется со значением  $T_c$ , связанным с поверхностной сверхпроводимостью, полученным из измерений теплоемкости того же образца [10].

## 4. Заключение

В результате экспериментальных исследований сопротивления и магнитной восприимчивости наноструктурированного и массивного Pb можно сделать следующие выводы.

В нулевом магнитном поле сопротивление наноструктурированного свинца имеет один сверхпроводящий переход, связанный с объемной сверхпроводимостью, для которого температура перехода ниже, чем для массивного свинца.

В полевой зависимости сопротивления  $R(H)$  наночастиц Pb наблюдалось два сверхпроводящих перехода, связанных с объемной и поверхностной сверхпроводимостью. Определены температурные зависимости критических полей  $H_c^H$  и  $H_c^L$ , что позволило построить фазовую диаграмму  $H_c - T_c$ . Наблюдается значительное возрастание критических полей для наночастиц свинца по сравнению с массивным свинцом. Критические поля для поверхностной ( $H_c^H$ ) и объемной ( $H_c^L$ ) сверхпроводимости в 70 и 40 раз соответственно превышают критическое поле для массивного свинца.

В температурной зависимости действительной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  частей магнитной восприимчивости наблюдались особенности, связанные с объемной и поверхностной сверхпроводимостью.

Перспективность исследуемого наноконструкта Pb для практического применения связана с рядом факторов. Полученные результаты позволили обнаружить наличие двух принципиально разных областей наночастиц: поверхностного слоя и ядра наночастиц многосвязной свинцовой системы, различающихся параметрами порядка, такими как температура сверхпроводящего перехода, критические магнитные поля, плотности электронных состояний на поверхности Ферми и фононные плотности состояний.

Исследование поверхностной сверхпроводимости является перспективным направлением из-за возможности изменения многих параметров. Особенно важным из них являются изменения энергии взаимодействия между электронами на поверхности и вблизи нее за счет размерного эффекта и использование различных покрытий, в том числе диэлектрических, а также увеличение критического магнитного поля наночастиц Pb на два порядка по сравнению с массивным Pb. Это открывает широкое поле для изучения возможности модификации сверхпроводящих свойств и является перспективным для развития новых нанотехнологий.

Авторы выражают благодарность А.А. Шикову за участие в проведении экспериментов, М.Г. Землянову и П.П. Паршину за обсуждение результатов и ценные замечания.

## Список литературы

- [1] M.S. Strongin, O.F. Kammerer, A. Paskin. Phys. Rev. Lett. **14**, 362; 949 (1965).
- [2] M.S. Strongin, O.F. Kammerer. Appl. Phys. **39**, 6, 2509 (1968).
- [3] W.L. Bond, A.S. Cooper, K. Andres, G.W. Hull, T.H. Geballe, V.T. Mattheias. Phys. Rev. Lett. **15**, 260 (1965).
- [4] В.Л. Гинзбург, Д.А. Киржниц. ЖЭТФ **46**, 367 (1964); В.Л. Гинзбург. ЖЭТФ **47**, 2318 (1965); V.L. Ginzburg. Phys. Lett. **13**, 2, 101 (1964).
- [5] Е.Г. Максимов. УФН **88**, 587 (1966).
- [6] M.J. Graf, T.E. Huber, C.A. Huber. Phys. Rev. B **45**, 3133 (1992).
- [7] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **58**, 467 (1998).
- [8] C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **61**, 14 833 (2000).
- [9] H.-S. Lee, D.-J. Jang, B. Kang, H.-G. Lee, I.J. Lee, Y. Jo, M.-H. Jung, M.-H. Cho, S.-I. Lee. New J. Phys. **10**, 063 003 (2008).
- [10] Г.Х. Панова, А.А. Набережнов, А.В. Фокин. ФТТ **50**, 1317 (2008).
- [11] J.E. Tamm. Phys. Z. Sow. **1**, 733 (1932).
- [12] I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Y.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **69**, 132 301 (2004).
- [13] H.J. Fink, W.C.H. Joiner. Phys. Rev. Lett. **23**, 120 (1969).
- [14] J.O. Indeken, J.M.J. von Leenwen. Phys. Rev. Lett. **75**, 1618 (1995).
- [15] D. Saint-James, P.G. Gennes. Phys. Lett. **7**, 306 (1963).
- [16] J. Kotzler, L. von Sawilski, S. Casalbuoni. Phys. Rev. Lett. **92**, 067 005 (2004).