

Поверхностная и объемная сверхпроводимость Pb, внедренного в нанометровые поры

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

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

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

E-mail: shikov@issph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2007 г.)

В области температур 2–40 К без поля и в магнитных полях до 8 Т исследована теплоемкость свинца, внедренного в нанометровые поры стекла (диаметром 7 nm), и массивного свинца; проведено сравнение свойств наночастиц свинца и массивного свинца. Полученные результаты позволили отделить поверхностную сверхпроводимость от объемной. Показано, что в температурной зависимости теплоемкости наночастиц свинца наблюдаются два сверхпроводящих перехода: выше и ниже температуры перехода для массивного свинца ($T_c = 7.2$ К), связанные с поверхностной и объемной сверхпроводимостью, и определены верхние критические поля H_{c3} для поверхностной и H_{c2} для объемной сверхпроводимости, которые для наночастиц Pb оказались на два порядка больше, чем для массивного свинца. Построены фазовые диаграммы сверхпроводник–нормальный металл для наночастиц свинца. Обнаружены увеличение плотности низкочастотных возбуждений в нанокристаллах Pb по сравнению с массивным Pb и различие в электронной теплоемкости наночастиц Pb по сравнению с массивным Pb.

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

PACS: 62.23.Pq, 64.60.an, 65.40.Ba, 74.70.Ad

1. Введение

Изучение свойств наноструктурированных материалов является одной из актуальных задач физики твердого тела, так как необычные свойства наноматериалов представляют большой интерес для практического применения. В то же время физические исследования хорошо известных классических материалов, ограниченных малыми размерами, важны для фундаментальной науки, поскольку их основные физические свойства претерпевают значительные изменения по сравнению с массивными материалами. Все наноструктурированные материалы, синтезированные в искусственно созданных границах, в так называемых условиях „ограниченной геометрии“, имеют общие закономерности. Физические размеры наночастиц сравнимы с длинами атомных, магнитных и других характерных взаимодействий, а число атомов на границе такой наночастицы, находящихся в условиях локального нарушения симметрии окружения и в условиях воздействия окружающей среды, составляет заметную долю атомов в системе, что приводит к существенному изменению макроскопических физических свойств.

Недавние нейтронно-дифракционные исследования показали [1], что тепловые колебания атомов, находящихся в условиях „ограниченной геометрии“, значительно отличаются от колебаний, наблюдаемых в массивных образцах, что приводит к новым эффектам. В наночастицах невозможность атомных колебаний с длиной волны большей, чем размер частиц, приводит к существенному изменению спектра колебаний. Тепловое движение ато-

мов определяет такие фундаментальные свойства твердых тел как теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение и другие свойства.

В последние годы в связи с интенсивным развитием новых нанотехнологий наблюдается существенный рост количества публикаций, относящихся к исследованию влияния размерных эффектов на макроскопические физические свойства различных нанокompозитных и наноструктурированных материалов.

Известен ряд экспериментальных работ, посвященных изучению критической температуры T_c тонких сверхпроводящих пленок и ее зависимости от ряда факторов: толщины пленки, окислирования поверхности и т.д. Повышенный интерес, который вызывают эти эксперименты, связан с тем, что во многих из них были получены T_c более высокие, чем наблюдаемые в массивных металлах. Наиболее вероятным объяснением этих экспериментальных фактов авторы считают появление поверхностной сверхпроводимости. С другой стороны, для ряда пленок, полученных из Pb, Mo, Ta и Hg, наблюдалось понижение T_c по сравнению с массивными образцами [2].

Как было показано в работах Гинзбурга [3], поверхностная сверхпроводимость может наблюдаться только при условии, если щель, а значит, и критическая температура для объемной сверхпроводимости меньше, чем для поверхностной. Поверхностная проводимость могла бы играть значительно большую роль, если бы поверхностные электроны (электроны на поверхностных уровнях) были бы способны переходить в сверхпроводящее состояние. Наноструктурированный свинец явля-

ется одним из наиболее привлекательных объектов для проверки предположений В.Л. Гинзбурга о возможном разделении поверхностной и объемной сверхпроводимости. Выбор именно наночастиц свинца обусловлен целым рядом причин. Во-первых, свинец является классическим материалом для изучения термодинамических, кинетических и сверхпроводящих свойств. Во-вторых, он имеет простую структуру, низкую температуру плавления, а его физические свойства достаточно хорошо изучены.

Целью настоящей работы было исследование термодинамических свойств наночастиц свинца, внедренных в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм, и сравнение со свойствами массивного свинца, что позволило получить информацию о сверхпроводящих свойствах данных наночастиц в порах, об изменении плотности электронных состояний на поверхности Ферми и о фоновых характеристиках свинца, находящегося в условиях „ограниченной геометрии“. В результате получена информация, необходимая для построения и развития представлений о сверхпроводящих, колебательных и электронных свойствах наноструктурированных материалов.

2. Приготовление образца и его характеристика

Свинец был введен в матрицу из пористого стекла со средним диаметром пор 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. В работе [1] показано, что наночастицы Pb имеют анизотропную, вытянутую вдоль оси пор форму, причем меньший размер определяется стенками пор.

Теплоемкость образцов измерялась в адиабатическом калориметре с импульсным нагревом [4] в области температур 2–40 К. Экспериментальная ошибка определения теплоемкости составляла 1–2%. Температура сверхпроводящего перехода определялась калориметрическим методом по скачку теплоемкости.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе экспериментально исследованы температурные зависимости теплоемкости свинца, внедренного в пористое стекло, пористого стекла с пустыми порами и массивного свинца в области температур 2–40 К, что позволило определить теплоемкость именно наночастиц Pb. Результаты измерений представлены на рис. 1. Для сравнения на этом же рисунке на вставке приведены данные для наночастиц свинца и массивного свинца в области сверхпроводящего перехода. Хорошо

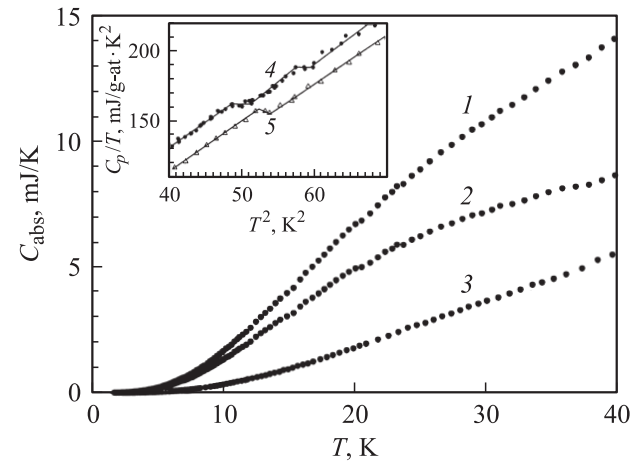


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости Pb, внедренного в нанометровые поры стекла (1), наночастиц Pb (2) и пористого стекла (3). На вставке — теплоемкость наночастиц Pb (4) и массивного Pb (5) в области сверхпроводящего перехода.

видно, что в температурной зависимости теплоемкости наночастиц Pb наблюдаются два сверхпроводящих перехода: выше и ниже температуры перехода для массивного Pb ($T_c = 7.2$ К). Можно предположить, что переход при $T_c = 6.9$ К связан с объемной сверхпроводимостью, а при $T_c = 7.9$ К — с поверхностной сверхпроводимостью наночастиц Pb, причем далее будет показано, что такое предположение оказывается верным.

В области низких температур экспериментальные данные по теплоемкости хорошо описываются зависимостью $C = \gamma T + \beta T^3$, что в координатах C/T от T^2 соответствует прямым линиям. Из экстраполяции экспериментальных данных (по методу наименьших квадратов) получены не только оценки величин коэффициентов γ и β , но и предельное низкотемпературное значение характеристической температуры Θ_D , связанное с β соотношением $\beta = 12\pi^4 R / (5\Theta_D^3)$, где R — универсальная газовая постоянная. Коэффициенты электронной теплоемкости и характеристические дебаевские температуры $\Theta_D(0)$ для наночастиц Pb равны $\gamma(0) = 6$ мДж/гаК² и $\Theta_D(0) = 84$ К, а для массивного Pb — $\gamma(0) = 2.9$ мДж/гаК² и $\Theta_D(0) = 105$ К соответственно. Сравнение коэффициентов электронной теплоемкости указывает на возрастание плотности электронных состояний на поверхности Ферми в наночастицах Pb и уменьшение характеристической дебаевской температуры $\Theta_D(0)$. В области сверхпроводящего перехода (см. вставку к рис. 1) наблюдается возрастание теплоемкости Pb при переходе от массивного кристаллического материала к нанокристаллическому состоянию, связанное со смягчением фонового спектра в наноструктурированном свинце.

На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости нанокристаллического свинца вблизи T_c без поля и в магнитных полях 1, 2, 4, 6, 8 Т в

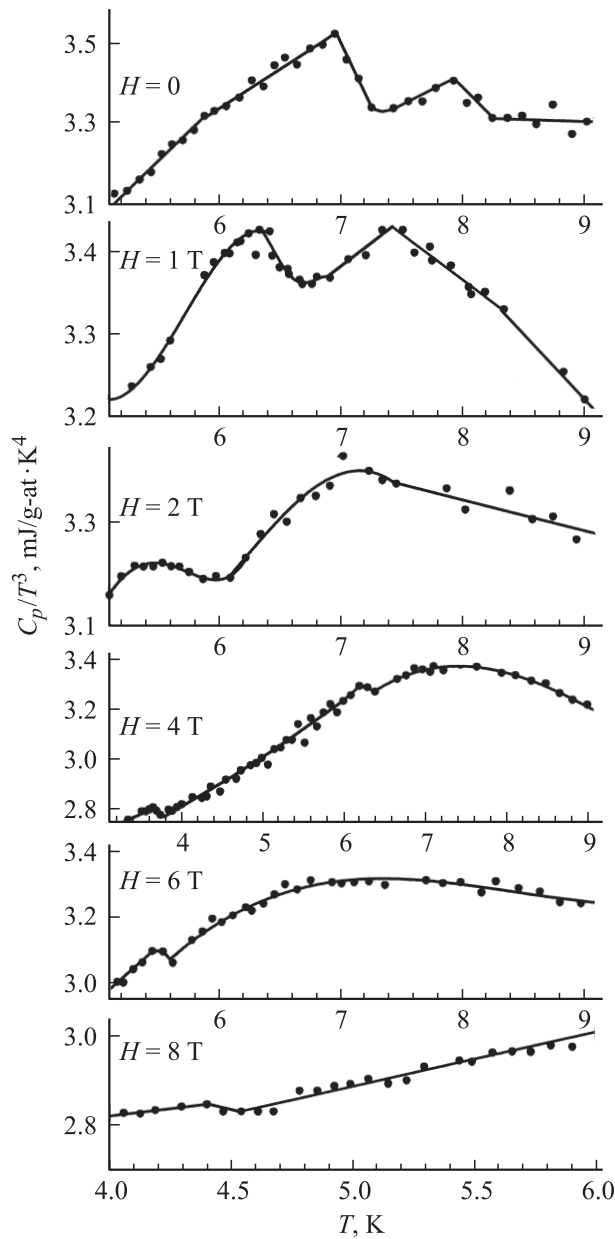


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости наночастиц Рb вблизи T_c без магнитного поля и в различных полях в координатах C_p/T^3 от T .

координатах C_p/T^3 от T для того, чтобы выявить скачки теплоемкости в температурной области 6–9 К, где фонная теплоемкость, деленная на T^3 , слабо меняется. На температурной зависимости теплоемкости обнаружены скачки теплоемкости, соответствующие сверхпроводящему переходу. Магнитное поле влияет на теплоемкость, уменьшая амплитуду скачка и сдвигая его положение в сторону более низких температур. В нулевом поле наблюдаемые переходы близки по температуре ($\Delta T_c \sim 1$ К), однако в магнитном поле они разделяются и в результате дают количественное отличие на фазовых диаграммах.

Температурные и полевые измерения теплоемкости наночастиц свинца дали возможность определить температурную зависимость верхнего критического поля и построить фазовые диаграммы сверхпроводник–нормальный металл. На рис. 3 приведены температурные зависимости критических полей H_{c3} и H_{c2} , рассчитанные из результатов измерений теплоемкости исследованных образцов в магнитных полях 0, 1, 2, 4, 6, 8 Т. Эти результаты указывают на существование в этом образце критического поля H_{c3} . Верхние критические поля H_{c3} для поверхностной и H_{c2} для объемной сверхпроводимости были определены по сдвигу скачков теплоемкости в приложенном поле. Обе кривые демонстрируют нелинейное поведение и имеют температурную зависимость $H_{c2}(T) = H_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$, хорошо соответствующую теории Де Жена [5]. Следует отметить высокое значение критических магнитных полей $H_{c3}(0) = 11.5$ Т и $H_{c2}(0) = 5.8$ Т по сравнению с критическим полем массивного свинца 0.08 Т, при этом отношение $H_{c3}(0)/H_{c2}(0) \sim 2$.

Поверхностная сверхпроводимость активно изучалась в 60-е годы. Было проведено много экспериментов для обнаружения поверхностного слоя и определения отношения H_{c3}/H_{c2} для различных сверхпроводящих сплавов. Интересно, что поверхностная сверхпроводимость обнаружена также в сверхпроводниках I рода. Вопрос о поверхностной проводимости в сильных магнитных полях подробно изучался в теоретических работах Абрикосова [6] и Горькова [7].

В работе Сент-Джеймса и Де Жена [8] было показано, что в сверхпроводниках II рода сверхпроводимость не исчезает в полях выше второго критического, а существует в тонком поверхностном слое вплоть до третьего критического поля $H_{c3} = 1.7H_{c2}$.

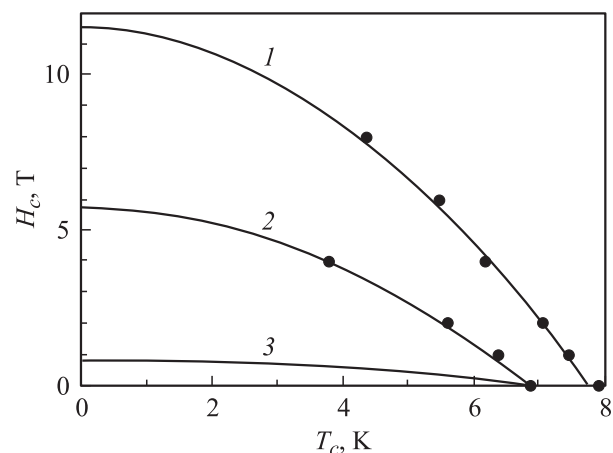


Рис. 3. Фазовые диаграммы сверхпроводник–нормальный металл для наночастиц свинца, полученные из измерений теплоемкости в магнитных полях, где $H_{c3}(T)$ — (1) и $H_{c2}(T)$ — (2). Линии соответствуют подгонке экспериментальных данных по формуле $H_{c2}(T) = H_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ [5]. Для массивного свинца (3) значения H_c умножены на 10.

Позже в работе [9] было выяснено, что вблизи критической температуры и в предположении резкой границы вакуум–сверхпроводник приведенная выше формула требует уточнения. В рамках теории БКШ, а также при наличии тончайшего слоя на поверхности с подавленной или усиленной сверхпроводимостью отношение H_{c3}/H_{c2} может меняться радикально и было во всех случаях больше значения 1.7, которое следует из теории [8]. Расчеты, проведенные в работе [9], показали, что отношение H_{c3}/H_{c2} больше или равно 1.925, что согласуется с нашими результатами.

Как известно, Тамм еще в 1932 г. указал в работе [10] на возможность появления поверхностных уровней, т.е. электронных состояний, локализованных на поверхности кристалла. В дальнейшем вопрос о поверхностных уровнях неоднократно обсуждался, но их влияние на свойства кристалла до сих пор остается недостаточно ясным. В силу шунтирующего действия объемной проводимости экспериментально трудно наблюдать дополнительную проводимость, обусловленную наличием частично заполненных поверхностных уровней. Как было показано в работе [3] для двумерной системы, сколь угодно малое результирующее притяжение между частицами приводит к образованию коррелированных пар и к появлению щели в спектре одночастичных возбуждений. В то же время в глубине массивного металла притяжение может характеризоваться другой величиной щели. Поверхностная сверхпроводимость может быть замечена, по-видимому, только при условии, если щель, а значит, и критическая температура для объемной сверхпроводимости меньше, чем для поверхностной. Именно этим можно объяснить результаты, полученные для наночастиц Pb в настоящей работе.

Переход в сверхпроводящее состояние электронов, находящихся на нелокализованных поверхностных уровнях кристалла, и взаимодействие с поверхностными фононами могут привести к добавочному притяжению между электронами, находящимися вблизи поверхности или на ней. Нахождение Pb в нанопорах SiO₂ должно приводить к добавочному притяжению между электронами вблизи поверхности или на ней, что, по-видимому, и приводит к росту T_c и увеличению плотности электронных состояний на поверхности Ферми.

4. Заключение

В результате проведенных исследований свинца, внедренного в нанометровые поры стекла, впервые из данных по теплоемкости удалось отделить поверхностную сверхпроводимость от объемной. В температурной зависимости теплоемкости наночастиц свинца наблюдались два сверхпроводящих перехода выше и ниже температуры перехода массивного свинца, связанные с поверхностной и объемной сверхпроводимостью. Верхние критические поля H_{c3} для поверхностной и H_{c2} для объемной сверхпроводимости в 140 и 70 раз соответ-

ственно превышают критическое поле для массивного свинца, а их отношение $H_{c3}/H_{c2} \sim 2$, что выше значения 1.7, которое следует из теории [8] и согласуется с расчетами, приведенными в работе [9].

Наличие заметной доли атомов, расположенных на поверхности наночастиц свинца, и взаимодействие с атомами матрицы на стенках пор приводят к изменению температуры сверхпроводящего перехода, критических полей, электронных характеристик наночастиц. Электронная плотность состояний возрастает вдвое в наночастицах свинца, при этом в пределе низких температур $\Theta_D(0)$ уменьшается. Наблюдаемое возрастание теплоемкости наночастиц свинца по сравнению с массивным свинцом в широкой области температур связано со смягчением фононного спектра.

Полученные результаты показывают, что наличие двух принципиально разных областей — поверхностного слоя и ядра наночастиц — приводит к различиям их параметров порядка, что открывает широкое поле для изучения поверхностной и объемной сверхпроводимости наночастиц, является перспективным для развития новых нанотехнологий и требует дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность А.А. Шикову за помощь в проведении измерений и Н.А. Черноплекову за обсуждение результатов и ценные замечания.

Список литературы

- [1] I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Y.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **69**, 132 301 (2004).
- [2] Е.Г. Максимов. УФН **88**, 587 (1966).
- [3] В.Л. Гинзбург, Д.А. Киржниц. ЖЭТФ **46**, 367 (1964); В.Л. Гинзбург. ЖЭТФ **47**, 2318 (1965); V.L. Ginzburg. Phys. Lett. **13**, 101 (1964).
- [4] М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, П.А. Черемных. Препринт ИАЭ № 3549/10. М. (1982).
- [5] П. Де Жен. Сверхпроводимость металлов и сплавов. Мир, М. (1968).
- [6] А.А. Абрикосов. ЖЭТФ **47**, 720 (1964).
- [7] Л.П. Горьков. ЖЭТФ **37**, 833 (1959).
- [8] D. Saint-James, P.G. de Gennes. Phys. Lett. **7**, 306 (1963).
- [9] C.-R. Hu, V. Kozenman. Phys. Rev. **178**, 684 (1969).
- [10] J.E. Tamm. Phys. Zs. Sow. **1**, 733 (1932).