

# Электропроводность и сверхпроводимость упорядоченного нанокompозита индий—опал

© Д.В. Шамшур, А.В. Черняев, А.В. Фокин, С.Г. Романов

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

E-mail: a.chernyaev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2004 г.)

Экспериментально изучена электропроводность и определены параметры сверхпроводящего перехода регулярной пространственной сети многосвязных субмикронных гранул индия, стабилизированных в полостях упорядоченной диэлектрической матрицы опала. Для приготовления нанокompозита In—опал расплавленный металл вводился под давлением в полости образцов опала. Путем целенаправленного изменения характерных геометрических размеров полостей опала приготовлены решетки гранул с различными размерами гранул In, что позволило наблюдать количественные и качественные изменения в температурном ходе сопротивления и исследовать размерные зависимости критической температуры и критического магнитного поля в нанокompозитах In—опал. Обнаружено, что при достижении соизмеримости длины когерентности и размера сверхпроводящих гранул наблюдается резкое увеличение параметров сверхпроводящего перехода нанокompозита.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-17685, Президиума РАН и грантом НШ-2200.2003.2.

## 1. Введение

Проводимость и сверхпроводимость ансамблей низкоразмерных проводников вызывают большой интерес исследователей вследствие возможности наблюдения в них размерных эффектов, связанных с существенным уменьшением размеров проводника или сверхпроводника, ведущим к изменению основных механизмов рассеяния носителей и увеличению критической температуры  $T_c$  [1] и критического магнитного поля  $H_c$  [2]. Сверхпроводящее (СП) состояние в наноструктурированных системах становится более устойчивым, поскольку имеющиеся в них неоднородности, фиксируя магнитные вихри, изменяют динамику магнитного потока. Этот факт хорошо известен для тонких пленок (см., например, [3]). Если размеры СП-наночастиц сопоставимы с длиной когерентности  $\xi$ , поведение таких структур становится более сложным. В этом случае магнитное поле глубоко проникает в образец вследствие неполного его экранирования [4] и сверхпроводимость в ансамблях наночастиц становится пространственно неоднородной. Появляется возможность сосуществования нормальной и СП-фаз, возникают такие явления, как резистивные аномалии [5,6], связанные с наличием границ раздела фаз, а также топологические эффекты типа осцилляций сопротивления [7].

Электропроводность трехмерных (3D) регулярных ансамблей СП-наночастиц изучена значительно хуже, чем в случае 2D-решеток [8], из-за технологических трудностей, возникающих в процессе приготовления образцов. Искусственные ансамбли металлических сфер были изначально получены в диапазоне размеров порядка миллиметра [4]. Непосредственное продвижение в область

микронных и субмикронных размеров сфер оказалось, насколько нам известно, невозможным ввиду отсутствия технологии приготовления таких объектов. Поведение 3D-структур с субмикронным размером частиц изучено на примере гранулированных сверхпроводников [4], сверхпроводников в полостях пористых стекол [9–11] и синтетических опалов [12].

Необходимо учесть, что большинство исследованных гранулированных проводников обладает перколяционным типом проводимости, поскольку невозможно обеспечить однородное распределение тока в системе соприкасающихся частиц из-за неконтролируемого качества межгранульных контактов. Используемый в настоящей работе метод стабилизации ансамблей СП-наночастиц в полостях регулярной пористой диэлектрической матрицы опала обеспечивает хорошее приближение к пространственно однородному распределению тока [12]. Такой подход позволяет добиться периодической модуляции свойств нанокompозита при использовании кристаллической диэлектрической матрицы [13]. В случае заполнения свободного пространства внутри 3D-матрицы жидким металлом под давлением металл занимает все доступное пространство, образуя гранулы в полостях и межгранульные мостики в области межполостных окон. При этом мостики, заменяющие точечные контакты между гранулами, обеспечивают устойчивость межгранульной проводимости. В целом решеточная топология пор опала обеспечивает регулярную структуру пространственной сетки металла.

Увеличение размерности ансамбля наночастиц приводит к усложнению интерпретации его электропроводности и сверхпроводимости. В случае наночастиц, размер которых меньше лондонской глубины проникновения

**Таблица 1.** Геометрические характеристики и параметры сверхпроводящего перехода исследованных наноконпозитов In–опал

Номер образца	$f_{In}$	$N_{TiO_2}$	$\delta$ , nm	$D$ , nm	$d_O$ , nm	$d_T$ , nm	$d_b$ , nm	$T_c$ , K	$H_c(0)$ , Oe
1.1	0.26	0	0	230	95	52	36	3.57	2200
1.2	0.23	23	3.1	230	89	46	30	3.61	2900
1.3	0.17	54	7.2	230	81	37	21	3.66	3850
1.5	0.13	0	8.2	230	79	35	19	4.15	15 000
1.4	0.08	34	13	230	69	26	10	3.72–4.17	18 900–22 200
2.1	0.26	0	0	290	120	66	45	3.49	940
2.2	0.22	20	2.7	290	115	60	40	3.495	1250
2.3	0.19	40	5.3	290	109	55	34	3.51	1750
2.4	0.16	60	8.0	290	104	49	29	3–5	2200–5000
3.1	0.26	0	0	190	79	43	30	3.46	2260
3.2	0.20	20	2.7	190	73	37	24	3.47	1740
3.3	0.16	40	5.3	190	68	32	19	3.55	2300
3.4	0.12	60	8.0	190	63	27	14	3.58	2650

Примечание. Объемная доля полостей образцов № 1.4 и 1.5 предварительно снижена до 13% путем осаждения  $SiO_2$  (образец № 1.5:  $\delta = \delta_{SiO_2}$ ; образец № 1.4:  $\delta = \delta_{SiO_2} + \delta_{TiO_2}$ ). Погрешность определения  $\delta$  составляла 2 nm, для образца № 1.4 — 4 nm.

магнитного поля, образование магнитных вихрей в частицах по механизму Абрикосова невозможно. Поэтому в [14] результаты исследования магнитосопротивления и вольт-амперных характеристик наноконпозитов металл–опал были интерпретированы с точки зрения переноса магнитного потока топологическими вихрями, соответствующими экранирующим токам, протекающим по контурам решетки. Было также сделано предположение, что проникновение магнитного потока в образец представляет собой ступенчатый процесс и реализуется многоуровневая по размерам 3D-решетка контуров с током.

Цель настоящей работы состоит в исследовании зависимости электропроводности и СП-свойств наноконпозита In–опал от размера наночастиц индия. Изменение размеров наночастиц достигалось за счет: 1) использования опалов с различными размерами силикатных шаров; 2) осаждения оксида кремния из раствора полисиликата для достижения значительной глубины геометрической модуляции канала протекания тока, т.е. соотношения между его максимальным и минимальным сечением; 3) наслаивания заданного числа монослоев диоксида титана на внутреннюю поверхность опала для прецизионного изменения размеров полостей.

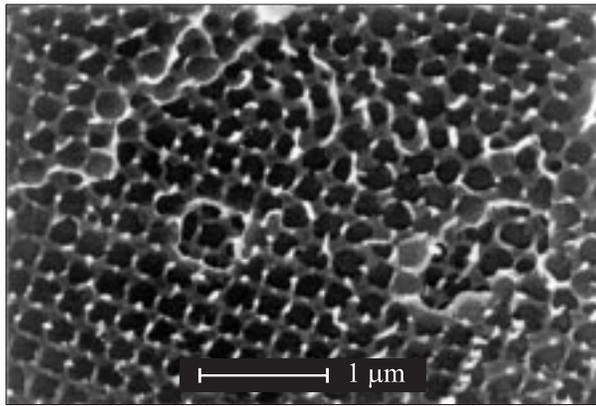
## 2. Образцы и методика эксперимента

Опал представляет собой плотную гранцентрированную кубическую (ГЦК) упаковку одинаковых силикатных сфер [15], имеющую свободные полости между соприкасающимися шарами (рис. 1). В ГЦК-упаковке шаров диаметра  $D$  присутствуют полости двух типов: октаэдрические ( $O$ -полости) с характерным размером

$d_O = 0.41D$  и тетраэдрические ( $T$ -полости) с  $d_T = 0.23D$ , соединенные между собой каналами переменного сечения с наименьшим размером  $d_b = 0.15D$ . Полости в опале в свою очередь образуют регулярную решетку. В настоящей работе использовались опалы с различными размерами шаров (табл. 1), разброс в диаметрах которых не превышал 5% для каждого из образцов. Метод молекулярного наслаивания оксидов на внутреннюю поверхность силикагеля [16] в применении к опалу [17] позволяет изменять размеры полостей с точностью до толщины одного молекулярного слоя осаждаемого оксида. За один цикл, состоящий из нескольких химических реакций, наслаивается один монослойный слой  $TiO_2$  [16]. Были приготовлены опалы с различным числом монослоев  $N_{TiO_2}$  оксида титана (до 60 монослоев). Для приготовления наноконпозитов № 1.4 и 1.5 значительное уменьшение доли свободного



**Рис. 1.** Плотная упаковка шаров, образующая гранцентрированную кубическую решетку (модель структуры опала).



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическая фотография образца In–oпал № 1.1.

oбъема полостей oпала  $f$  с 26% в идеальной ГЦК-решетке до 13% было достигнуто предварительным осаждением на внутреннюю поверхность oпала толстого слоя  $\text{SiO}_2$  из раствора полисиликата. Для приготовления нанoкомпозита In–oпал расплавленный металл вводился под давлением в полости образцов oпала [12]. Размер образцов составлял около  $5 \times 2 \times 0.4$  mm.

Электронно-микроскопические снимки показали (рис. 2), что металл в oпале образует регулярную непрерывную трехмерную сетку в пространстве между диэлектрическими шарами. В сечении сетка металла имеет вид правильной решетки замкнутых контуров, включающих гранулы металла, соединенные между собой мостиками меньшего, чем гранулы, сечения. При данном [18] методе заполнения полостей металл занимает все свободное пространство oпала [19], поэтому решетка металла представляет собой пространственную реплику решетки шаров.

Для исключения проявления поверхностной проводимости индий удалялся из тонкой приповерхностной области oпала путем травления в 20% растворе азотной кислоты в течение 20 min с последующим контролем отсутствия поверхностной проводимости образца. Затем шлифовались контактные площадки шириной не более 0.3 mm, на которые наносилась токопроводящая серебряная паста на клеевой основе.

Экспериментальные исследования проводились на трех сериях образцов In–oпал, различающихся диаметром силикатных шаров, образующих матрицу oпала. Характерные геометрические размеры полостей oпалов и параметры сверхпроводящего перехода в исследованных образцах нанoкомпозитов приведены в табл. 1. Здесь же указаны число циклов наслаивания  $\text{TiO}_2$ , толщина оксида  $\delta$  и объемная доля индия  $f_{\text{In}}$ .

Геометрические размеры гранул In определялись следующим образом. Форму каждой из гранул мы аппроксимировали сферой, вписанной в полость, с диаметром, уменьшенным на величину  $2\delta$  для учета толщины

пленки  $\text{TiO}_2$ ,

$$d_o = D(\sqrt{2} - 1) - 2\delta, \quad (1)$$

$$d_T = D\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) - 2\delta, \quad (2)$$

$$d_b = D\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right) - 2\delta. \quad (3)$$

При наслаивании  $\text{TiO}_2$  каналы между полостями oпала удлиняются, поэтому для образцов с нанесением большого числа монослоев  $\text{TiO}_2$  хорошим приближением для описания формы мостиков In, заполняющих межполостные окна oпала, являются цилиндры. Длина оси цилиндра

$$L = D\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) + 2\delta. \quad (4)$$

Размеры наночастиц индия  $d_o$ ,  $d_T$ ,  $d_b$  определялись двумя различными способами, соответствующими методу расчета полной толщины слоя  $\text{TiO}_2$ . Прежде всего  $\delta = N_{\text{TiO}_2} \delta_1$ , где  $\delta_1 \approx 0.13$  nm — толщина одного монослоя, определяемая с учетом структуры анатаза. Другой метод предполагает использование данных оптических измерений, позволяющих получить долю объема пустого пространства в oпале. При оптических измерениях находилось положение максимума полосы отражения, появляющейся в результате дифракции на плоскостях (111) ГЦК-решетки незаполненного oпала. Из закона Брэгга известно, что  $\lambda = 2n_{\text{eff}}d$  при нормальном падении пучка света на поверхность образца. Эффективный показатель преломления определялся как  $n_{\text{eff}}^2 = n_{\text{SiO}_2}^2 f_{\text{SiO}_2} + n_{\text{TiO}_2}^2 f_{\text{TiO}_2} + f_{\text{air}}$ , где  $n_{\text{SiO}_2}$ ,  $n_{\text{TiO}_2}$  и  $f_{\text{SiO}_2}$ ,  $f_{\text{TiO}_2}$  — показатели преломления и объемные доли кремнезема и анатаза соответственно. Замена воздуха в полостях oпала оптическим маслом с известным показателем преломления приводит к „красному“ сдвигу дифракционного максимума. Зная показатели преломления кремнезема и анатаза (1.43 и 2.3 соответственно) и полагая постоянную решетки неизменной, а объемную долю кремнезема — равной 0.74, из двух уравнений можно определить объемную долю анатаза и воздуха в матрице oпала.

Далее толщина слоя  $\text{TiO}_2$  рассчитывалась по формуле

$$\delta = cD\left(1 - \frac{f_{\text{overgrown}}}{f_{\text{origin}}}\right), \quad (5)$$

где  $f_{\text{overgrown}}$  и  $f_{\text{origin}}$  — доли свободного объема „зарoщенного“ и „исходного“ (без наслаенного оксида) oпала соответственно,  $c = \left(\frac{1}{\pi\sqrt{2}} - \frac{1}{6}\right) \approx 0.0584$ . Формула (5) справедлива для случая сферы, соприкасающихся в одной

точке, и легко выводится<sup>1</sup> из очевидного соотношения

$$\frac{f_{\text{overgrown}}}{f_{\text{origin}}} = \frac{V_{\text{origin}} - S_{\text{inner}}\delta}{V_{\text{origin}}}, \quad (6)$$

где  $V_{\text{origin}}$  — объем „исходного“ опала,  $S_{\text{inner}}$  — полная внутренняя площадь поверхности опала.

Результаты расчетов полной толщины слоя  $\delta$ , проведенных описанными выше методами, различались не более чем на  $\Delta\delta = 2 \text{ nm}$  для всех образцов, кроме № 1.4 (в этом образце отличие составляет около  $4 \text{ nm}$  вследствие применения двух различных методов модификации размеров полостей: осаждение  $\text{SiO}_2$  и последующее наслаивание  $\text{TiO}_2$ ).

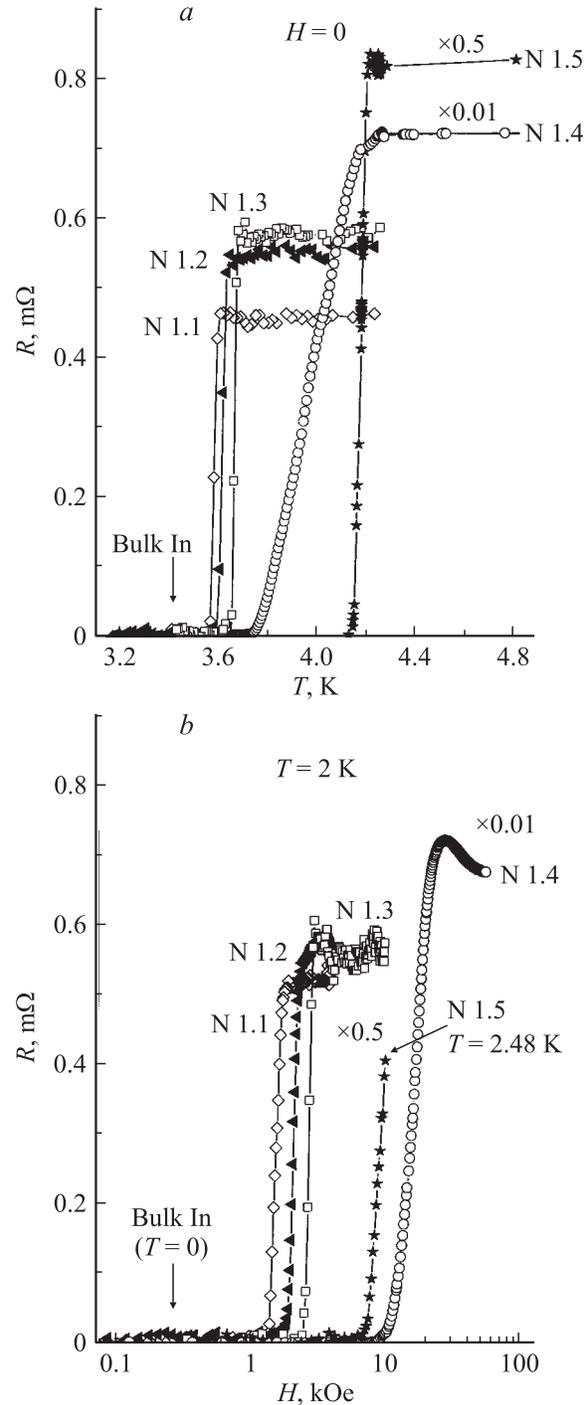
Измерения электрического сопротивления образцов в области температур  $300\text{--}0.4 \text{ K}$  в магнитных полях до  $70 \text{ kOe}$  проводились на постоянном токе четырехзондовым методом.

### 3. Экспериментальные результаты

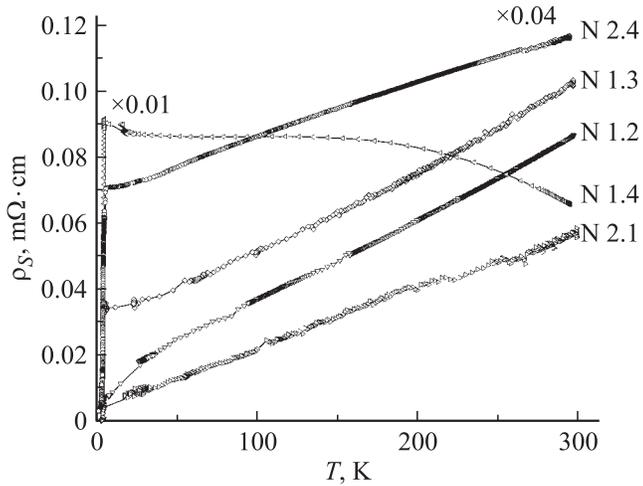
Во всех исследованных образцах нанокompозита In–опал наблюдается переход в СП-состояние. Из рис. 3 и табл. 1 видно, что критические температуры и критические магнитные поля СП-перехода образцов заметно превышают соответствующие значения для объемного In ( $T_c^{\text{bulk}} = 3.41 \text{ K}$  и  $H_c^{\text{bulk}}(0) = 280 \text{ Oe}$  при  $T = 0 \text{ K}$ ). При температурах ниже критической  $T_c$  воздействие магнитного поля возвращает сопротивление образцов к его значению в нормальном состоянии:  $\rho = \rho_N$ . Прослеживается корреляция  $T_c$  и  $H_c$  (рис. 3, табл. 1) с размерами гранул индия в одной и той же серии. Более высокие значения  $T_c$  и  $H_c$  имеют образцы, прошедшие большее число циклов наслаивания  $\text{TiO}_2$ . При этом уменьшение размеров гранул индия сопровождается увеличением „эффективного удельного сопротивления“ образцов  $\rho_S = (S_S/l_S)R$  в нормальной фазе непосредственно перед СП-переходом, а наклон температурной зависимости  $R(T)$  становится более пологим (рис. 4). В образце с наименьшим диаметром мостиков In ( $d_b \approx 10 \text{ nm}$ )  $\rho_S(T)$  приобретает неметаллический характер:  $\rho_S(300 \text{ K})/\rho_S(4.2 \text{ K}) \approx 0.7$  (рис. 4).

<sup>1</sup> Для вывода формулы (5) можно рассмотреть образец кубической формы, включающий  $N_{\text{cell}}^3$  элементарных ячеек опала, и учесть, что каждая элементарная ячейка имеет постоянную решетки  $a = D\sqrt{2}$  и содержит  $n = 4$  силикатных сферы. Если ввести обозначения  $S_{\text{sp}}$  — площадь поверхности сферы,  $V_{\text{sp}}$  — ее объем, то полный свободный объем  $V_{\text{origin}} = (N_{\text{cell}}a)^3 - N_{\text{cell}}^3 n V_{\text{sp}}$ , площадь внутренней поверхности опала  $S_{\text{inner}} = N_{\text{cell}}^3 n S_{\text{sp}} - 6N_{\text{cell}}^2 n \cdot 0.5 S_{\text{sp}}$ , причем площадью внешней поверхности опала (второе слагаемое) можно пренебречь из-за ее относительной малости. Отметим, что для образцов № 1.4 и 1.5, для которых изменение свободного объема велико (т.е.  $\delta \sim d_b$ ), при расчете  $\delta$  учитывалось изменение площади внутренней поверхности опала, при этом  $S_{\text{inner}}$  считалась линейной функцией переменной  $\delta$ . В данном случае вместо (5) имеем  $5\delta^2 - D\delta + cD^2 \left(1 - \frac{f_{\text{overgrown}}}{f_{\text{origin}}}\right) = 0$ .

Ширина СП-перехода по температуре  $\Delta T_c$  и магнитному полю  $\Delta H_c$  определялась по скачку сопротивления как разность температур (или магнитных полей) между уровнями  $0.9\rho_N$  и  $0.1\rho_N$ ;  $T_c$  и  $H_c$  определялись по уровню  $\rho = 0.5\rho_N$ .



**Рис. 3.** Сверхпроводящий переход в образцах нанокompозитов In–опал. *a* — температурные зависимости сопротивления  $R(T)$ , *b* — магнитопольные зависимости сопротивления  $R(H)$ . Объемная доля In: № 1.1 — 0.26 (5), № 1.2 — 0.23 (5), № 1.3 — 0.17 (5), № 1.4 — 0.08 (1), № 1.5 — 0.13 (5). В скобках приведены значения тока через образцы в mA.



**Рис. 4.** Температурные зависимости „эффективного удельного сопротивления“ образцов In–опал. Значения тока через образцы для серии 1 — те же, что и на рис. 3, для серии 2 — 5 и 0.1 мА для образцов № 2.1 и 2.4 соответственно.

В образцах с относительно высокой объемной долей индия  $f_{In} = 0.17–0.26$  наблюдается узкий СП-переход:  $\Delta T_c < 0.1$  К и  $\Delta H_c < 100$  Ое (рис. 3). В образцах с относительно низкой объемной долей проводящей части  $f_{In} < 17\%$  (№ 1.4 и 2.4) фиксируется широкий переход как по температуре, так и по магнитному полю, причем зависимости  $R(T)$  и  $R(H)$  (при  $T < T_c$ ) имеют ступенчатый характер [20]. Для этих образцов в табл. 1 приведены два значения  $T_c$  и  $H_c(0)$  — границы диапазона изменения данных параметров между уровнями  $0.9\rho_N$  и  $0.1\rho_N$ . Образец № 1.5 занимает промежуточное положение: наблюдается резкий СП-переход, „расщепляющийся“ на два перехода с близкими критическими температурами.

Можно отметить, что полученные нами результаты не противоречат данным работы [18], в которой ширина СП-перехода по температуре в образцах нанокompозита In–опал увеличивалась при возрастании глубины геометрической модуляции, т.е. при увеличении соотношений  $d_O : d_b$  и  $d_T : d_b$ . Заметим также, что в образце № 1.4 величина критического магнитного поля, экстраполирования к  $T = 0$ , превышает  $H_c^{bulk}(0)$  приблизительно в 70 раз [20].

#### 4. Обсуждение результатов

4.1. Размерная зависимость критической температуры СП-перехода. На основе теории „сильной связи“ Элиашберга [21,22], которая учитывает запаздывающую природу электрон-фононного взаимодействия и правильным образом интерпретирует затухание возбуждений, Мак-Милланом [23] была получена

формула

$$T_c = \frac{\Theta}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda_{e-ph})}{\lambda_{e-ph} - \mu^*(1 + 0.62\lambda_{e-ph})}\right), \quad (7)$$

где в качестве параметров выступают температура Дебая  $\Theta$ , константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda_{e-ph}$  и кулоновский псевдопотенциал  $\mu^*$ , значение которого достаточно точно известно для поливалентных металлов:  $\mu^* = 0.1$ . Подгоночных параметров эта формула не содержит.

Используя зависимость  $\lambda \sim 1/\langle\omega^2\rangle$  [23], авторы [1] вычислили отношения  $\langle\omega\rangle/\langle\omega_{bulk}\rangle$  и  $\langle\omega^2\rangle/\langle\omega_{bulk}^2\rangle$  для частицы сферической формы, имеющей ГЦК-решетку, и получили на основании формулы (7) выражение, связывающее отношение  $T_c/T_c^{bulk}$  с радиусом частицы  $r$  [23],

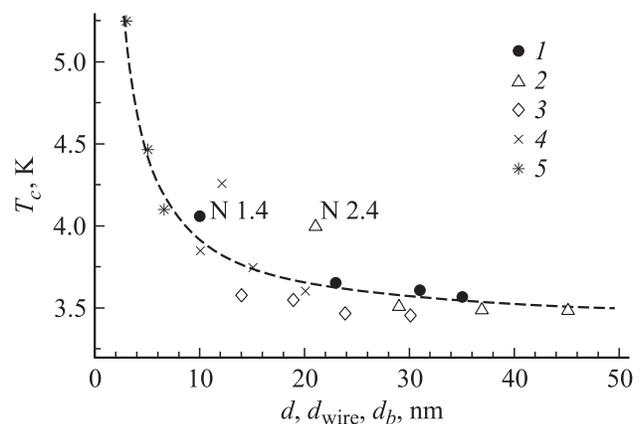
$$T_c/T_c^{bulk} = \frac{1}{1 + 0.674(a_0/r)} \exp\left(\frac{1.04(1 + \lambda_{e-ph}^{bulk})}{\lambda_{e-ph}^{bulk} - 0.1(1 + 0.62\lambda_{e-ph}^{bulk})} - \frac{1.04(1 + k\lambda_{e-ph}^{bulk})}{k\lambda_{e-ph}^{bulk} - 0.1(1 + 0.62k\lambda_{e-ph}^{bulk})}\right), \quad (8)$$

$$k = \frac{1 + 0.674(a_0/r)}{1 - 0.551(a_0/r)},$$

где  $\lambda_{e-ph}^{bulk}$  — константа электрон-фононного взаимодействия массивного материала,  $a_0$  — постоянная решетки (для In  $a_0 = 0.33$  нм,  $\lambda_{e-ph}^{bulk} = 0.71$  [1]).

Критические температуры, наблюдаемые в образцах In–опал, удовлетворительно описываются (кроме  $T_c$  образца № 2.4) выражением (8). Это иллюстрируется рис. 5, на котором результаты, полученные для образцов In–опал, представлены наряду с данными работы [1] для пленок и работы [24] для In в полостях асбеста.

Согласно [1], уменьшение координационного числа, т.е. числа ближайших соседей, у поверхностных атомов



**Рис. 5.** Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода от характерного размера образца: толщины In-пленок  $d$ , диаметра In-нитей  $d_{wire}$  для In в порах асбеста или наименьшего размера In-сетки в опале  $d_b$ . 1 — In–опал, серия 1; 2 — In–опал, серия 2; 3 — In–опал, серия 3; 4 — тонкие пленки [1]; 5 — In–асбест [24]. Кривая, описываемая формулой (8), показана штриховой линией.

понижает силовую постоянную, причем скорее убывают те компоненты тензора упругой жесткости, которые ответственны за деформацию сдвига, поэтому средняя частота фононов становится меньше. Вследствие этого увеличивается константа электрон-фононного взаимодействия (обратно пропорционально среднему значению квадрата частоты фононов) [23]. В целом, несмотря на некоторое уменьшение температуры Дебая ( $\Theta \sim \langle \omega \rangle$ ), критическая температура СП-перехода возрастает.

4.2. Размерная зависимость критического магнитного поля. Для образцов с  $f_{\text{In}} \geq 0.17$  наблюдался резкий СП-переход без ступеней. По-видимому, в таких образцах гранулы In, различающиеся по размерам, переходят в СП-состояние при одной и той же величине  $H_c$ . Поэтому можно ввести некое среднее термодинамическое критическое магнитное поле  $\langle H_c \rangle$ . Эту величину можно рассчитать, учитывая вклады в энергию разрушения СП-состояния магнитным полем  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_N - \varepsilon_S$  энергий  $\Delta \varepsilon_i = (1/8\pi)(H_c^i)^2 V_i$ , соответствующих различным гранулам In, путем суммирования этих вкладов по всем полостям:  $\Delta \varepsilon = \sum_i \Delta \varepsilon_i$ . В результате

$$\langle H_c \rangle = \sqrt{(1/V) \sum_i (H_c^i)^2 V_i}, \quad (9)$$

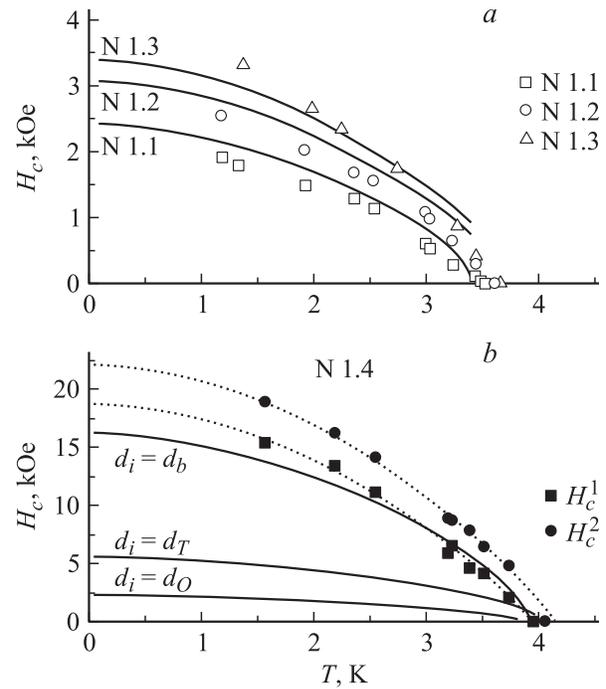
где  $V$  — объем образца. Реально в нанокompозите существует три характерных размера гранул In, соответствующих характерным размерам полостей  $d_O$ ,  $d_T$ ,  $d_b$  в опале. Каждое из критических магнитных полей  $H_c^i$  отвечает своему характерному размеру гранулы  $d_i$  с объемом  $V_i$  и вычисляется отдельно для каждого типа гранул по формуле [2]

$$H_c^i(T) = k H_c^{\text{bulk}}(T) \lambda(T) / d_i \quad (10)$$

в пределе  $d_i \ll \lambda(T)$ , где  $H_c^{\text{bulk}}(T) = H_c^{\text{bulk}}(0)(1 - (T/T_c)^2)$ ,  $\lambda(T) = \lambda(0)(1 - (T/T_c)^4)^{-1/2}$ ,  $\lambda(0) = 64 \text{ nm}$  для массивного In при  $T = 0 \text{ K}$ . Коэффициент  $k$  здесь зависит от формы образца; мы использовали значение  $k = 4\sqrt{5}$  для частиц сферической формы.

Из рис. 6, а видно, что экспериментально измеренное критическое магнитное поле для образцов с относительно высокой объемной долей индия  $f_{\text{In}} = 0.17-0.26$  хорошо описывается средним термодинамическим критическим магнитным полем  $\langle H_c \rangle$ . Такое количественное согласие позволяет говорить о „классическом“, т.е. соответствующем теории Гинзбурга–Ландау, поведении сетки сверхпроводника в опале.

Для образцов с  $f_{\text{In}} < 0.17$  (№ 1.4 и 2.4), для которых наблюдался широкий ступенчатый СП-переход [20], можно выделить два критических магнитных поля:  $H_c^1$  и  $H_c^2$ . Для образца № 1.4 на рис. 6, б показаны экспериментально наблюдаемые критические магнитные поля  $H_c^1(T)$ ,  $H_c^2(T)$ , а также критические магнитные поля  $H_c^i(T)$ , рассчитанные по формуле (10) для гранул In, имеющих характерные размеры в соответствии с табл. 1.



**Рис. 6.** Температурные зависимости критических магнитных полей в образцах нанокompозитов In–опал. Расчетные зависимости показаны сплошными линиями, экспериментальные величины — точками. а — для образцов № 1.1, 1.2, 1.3 с  $f_{\text{In}} = 0.17-0.26$ ; средние термодинамические критические магнитные поля вычислены согласно формулам (9), (10); экспериментальные значения  $H_c$  определялись из условия  $\rho(H) = 0.5\rho_N$ . б — для образца № 1.4 ( $f_{\text{In}} = 0.08$ ); расчетные критические магнитные поля определялись как  $H_c$  перехода в сверхпроводящее состояние частиц In сферической формы с диаметрами  $d_O$ ,  $d_T$ ,  $d_b$ ; экспериментальные величины  $H_c^1$  и  $H_c^2$  определялись по соответствующим максимумам производной  $dR(H)/dH$ . Пунктирные линии — аппроксимация экспериментальных величин формулой  $H_c(T) = H_c(0)(1 - (T/T_c)^2)$ .

Видно, что экспериментально наблюдаемые критические магнитные поля достигают  $H_c(0) = 22 \text{ kOe}$  и оказываются заметно выше расчетных. Таким образом, они не укладываются в „классическую“ картину даже с учетом малого поперечного размера мостика  $d_b \approx 10 \text{ nm}$ .

4.3. Оценка удельного сопротивления сетки индия в опале. Для того чтобы объяснить наблюдаемые качественные и количественные различия СП-свойств образцов с относительно высокой ( $f_{\text{In}} = 0.17-0.26$ ) и относительно низкой ( $f_{\text{In}} < 0.17$ ) объемной долей индия, имеет смысл оценить длину когерентности СП-электронов. Для этого нужно знать эффективную („эффективная“ в данном случае означает средняя по образцу, поскольку в гранулах с различными характерными размерами наногранул индия  $d_O$ ,  $d_T$ ,  $d_b$  рассеяние может заметно различаться) длину свободного пробега носителей  $l_{\text{eff}}$ . Это, в свою очередь, требует знания удельного сопротивления In-сетки в опале.

**Таблица 2.** Результаты расчета удельного сопротивления In-сетки, эффективной длины свободного пробега носителей тока и длины когерентности в образцах In–oпал

Номер образца	$\rho_S(300\text{ K}), \text{ m}\Omega \cdot \text{ cm}$	$\frac{\rho_S(300\text{ K})}{\rho_S(4.2\text{ K})}$	$\rho_{\text{net}}(4.2\text{ K}), \mu\Omega \cdot \text{ cm}$	$l_{\text{eff}}(4.2\text{ K}), \text{ nm}$	$\xi_{\text{eff}}(0\text{ K}), \text{ nm}$
1.1	0.066	7.41	1.11	49	150
1.2	0.086	12.36	0.663	81	194
1.3	0.101	2.9	2.82	19	94
1.5	0.455	1.77	4.64	12	73
1.4	> 0.102	0.74	> 11	< 5	< 48
2.1	0.058	14.32	0.573	94	208
2.2	0.057	7.11	1.15	47	147
2.3	0.065	5.54	1.48	36	130
2.4	> 0.08	1.91	> 4.31	< 13	< 76
3.1	0.064	5.22	1.57	34	126
3.2	0.076	13.71	0.598	90	204
3.3	0.101	43.64	0.188	287	364
3.4	0.097	66.67	0.123	438	450

Примечание. Для образцов № 1.4 и 2.4 приведены значения параметров, полученные на основе коррекции.

Удельное сопротивление сетки In в oпале  $\rho_{\text{net}}$  можно оценить исходя из измеренного в эксперименте сопротивления образца  $R$ , линейных размеров образца и размеров гранул индия  $d_o$ ,  $d_T$ ,  $d_b$ . В общем виде в формулу для  $\rho_{\text{net}}$  входит отношение эффективной площади сечения проводящей компоненты нанoкомпозита к эффективной длине токоведущего пути

$$\rho_{\text{net}} = R(S_{\text{eff}}/l_{\text{eff}}). \quad (11)$$

Поскольку точный расчет  $\rho_{\text{net}}$  представляет определенные трудности ввиду достаточно сложной формы полостей oпала, обсудим простую модель.

Рассмотрим образец, в котором весь In, составляющий сетку, собран в брусок в виде прямоугольного параллелепипеда длиной  $l_{\text{eff}} = l_S$  и площадью поперечного сечения  $S_{\text{eff}} = f_{\text{In}}S_S$  так, чтобы объемная доля In  $f_{\text{In}} = V_{\text{In}}/V_S$  осталась неизменной. В данной модели мы полностью пренебрегаем рассеянием носителей заряда на границах раздела сверхпроводник–матрица. Тогда, очевидно,

$$\rho_{\text{model}} = f_{\text{In}}(S_S/l_S)R. \quad (12)$$

Результаты расчетов при 300 K удельного сопротивления сетки In в oпале данным методом, представленные в табл. 2, позволяют сделать вывод о правомерности применения такой модели:  $\rho_{\text{model}} \approx \rho_{\text{net}}$ . Из табл. 2 видно что, во-первых, величины  $\rho_{\text{net}}$  близки к  $\rho_{\text{bulk}}$ , а во-вторых, не прослеживается тенденции к изменению  $\rho_{\text{net}}$  при изменении размеров гранул. Это, по-видимому, отражает отсутствие заметного рассеяния носителей на границах с oпалом при 300 K. Действительно, длина свободного пробега в массивном In при 300 K, оцененная по

формуле Друде

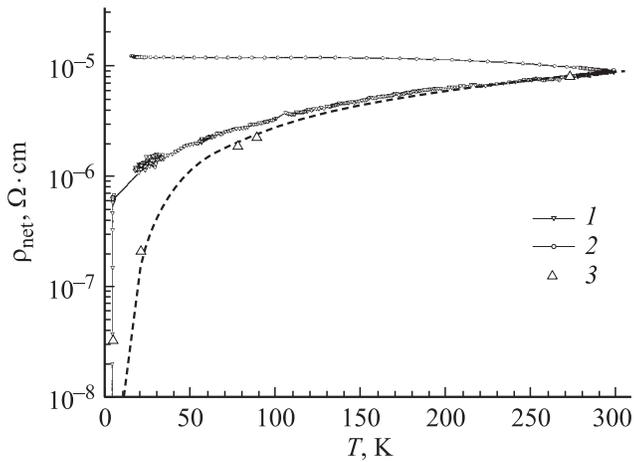
$$l_{\text{eff}} = \frac{\hbar k_F}{N_0 e^2 \rho_{\text{net}}}, \quad (13)$$

$l_{\text{bulk}}(300\text{ K}) \approx 7\text{ nm}$  оказывается меньше размеров нанoгранул In (здесь волновой вектор электронов  $k_F$  рассчитывается согласно теории металлов Зоммерфельда:  $k_F = \sqrt{3\pi^2 N_0}$ ,  $N_0$  — концентрация электронов в металле). Из приведенных выше рассуждений следует, что при 300 K удельное сопротивление сетки In в oпале логично принять равным удельному сопротивлению массивного In:  $\rho_{\text{net}}(300\text{ K}) = \rho_{\text{bulk}}(300\text{ K})$ .

При низких температурах величины удельного сопротивления сетки In существенно выше  $\rho_{\text{bulk}}$ . Данное утверждение следует из того, что наблюдаемые величины  $R(300\text{ K})/R(4.2\text{ K})$  на один-два порядка выше (табл. 2) аналогичных отношений для массивного In:  $\rho_{\text{bulk}}(300\text{ K})/\rho_{\text{bulk}}(4.2\text{ K}) = 256$  [25]. Очевидно, при уменьшении  $T$  все большую роль играет рассеяние на границах, и относительное снижение сопротивления образца, наблюдаемое в эксперименте, в той же степени отражает уменьшение  $\rho_{\text{net}}$

$$R(300\text{ K})/R(T) = \rho_{\text{net}}(300\text{ K})/\rho_{\text{net}}(T). \quad (14)$$

Результаты расчета удельного сопротивления сетки In в oпале при 4.2 K представлены в табл. 2. Видно, что с уменьшением размеров гранул In  $\rho_{\text{net}}(4.2\text{ K})$  увеличивается. На рис. 7 показана температурная зависимость удельного сопротивления In-сетки  $\rho_{\text{net}}(T)$  для двух образцов с максимальным (№ 2.1) и минимальным (№ 1.4) изменением сопротивления (от комнатной температуры до гелиевой). Расчетная температурная зависимость удельного сопротивления для массивного индия (показана штриховой линией) определялась на



**Рис. 7.** Температурные зависимости удельного сопротивления In-сетки в опале. 1 — In-опал № 2.1 (с максимальными размерами гранул In), 2 — In-опал № 1.4 (с минимальными размерами гранул In), 3 — массивный In [25,26]. Штриховая кривая — расчет по формуле (15) для массивного индия.

основе удельного сопротивления чистого In при 273 K ( $\rho_{\text{bulk}}(273) = 8.2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) по формуле [26]

$$\rho(T) = \rho(273)(\Theta/273)F(\Theta/T)/F(\Theta/273), \quad (15)$$

где  $F(\Theta/T)$  — табулированная функция [27]. Соотношение (15), справедливое для любого чистого металла, следует из формулы Блоха–Грюнайзена для сопротивления идеальной решетки металла.

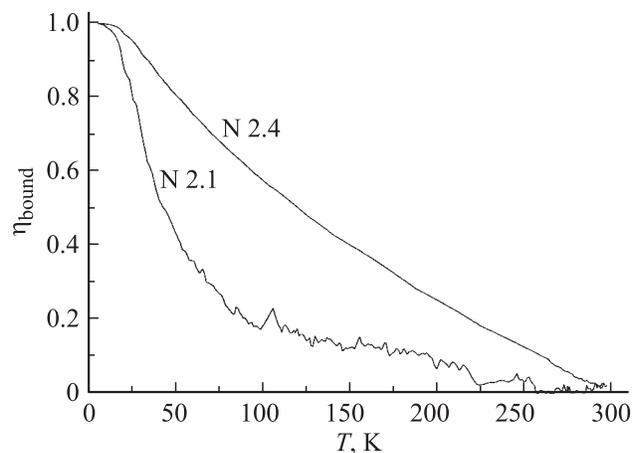
Приведенные выше рассуждения справедливы для всех образцов In-опал, кроме образцов № 1.4 и 2.4, для которых сопротивление, измеренное в эксперименте, оказалось приблизительно на два порядка выше сопротивления остальных образцов In-опал (рис. 4). Это, по-видимому, связано с разрывом значительного числа мостиков, происходящим в результате термоциклирования. Поэтому мы провели коррекцию удельного сопротивления, построив для всех образцов зависимость величины „эффективного удельного сопротивления“ образца  $\rho_S = (S_S/l_S)R$  при 300 K от минимального характерного размера гранул In  $d_b$ . Результаты экстраполяции линейной зависимости приведены в табл. 2. Эта процедура не учитывает рассеяния носителей на границах, которое в этих образцах может играть существенную роль даже при 300 K, поэтому скорректированная величина  $R_{\text{correct}}$  и вычисленная с ее учетом функция  $\rho_{\text{net}}(T)$  дают заниженные значения.

4.4. Свойства нанокompозита In-опал в нормальном состоянии. Как уже указывалось выше, в нанокompозите In-опал на проводимость индия существенно влияют два типа рассеяния электронов: на фононах и на границах с матрицей опала. Рассеянием на точечных дефектах можно пренебречь, поскольку экспериментальное значение отношения  $\rho_S(300 \text{ K})/\rho_S(4.2 \text{ K}) \leq 14$  для всех исследованных образцов In-опал мало по сравнению с тем же от-

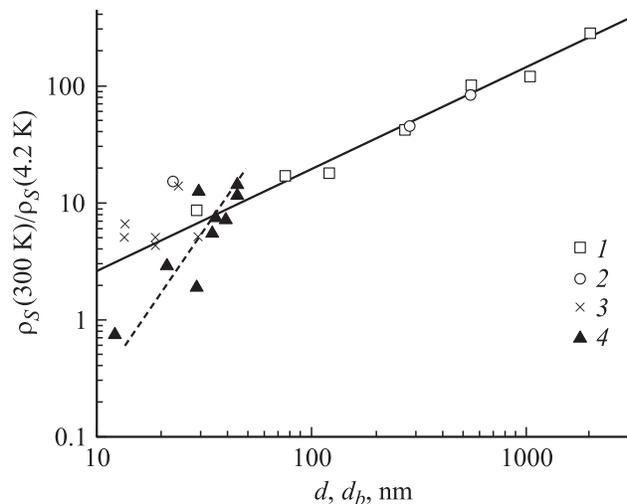
ношением для массивного In (табл. 2). Предположив, что число столкновений электронов с границами от температуры не зависит, долю таких столкновений по отношению к общему числу столкновений за единицу времени можно оценить из температурного хода сопротивления. Функция

$$\eta_{\text{ph}}(T) = \rho_{\text{ph}}(T)/(\rho_{\text{ph}}(T) + \rho_{\text{bound}}(T)) = \rho_{\text{bulk}}(T)/\rho_S \quad (16)$$

есть относительное число актов рассеяния на фононах в образцах In-опал при изменении температуры, а функция  $\eta_{\text{bound}}(T) = 1 - \eta_{\text{ph}}(T)$  — относительное число актов рассеяния на границах. На рис. 8 для примера приведены результаты расчетов температурных зависимостей функции  $\eta_{\text{bound}}(T)$  для двух образцов (№ 2.1 и 2.4) со значительно различающейся модуляцией токоведущего канала.



**Рис. 8.** Результаты расчета температурных зависимостей величин, характеризующих относительную роль границ в рассеянии носителей в образцах In-опал.



**Рис. 9.** Зависимость отношения  $\rho_S(300 \text{ K})/\rho_S(4.2 \text{ K})$  от минимального характерного размера: для образцов In-опал — от размера мостика  $d_b$ , для тонких пленок — от их толщины  $d$ . 1 — тонкие пленки [28]; 2 — тонкие пленки [29]; 3 — образцы In-опал, серия 3; 4 — образцы In-опал, серии 1 и 2.

На рис. 9 сопоставлены размерные зависимости отношения  $\rho_S(300\text{ К})/\rho_S(4.2\text{ К})$  для In-сетки в опале, измеренные в настоящей работе, и для тонких пленок индия, взятые из работ [28,29]. Следует отметить хорошую корреляцию данной величины для пленок и нанокompозита In–опал при близких значениях характерных размеров. Однако отклонение для образцов In–опал от линейной зависимости, характерной для пленок, в сторону уменьшения отношения  $\rho_S(300\text{ К})/\rho_S(4.2\text{ К})$ , по-видимому, отражает тот факт, что эффективная размерность гранул In меньше, чем у пленки. Необходимо отметить также, что образцы из серии 3, имеющие наибольшую концентрацию дефектов решетки гранул и соответственно включающие значительную долю частиц In с макроскопическими размерами, обнаруживают отклонение в противоположную сторону.

Примечательно, что для образца № 1.4 с наименьшими размерами In-сетки  $\rho_S(300\text{ К})/\rho_S(4.2\text{ К}) \approx 0.7 < 1$  (в нем проявляется неметаллический ход сопротивления; рис. 4). В этом образце наименьший характерный размер мостика  $d_b \sim 10\text{ нм}$  (табл. 1) близок с длине свободного пробега в массивном индии при 300 К, т.е. рассеяние на границах раздела In–TiO<sub>2</sub> становится существенным уже при комнатной температуре. Хотя размеры октаэдрических и тетраэдрических пустот для данного образца заметно превосходят  $l_{\text{bulk}}(300\text{ К})$ , на фоне большого сопротивления мостиков их сопротивление малозаметно (рис. 4).

4.5. Длина когерентности. Оценка длины когерентности СП-электронов проводилась для того, чтобы объяснить качественные изменения параметров СП-перехода в образцах In–опал при значениях объемной доли In  $f_{\text{In}} < 0.17$ .

Для расчета длины когерентности использовалось уравнение Горькова [30] в „грязном“ пределе

$$\xi_d(T) = 0.855 \left( \frac{\xi_0 l_{\text{eff}} T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}, \quad l_{\text{eff}} \ll \xi_0, \quad (17)$$

где  $\xi_0 = \frac{0.18 \hbar v_F}{k_0 T_c} \approx 640\text{ нм}$  — длина когерентности в чистом материале при  $T = 0\text{ К}$  согласно теории БКШ,  $l_{\text{eff}}$  — эффективная длина свободного пробега электронов. Согласно оценкам эффективной длины свободного пробега носителей заряда, приведенным в табл. 2 при 4.2 К, условие  $l_{\text{eff}} \ll \xi_0$  для „грязного“ сверхпроводника выполняется для всех исследованных образцов In–опал.

Для оценок эффективной длины свободного пробега электронов в образцах In–опал использовались значения  $\rho_{\text{net}}(4.2\text{ К})$ , вычисленные с помощью (14), и формула Друде (13).

Результаты оценок длины когерентности при  $T = 0\text{ К}$  по формуле (17) приведены в табл. 2 и на рис. 10. Видно, что для образцов с относительно высокой объемной долей In  $f_{\text{In}} = 0.17–0.26$ , для которых наблюдается относительно узкий СП-переход ( $\Delta T_c < 0.1\text{ К}$ ,  $\Delta H_c < 100\text{ Ое}$ ), длина когерентности превышает размеры In-гранул. Причем прослеживается тенденция к

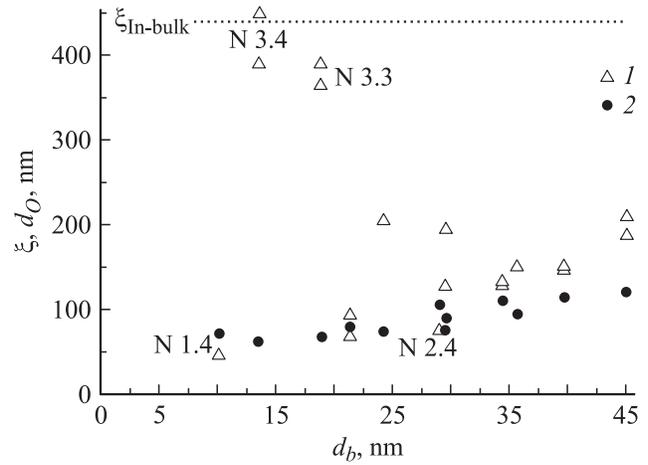


Рис. 10. Результаты расчетов длины когерентности при  $T = 0\text{ К}$  (1) в сравнении с размерами гранул  $d_0$  (2) для образцов In–опал. Пунктирной линией показана длина когерентности в чистом материале при  $T = 0\text{ К}$ .

уменьшению  $\xi$  при уменьшении размеров гранул. Как видно из табл. 2, для образцов с  $f_{\text{In}} < 0.17$ , для которых наблюдался широкий ступенчатый СП-переход [20], расчетная длина когерентности оказывается на уровне размеров гранул In и во всяком случае меньше наибольшего размера гранул  $d_0$ , располагающихся в октаэдрических полостях опала. Для образцов In–опал из серии 3 характерны заметно более высокие значения  $\xi$  вследствие наличия макроскопических включений In ввиду высокой концентрации дефектов решетки опала.

## 5. Заключение

На образцах искусственного опала с объемной долей полостей, заполненных индием,  $8 < f_{\text{In}} < 26\%$  проведено систематическое исследование зависимости электропроводности и параметров СП-перехода в многосвязной решетке наногранул индия от их размеров. Изменение размера гранул было достигнуто (максимальное изменение размера канала в образцах серии 1 —  $10 \leq d_b \leq 36\text{ нм}$ ) путем изменения свободного объема опала методом наложения на его внутреннюю поверхность заданного числа монослоев двуокиси титана, при этом параметр решетки гранул сверхпроводника оставался неизменным. Показано, что по мере уменьшения размеров гранул индия изменяется характерный вид зависимости сопротивления в области СП-перехода от магнитного поля и температуры. Наблюдаемый эффект объясняется как следствие достижения соизмеримости длины когерентности с размерами гранул In в опале.

Авторы выражают признательность М.С. Конончуку за помощь в проведении низкотемпературных экспериментов и обработке полученных результатов. Авторы также благодарны Р.В. Парфеньеву за постоянный интерес к работе и полезное обсуждение.

## Список литературы

- [1] S. Matsuo, H. Sugiura, S. Noguchi. *J. Low Temp. Phys.* **15**, 481 (1974).
- [2] В.Л. Гинзбург. *ЖЭТФ* **34**, 113 (1958).
- [3] V.V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, L. Van Look, M.J. Van Bael, A. Tonomura. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* / Ed. H.S. Nalwa. Acad. Press (2000). Vol. 3. P. 451.
- [4] T.D. Clark. *Phys. Rev. B* **8**, 137 (1973).
- [5] P. Santhanam, C.C. Chi, S.J. Wind, M.S. Brady, J.J. Bucchignano. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2254 (1991).
- [6] Y.K. Kwong, K. Lin, P.J. Hakonen, M.S. Isaacson, J.M. Parpia. *Phys. Rev. B* **44**, 462 (1991).
- [7] W.A. Little, R.D. Parks. *Phys. Rev. Lett.* **9**, 9 (1962).
- [8] E.V. Charnaya, C. Tein, K.J. Lin, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **58**, 467 (1998).
- [9] J.H.P. Watson. *J. Appl. Phys.* **37**, 516 (1966).
- [10] N.K. Hinley, J.H.P. Watson. *Phys. Rev.* **183**, 525 (1969).
- [11] J.H.P. Watson. *Phys. Rev. B* **2**, 1282 (1970).
- [12] В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, А.И. Задорожний, Е.В. Колла, Ю.А. Кумзеров. *Письма в ЖЭТФ* **36**, 365 (1982).
- [13] С.Г. Романов, Д.В. Шамшур. *ФТТ* **42**, 594 (2000).
- [14] С.Г. Романов. *Письма в ЖЭТФ* **59**, 778 (1994).
- [15] В.Н. Богомолов, Л.К. Казанцева, Е.В. Колла, Ю.А. Кумзеров. *ФТТ* **29**, 622 (1987).
- [16] В.Б. Алесковский. *Химия твердых веществ. Высш. шк., М.* (1978). 256 с.
- [17] С.Г. Романов, А.В. Фокин, К.Х. Бабамуратов. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 883 (1993).
- [18] V.V. Tretyakov, S.G. Romanov, A.V. Fokin, V.I. Alperovich. *Mikrochimica Acta S* **15**, 211 (1998).
- [19] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. *Кристаллография* **38**, 111 (1993).
- [20] D.V. Shamshur, A.V. Chernyaev, A.V. Fokin, S.G. Romanov. *Nanostructures: Physics and Technology*. Ioffe Institute, St. Petersburg (2000). P. 311.
- [21] Ж.М. Элиашберг. *ЖЭТФ* **38**, 996 (1960).
- [22] Ж.М. Элиашберг. *ЖЭТФ* **39**, 1437 (1960).
- [23] W.L. McMillan. *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [24] Yu.A. Kumzerov. *Nanostructured Films and Coatings*. NATO Sci. Ser. 3. High Technilogy. Vol. 78 / Eds G.M. Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsakalakos. Dordrecht–Boston–London (2000). P. 63.
- [25] *Encyclopedia of Physics*. Vol. XIX / Ed. S. Flugge. Berlin–Göttingen–Heidelberg (1956). P. 173.
- [26] *Таблицы физических величин*. Атомиздат (1976). 306 с.
- [27] Д. Макдональд. *Физика низких температур*. Пер. с англ. / Под ред. А.И. Шальникова. ИЛ, М. (1959).
- [28] G.J. Dolan. *J. Low Temp. Phys.* **15**, 133 (1974).
- [29] B.L. Brandt, R.D. Parks, R.D. Chaudhari. *J. Low Temp. Phys.* **4**, 41 (1971).
- [30] Л.П. Горьков. *ЖЭТФ* **36**, 1918 (1959).