

02,05

Проявление размерных эффектов в электрических и магнитных свойствах квазиодномерных нитей олова в асбесте

© А.В. Черняев¹, Д.В. Шамшур¹, А.В. Фокин¹, А.Е. Калмыков¹, Ю.А. Кумзеров¹, Л.М. Сорокин¹, Р.В. Парфеньев¹, А. Lashkul²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Wihuri Physical Laboratory, University of Turku, Turku, Finland

(Поступила в Редакцию 12 августа 2015 г.)

Изготовлены объемные наноконпозиты на основе одномерных нитей природного хризотил-асбеста различного внутреннего диаметра ($d = 6\text{--}2.5\text{ nm}$) с введенным в них оловом. Исследованы электрические (измерения проводились под давлением $P = 10\text{ kbar}$ при $T = 300\text{ K}$) и магнитные свойства квазиодномерных нитей Sn при низких температурах. Установлены сверхпроводящие (СП) характеристики наноконпозитов: критические температуры T_c и критические магнитные поля H_c , возрастающие с уменьшением диаметра нити Sn. Температурное размытие резистивного СП-перехода также увеличивается при уменьшении диаметра нитей Sn, что объясняется флуктуациями СП-параметра порядка. Размерные эффекты (увеличение критической температуры T_c и ширины перехода ΔT_c) для нанонитей Sn хорошо описываются независимыми флуктуационными теориями Асламазова–Ларкина и Лангера–Амбегаокара, что позволяет установить зависимость T_c размытого СП-перехода от диаметра нанонити. С помощью температурных и магнитополевых зависимостей магнитного момента $M(T, H)$ установлено, что фазовая диаграмма сверхпроводник–нормальный металл для наноконпозитов Sn–асбест имеет более широкую область СП-состояния по T и H по сравнению с данными для объемного Sn.

Изучены магнитные свойства нитей хризотилового асбеста, не заполненных Sn. Установлено, что в таких образцах выполняется закон Кюри, отсутствует суперпарамагнетизм. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии в матрице хризотил-асбеста магнитоупорядоченных примесей (магнетита), что позволяет не рассматривать вопрос о взаимодействии магнитной подсистемы матрицы асбеста и сверхпроводящей подсистемы нанонитей Sn.

Электронно-микроскопические исследования были проведены на оборудовании Центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, функционирующего на базе ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Один из авторов (А.Е. Калмыков) благодарит за финансовую поддержку в рамках программы Президиума РАН „П-2. Актуальные проблемы физики низких температур“.

1. Введение

Размерные и флуктуационные эффекты в сверхпроводящих (СП) материалах пониженной размерности важны для описания нанообъектов (см., например, [1]). Уменьшение характерных размеров образца приводит, как правило, к увеличению параметров СП-перехода: критической температуры T_c и критического магнитного поля H_c . Флуктуационные эффекты параметра порядка наиболее существенны вблизи точки фазового перехода. Однако возможность их наблюдения в объемных сверхпроводниках затруднительна из-за определяющей роли дальнего порядка СП-электронов, что приводит к подавлению флуктуаций с увеличением объема сверхпроводника [2]. Напротив, в случае малых СП-частиц размером $d_S < \xi_0$ (ξ_0 — длина когерентности) параметр порядка может свободно флуктуировать в объеме частицы с пренебрежимо малым градиентом. При этом важна роль малой длины свободного пробега электронов l_{eff} в увеличении флуктуаций [2]. Для наблюдения флуктуаций необходимо использовать образцы наномасштаба, причем

предпочтительно рассматривать квазиодномерные, такие как, например, квантовые металлические нити в асбесте.

Нами исследовались электрические (прежде всего сверхпроводящие) и магнитные свойства Sn, введенного в полости природного хризотилового асбеста $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ($3(\text{MgO})2(\text{SiO}_2)2(\text{H}_2\text{O})$) с целью выявления размерных эффектов в СП-свойствах наноразмерных нитей олова (параметры СП-перехода объемного Sn $T_{c\text{bulk}} = 3.72\text{ K}$, $H_{c\text{bulk}}(0) = 310\text{ G}$ [3]).

Образцы природного хризотилового асбеста (из месторождения в Узбекистане), использовавшегося в настоящей работе, имели вид пучков длинных прямых нанотрубок длиной $\sim 1\text{ cm}$ и диаметром от 20 до 40 nm с поперечным размером каналов от 6 до 2.5 nm (рис. 1, а) [4]. Для получения композитного материала Sn–асбест металл вводился в поры асбеста в расплавленном состоянии под давлением до 10 kbar (в зависимости от диаметра канала) и целиком заполнял объем пор. Полученные образцы содержали до 10^9 mm^{-2} параллельных изолированных (находящихся в диэлектрических нанотрубках асбеста) металлических нанонитей.

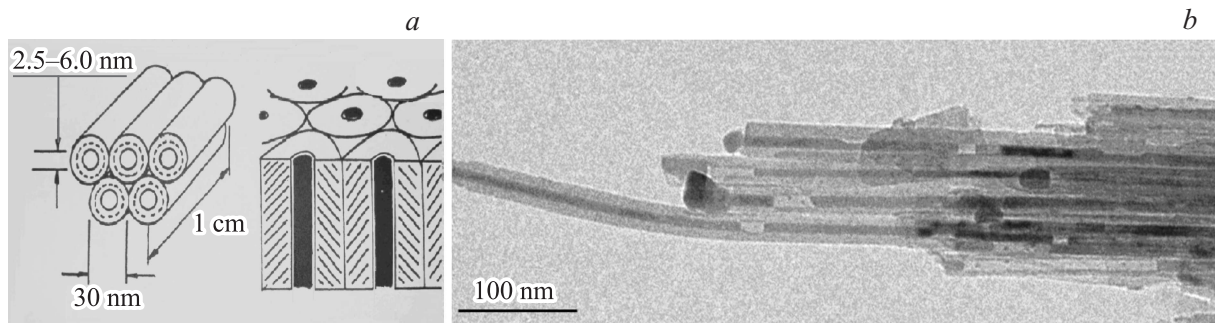


Рис. 1. Схематическое изображение нановолокон асбеста [4] (а) и данные ПЭМ для нанокompозита Sn–асбест, внутреннего диаметр волокон $d = 6$ nm [6] (b). Темные включения — нити Sn.

Диаметры нанонитей определялись по величине давления P , при котором наблюдалось возникновение проводимости σ при введении Sn в матрицу [5], и контролировались по результатам электронно-микроскопических исследований. С целью уменьшения влияния контактов на измеряемый сигнал при электрических измерениях для нанокompозитов Sn–асбест изготавливались ртутные контакты, которые удерживались гидростатическим давлением $P \sim 10$ kbar при комнатной температуре в замкнутом объеме. При уменьшении T до гелиевой области давление понижалось до $P \sim 7$ kbar (из-за низкотемпературного сброса P в камере высокого давления, что учитывалось при обсуждении параметров СП-перехода). Проведение измерений под давлением позволяло также предотвратить разрывы нанонитей из-за разности коэффициентов термического расширения металла и материала матрицы при охлаждении образцов.

В настоящей работе изучены температурные зависимости электросопротивления $R(T)$ нанонитей Sn различного диаметра $d_s = 6, 3.5$ и 2.5 nm в области СП-перехода нанокompозита. На образцах незаполненного исходного асбеста с внутренним диаметром нанотрубок $d = 6$ nm (закрепленных на тефлоновой пленке-держателе) и изготовленных на его основе нанокompозитах Sn–асбест с соответствующим диаметром нанонитей $d_s = 6$ nm выполнено сравнительное исследование магнитного момента $M(H, T)$ в интервале температур 2–300 K в магнитных полях до 5 T с использованием SQUID-магнитометра MPMS-5 (Wihuri Physical Laboratory).

2. Электрические свойства образцов Sn–асбест

На рис. 1, b представлены данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) характерного образца Sn–асбест [6], на котором отчетливо видны одиночные заполненные металлом (темный контраст) нанотрубки асбеста, структурное расположение которых изображено на рис. 1, a. Кроме того, в ряде мест заметны участки с сужениями нанонитей Sn, свидетельствующие о возможности деления их на отдельные фрагменты (отметим, что

сужения и разрывы могут возникать вследствие воздействия электронного пучка на образец при ускоряющем напряжении 100 kV, использовавшемся в данном случае).

На рис. 2 показана температурная зависимость относительного сопротивления R/R_N (R_N — сопротивление нанокompозита непосредственно перед СП-переходом) нанонитей олова в асбесте с диаметрами $d_s = 6, 3.5$ и 2.5 nm в области СП-перехода. Как уже отмечалось, электросопротивление образцов Sn–асбест измерялось с использованием Hg-контактов при $P \approx 7$ kbar (при гелиевых температурах). Таким образом, измеренные значения T_c занижены на $\Delta T \approx 0.3$ K, если учитывать отрицательный барический коэффициент T_c олова $dT_c/dP = -4.4 \cdot 10^{-5}$ K/bar [9]. Действительно, для образца Sn–асбест с характерным размером $d_s = 6$ nm электрические измерения дают $T_c \approx 4.1$ K на

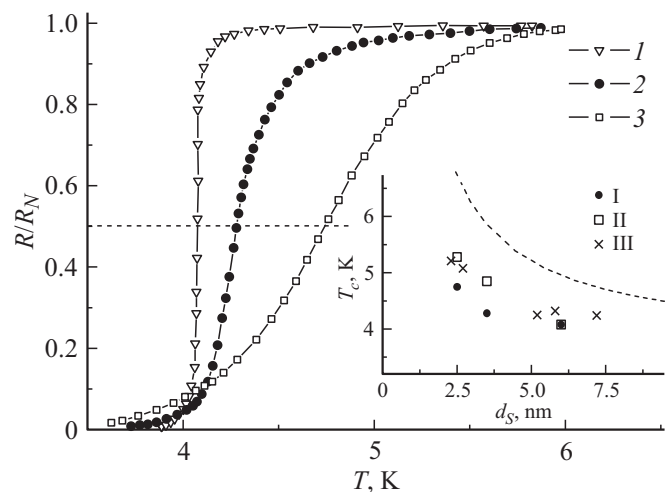


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления R/R_N нанонитей олова в асбесте в области СП-перехода. Диаметры нанонитей d_s , nm: I — 6, 2 — 3.5, 3 — 2.5. На вставке — T_c нанонитей Sn в зависимости от d_s : I — экспериментальные данные при $P = 7$ kbar (по уровню $R = 0.5R_N$), II — T_c определялась как параметр из теоретических зависимостей (3), (4) (см. таблицу), III — экспериментальные данные работы [7], штриховая кривая — теоретическое описание $T_c(d_s)$ из работы [8].

уровне $0.5R_N$ (рис. 2), тогда как при нормальном давлении $P = 1$ бар с помощью магнитных измерений путем экстраполяции зависимости $H_c^{II}(T)$ получено значение $T_{cII}^d \approx 4.5$ К (см. раздел 4).

В нанонитях Sn нанометрового диаметра d_S существенными становятся флуктуационные эффекты, которые приводят к температурному размытию СП-перехода [2], возрастающему при уменьшении d_S (рис. 2). Оценки [10], сделанные на основе теории Гинзбурга–Ландау, показывают, что амплитуда флуктуаций параметра порядка $(\delta\Psi)^2$ обратно пропорциональна объему образца V и отклонению температуры от T_c

$$(\delta\Psi)^2 \cong kT/2|\alpha|V, \quad T < T_c, \quad (1)$$

$$(\delta\Psi)^2 \cong kT/\alpha V, \quad T > T_c, \quad (2)$$

где $\alpha = \alpha_0 t$, $t = (T - T_c)/T_c$, $\alpha_0 = \text{const} > 0$. Флуктуации параметра порядка проявляются в эксперименте как уширение СП-перехода, и при достаточно заметном уширении возникает вопрос определения T_c .

Наблюдаемые значения T_c резистивного СП-перехода на уровне $R(T)/R_N = 0.5$ для нанокомпозитов Sn–асбест заметно превышают $T_{c\text{bulk}}$ для объемного Sn ($T_{c\text{bulk}} = 3.72$ К), причем при уменьшении d_S нанонитей T_c возрастает. Одновременно увеличивается размытие краев СП-перехода как со стороны СП-состояния, так и со стороны нормального состояния, связанное с возрастающей ролью флуктуационных эффектов, которые становятся существенными в нанонитях Sn.

На вставке к рис. 2 показаны зависимости критической температуры T_c (определенной различными способами) от диаметра нанонитей Sn; там же приведены результаты работы [7], полученные при изучении нанонитей олова в асбесте (при фиксированном давлении $P \approx 7$ kbar). Приведенная зависимость $T_c(d_S)$, полученная в работе Мацуо [8], относится к теоретическому описанию T_c для объемных сверхпроводников с сильной связью Мак-Миллана [11]. Для построения теоретической кривой $T_c(d_S)$ было принято значение кулоновского псевдопотенциала $\mu^* = 0.1$, известное для поливалентных металлов, а также использовались известные данные для объемного Sn: константа электрон-фононного взаимодействия $\lambda_{e-ph}^{\text{bulk}} = 0.60$ [11] и постоянная решетки Sn (минимальное значение $a_0 = 0.32$ nm [12]). Из данных рис. 2 видно, что теоретическая зависимость Мацуо–Мак-Миллана описывает экспериментально определенные $T_c(d_S)$ для нанонитей Sn только качественно. Для СП-наночастиц In (различной формы), например, наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных с теорией [13].

Флуктуационные добавки сопротивления при разрушении СП-перехода со стороны низких температур и флуктуационные „сверхпроводящие“ добавки к электропроводности вблизи нормального состояния (со стороны высоких температур), наблюдающиеся для $R(T)$, можно описать двумя независимыми флуктуационными теориями. Согласно рассмотрению Асламазова и Ларкина [14],

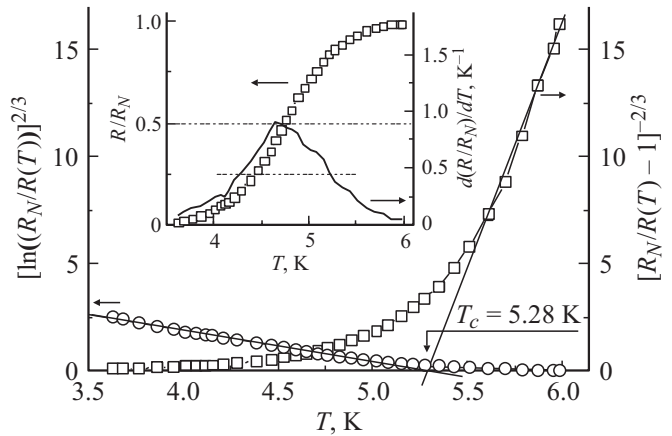


Рис. 3. Определение критической температуры СП-перехода для нанонитей Sn ($d_S = 2.5$ nm) путем экстраполяции экспериментальной зависимости $R(T)$ (см. вставку), перестроенной в координатах $[R_N/R(T) - 1]^{-2/3} - T$ и $[\ln(R_N/R(T))]^{2/3} - T$, соответствующих формулам (3) и (4). Определена зависимость ширины СП-перехода от диаметра нити. На вставке также показана производная $d(R/R_N)/dT$.

в области СП-перехода при $T > T_c$ возникает добавка к проводимости

$$(\sigma - \sigma_N)/\sigma_N = (\Delta t_1/\varepsilon)^{3/2}, \quad (3)$$

где σ_N — электропроводность в N -состоянии. При низких температурах $T < T_c$ вместо нулевого значения $R = 0$ в СП-состоянии для идеального сверхпроводника в виде тонкой металлической нити появляется флуктуационное сопротивление [15]

$$R(T) \approx R_N \exp(\varepsilon/\Delta t_1)^{3/2}, \quad (4)$$

где $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, T_c — параметр теории, Δt_1 определяет область размытия СП-перехода по сопротивлению, индекс 1 относится к одномерному случаю. Сравнение экспериментальных данных для $R(T)$ нанонитей Sn с результатами флуктуационных теорий позволяет определить температуру T_c (которая входит в теоретические зависимости как параметр) графической экстраполяцией зависимостей, соответствующих формуле (3) при $T > T_c$ и формуле (4) при $T < T_c$ (приведены на рис. 3), и позволяет установить T_c для нанонитей различного диаметра и данной экспериментальной зависимости $R(T)$ (представленной на рис. 2). Видно, что T_c как параметр во флуктуационной оценке превышает температуру T_c , определенную на основе эксперимента как по уровню $R = 0.5R_N$, так и по максимуму производной dR/dT в области СП-перехода. Автор [2] отмечает, что флуктуации действуют по-разному в областях выше и ниже T_c . В СП-состоянии вклад в сопротивление могут вносить только такие флуктуации, которые меняют параметр порядка на конечную величину. Выше T_c появление даже бесконечно малого параметра порядка уже увеличивает проводимость. Как следствие, более длинный

Параметры СП-перехода для нанонитей Sn различного диаметра и теоретическая оценка флуктуационного размытия СП-перехода по формуле (5)

d_s , nm	T_c , К			$\xi(0)$, nm	ΔT_c , К		
	по уровню $R = 0.5R_N$ исходя из $R(T)$	по максимуму $d(R/R_N)/dT$	теория		$(0.9-0.1)R_N$	по полуширине пика $d(R/R_N)/dT$	теория
6	4.08	4.08	4.08	3.15	0.07	0.02	0.13
3.5	4.28	4.26	4.85	2.41	0.54	0.22	0.38
2.5	4.75	4.74	5.28	2.04	1.30	0.93	0.72

„хвост“ степенной зависимости (3), предсказанный Асламазовым и Ларкиным [14] для $T > T_c$, отражает, по видимому, более раннее развитие флуктуаций со стороны $T > T_c$ (наличие большего температурного диапазона для развития СП-флуктуаций) по сравнению со СП-областью с быстро развивающейся экспонентой (4) при $T < T_c$.

Гинзбургом [16] была выполнена оценка среднего квадратичного отклонения величины параметра порядка от его среднего значения $(\langle |\Psi|^2 - |\langle \Psi \rangle|^2 \rangle)^{1/2}$, из которой при условии $(\langle |\Psi|^2 - |\langle \Psi \rangle|^2 \rangle)^{1/2} = \langle |\Psi| \rangle$ следует формула для относительной ширины СП-перехода в одномерном случае [2]

$$\Delta T_c / T_c = (E_F / kT_c)^{2/3} (k_F^3 \xi(0) d_s^2)^{-2/3}. \quad (5)$$

Здесь $k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 N_0}$ — волновой вектор электронов, $E_F = [(h/2\pi)^2 / (2m)] (3\pi^2 N_0)^{2/3}$ — энергия Ферми, $N_0 = 4\rho / m_a = 1.28 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ — концентрация электронов в металле. При оценке N_0 учитывалась плотность вещества $\rho = 7.3 \text{ g/cm}^3$, масса атома Sn $m_a = 197 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ и валентность. Кроме того, учитывалась размерная зависимость длины когерентности от длины свободного пробега l_{eff} в „грязном“ пределе

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

при $T = 0$ [17], справедливая в случае $l_{\text{eff}} \ll \xi_0 = 230 \text{ nm}$ для Sn (длина l_{eff} ограничена поперечным размером нанонити d_s).

В таблице представлены оценки ширины СП-перехода по формуле (5) наряду с экспериментальными значениями ΔT_c , определенными между уровнями $(0.9-0.1)R_N$. Видно, что неопределенность теоретической оценки ширины СП-перехода близка к ΔT_c , полученной разными способами из эксперимента.

3. Магнитные свойства образцов асбеста

Для интерпретации экспериментальных данных магнитных измерений нанокомпозита Sn–асбест необходимо предварительное изучение температурных и магнитопольевых зависимостей $M(T, H)$ матрицы чистого асбеста, свойства которого зависят от конкретного месторождения.

Известно, что для хризотил-асбестов характерным является присутствие магнитных примесей (в различных месторождениях в большей или меньшей степени). Например, примесь магнетита $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$, являющаяся примесью внедрения, может привести к появлению петли гистерезиса на кривой магнитного момента $M(H)$ [18], наличие примеси может повлиять на СП-свойства металла внутри матрицы асбеста. Экспериментальные результаты для хризотил-асбеста, не заполненного металлом, представлены на рис. 4 для суммарного магнитного момента $M(H)$ асбеста и тефлоновой пленки-держателя при различных T . На вставке к рис. 4 для сравнения приведены зависимости $M(H)$ для тефлона при $T = 300$ и 5 K . Видно, что вклад тефлона в суммарную зависимость $M(H)$ пренебрежимо мал (порядка $10^{-8} \text{ A} \cdot \text{m}^2$) в полях до 1 T во всем интервале температур. В более сильных полях $2 < \mu_0 H < 5 \text{ T}$ в пленке тефлона появляется диамагнитный момент, который составляет заметную величину — приблизительно 30% от суммарного маг-

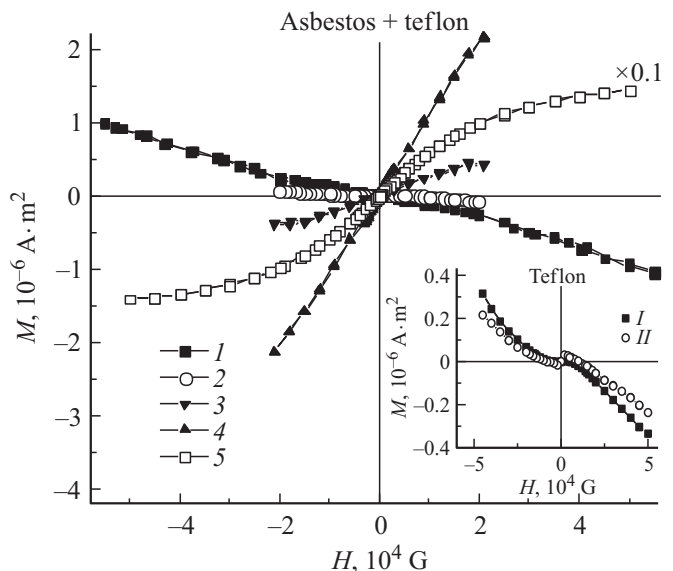


Рис. 4. Суммарный магнитный момент асбеста и тефлоновой пленки-держателя в зависимости от магнитного поля при различных температурах. T , К: 1 — 300, 2 — 100, 3 — 40, 4 — 15, 5 — 3.2. На вставке приведены зависимости $M(H)$ отдельно для тефлоновой пленки-держателя: I — 300 К, II — 5 К. Масса асбеста 72 мг, масса тефлона 26 мг.

нитного момента асбеста и тефлона (рис. 4). Например, при $\mu_0 H = 4.5 \text{ Т}$ и $T = 300 \text{ К}$ удельный магнитный момент тефлона $M/m = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{г}$, тогда как для асбеста (за вычетом магнитного момента тефлона) $M/m = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{г}$. При уменьшении температуры у пленки тефлона появляется слабый парамагнитный сигнал (при $T = 5 \text{ К}$ и $\mu_0 H = 0.2 \text{ Т}$ $M = (2-3) \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{м}^2$), связанный, по-видимому, с магнитными примесями в тефлоне. Суммарный (диамагнитный) момент образца асбеста и тефлоновой пленки-держателя при снижении температуры ниже 300 К уменьшается, и при 100 К суммарная зависимость $M(H)$ асбеста и тефлона фактически повторяет $M(H)$ тефлона. Таким образом, при 100 К происходит обращение в нуль суммарного магнитного момента образца асбеста, свидетельствующее о равенстве (по модулю) его диа- и парамагнитной составляющих. При дальнейшем уменьшении температуры парамагнитная составляющая магнитного момента асбеста быстро увеличивается, и при 3.2 К магнитный момент тефлона составляет не более 2% от суммарного магнитного момента асбеста и тефлона.

Таким образом, тефлоновый держатель вносит вклад в общий диамагнитный сигнал только при высоких температурах ($100-300 \text{ К}$), когда парамагнитный сигнал асбеста стремится к нулю. Присутствие малого количества парамагнитных примесей в тефлоне, по-видимому, приводит к небольшому различию сигнала $M(H)$ тефлонового держателя при 300 и 5 К (см. вставку на рис. 4). Отметим, что парамагнитный вклад примесей в тефлоне существенно меньше вклада ионов Fe в асбесте, которые замещают Si и Mg в решетке природного асбеста [18].

На рис. 5 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ асбеста в интервале температур от гелиевых до комнатной, измеренные в магнитном поле 50 и 1000 Г . На вставке показана температурная зависимость величины обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1} = (M/H)^{-1}$. Видно, что во всем интервале температур от комнатных до гелиевых $\chi(T)$ подчиняется закону Кюри

$$\chi(T) = C/T, \quad C = \frac{N\mu_i^2}{3k_B}, \quad (6)$$

где C — константа Кюри [19], $\mu_i = \mu_B \sqrt{4S(S+1)}$ — магнитный момент иона, μ_B — магнетон Бора, k_B — константа Больцмана, S — эффективный спин иона. Отклонений от закона Кюри, характерных для суперпарамагнетизма наноразмерных магнитных включений, как показано в работе [18], не обнаруживается. Константа Кюри C , определенная по кривой $\chi^{-1}(T)$, имеет значение $C = 3.1 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}/(\text{г} \cdot \text{Г})$ или в пересчете на единицу объема $C = 8.1 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}/(\text{см}^3 \cdot \text{Г})$ (плотность хризотил-асбеста $\rho_{\text{asb}} = 2.6 \text{ г}/\text{см}^3$). Отметим, что величина S может принимать значения от $S = 4$ в случае Fe^{2+} (терм 5D_4), замещающего ион Mg в октаэдрическом положении в решетке) до $S = 5/2$ в случае Fe^{3+} (терм $^6S_{5/2}$), при замещении Si в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях согласно

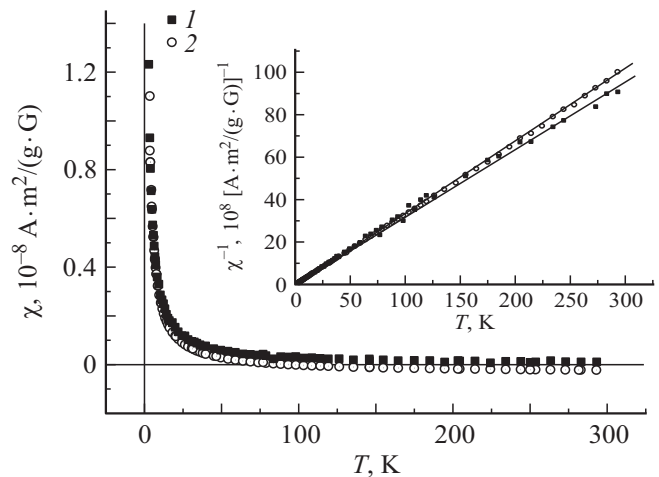


Рис. 5. Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости χ нитей асбеста ($m = 72 \text{ мг}$) в магнитном поле 50 Г (ZFC, 1) и 1000 Г (FC, 2). На вставке представлены температурные зависимости величины $\chi^{-1}(T) = T/C$ для данных кривых за вычетом диамагнитной составляющей. Прямыми показаны линейные аппроксимации экспериментальных данных. Остаточной намагниченности не наблюдается. Величина константы Кюри $C = 3.1 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}/(\text{г} \cdot \text{Г})$.

данным по эффекту Мессбауэра [19]. По определенному значению константы Кюри была оценена концентрация магнитных ионов $N = 0.5 \cdot 10^{19}$ и $1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для значений эффективного спина иона $S = 4$ и $5/2$ соответственно. Близкий результат для концентрации указанных ионов Fe $N = (1.8-2.7) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ получается при использовании величины намагниченности насыщения M_s в выражении $M_s/V = N\mu_i$ (V — объем образца асбеста). Для исследованного асбеста (рис. 4) величина магнитного момента насыщения при $B = 5 \text{ Т}$ достигала $M_s = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{г}$ при низких температурах (3.2 К), что близко к значению $M_s = 2.16 \cdot 10^{-4}$ при 4.2 К для образца „chrys b“ в работе [19]. Величина M_s связана, по-видимому, с присутствием примеси магнетита, который в чистом виде имеет магнитный момент насыщения $M_s = 0.1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{г}$ при 4.2 К .

В отличие от результатов работы [18] в наших образцах асбеста при всех исследованных температурах отсутствуют признаки остаточного магнитного момента и гистерезиса $M(H)$, характерные для суперпарамагнетизма, который проявляется [18] при наличии примесных нанокластеров магнетита $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$ (между нитями асбеста). В нашем случае наблюдается парамагнитное поведение для нитей асбеста, обусловленное примесями (Fe), входящими в решетку как примеси замещения (Mg или Si).

Таким образом, исследования магнитных свойств хризотил-асбеста позволяют учесть вклад матрицы в магнитный отклик при изучении магнитных свойств наноконструкта Sn-асбест. В настоящей работе использовались образцы матрицы хризотил-асбеста, не содержащие магнитоупорядоченных примесей (магнетита),

что позволяет сделать вывод об отсутствии влияния магнитной подсистемы матрицы асбеста на СП-свойства нанонитей олова в нанокompозите Sn–асбест.

4. Магнитные свойства нанокompозита Sn–асбест

На рис. 6 представлены магнитолевые зависимости $M(H)$ композитного образца Sn–асбест с характерным внутренним размером нановолокон $d = 6$ nm при гелиевых температурах в области СП-перехода (магнитный момент приведен к массе образца композита Sn–асбест). В интервале температур $2 < T < 4.5$ K на зависимостях $M(H)$ наблюдается увеличение диамагнитного отклика, связанного с переходом Sn, введенного внутрь матрицы асбеста, в СП-состояние. Видно, что диамагнитная составляющая плавно стремится к нулю в магнитных полях H_c , зависящих от температуры. Важной особенностью является наличие слабого диамагнитного сигнала при температурах, превышающих критическую температуру массивного Sn ($T_{c, bulk} = 3.72$ K) [3]. По данным рис. 6 были определены критические магнитные поля: H_c^I , соответствующее максимуму диамагнитного момента, и H_c^{II} — верхнее критическое магнитное поле, соответствующее выходу функции $M(H)$ на линейную фоновую зависимость (см. вставку к рис. 7).

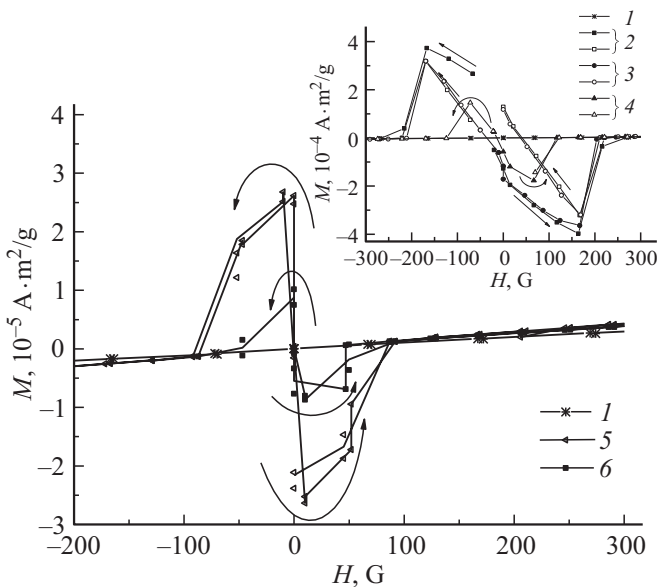


Рис. 6. Зависимости магнитного момента от магнитного поля для матрицы асбеста (1) при $T = 3.2$ K ($M/H \approx 0.9 \cdot 10^{-8}$ A · m²/(g · G)) и композита Sn–асбест, изготовленного на его основе ($d_s = 6$ nm), в магнитном поле, параллельном нитям, при температурах $T > T_{c, bulk} = 3.72$ K: 5 — 3.93 K, 6 — 4.36 K. На вставке — то же при $T < T_{c, bulk}$: 1 — асбест, 2 — 2.6 K, 3 — 2.74 K, 4 — 3.5 K. Темные символы на вставке соответствуют возрастанию магнитного поля (по модулю), светлые — уменьшению. Магнитный момент нормирован на массу образца $m = 26$ mg (масса Sn в образце составляет $\sim 10\%$ от массы нанокompозита).

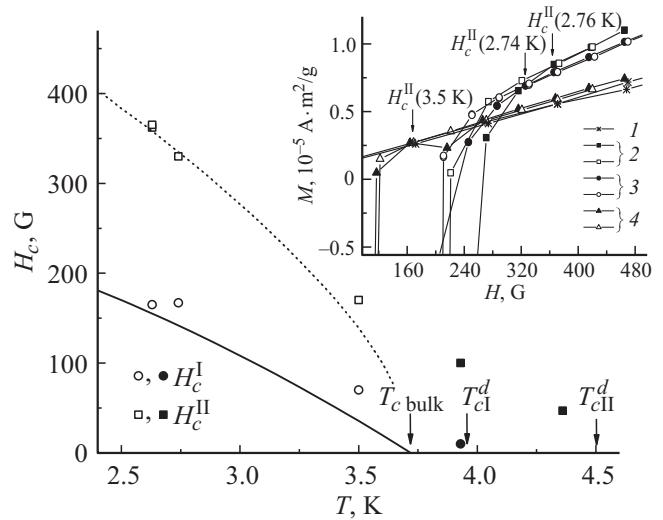


Рис. 7. Фазовая диаграмма $H-T$ для композита Sn–асбест ($d_s = 6$ nm). Экспериментально определенные критические магнитные поля H_c^I и H_c^{II} показаны светлыми символами для частиц Sn в асбесте различного размера и темными символами для нанонитей Sn. Определены соответствующие критические температуры $T_{cd}^d = 3.95$ K и $T_{cdII}^d = 4.5$ K. Пунктирная линия — описание теоретической зависимостью (7) с учетом (8) и (9). Подгоночный параметр — эффективный размер сверхпроводника $D_s = 80$ nm. Сплошная линия — зависимость $H_{c, bulk}(T)$ для объемного Sn, $H_c(0) = H_{c, bulk}(0) = 310$ G, $T_c = T_{c, bulk} = 3.72$ K. На вставке показан фрагмент зависимостей $M(H)$ (обозначения те же, что на рис. 6) в увеличенном масштабе (в диапазоне магнитных полей, при которых исчезает диамагнитный сигнал), иллюстрирующий способ определения H_c^{II} по выходу зависимости $M(H)$ на „парамагнитную“ прямую.

На рис. 6 приведены также данные для магнитного момента чистого асбеста. Отметим, что парамагнитная часть магнитного момента (приведенного к массе образца m) нанокompозита Sn–асбест близка по величине к M/m асбеста (для асбеста $(M/m)/H \approx 0.9 \cdot 10^{-8}$ A · m²/(g · G)). По-видимому, парамагнитный отклик композита Sn–асбест связан именно с магнитными свойствами матрицы — асбеста (роль магнитных примесей в асбесте обсуждалась в предыдущем разделе). Это не противоречит известному факту отсутствия у свободного атома Sn магнитного момента ($J_{Sn} = 0$). Для объемного Sn величина магнитной восприимчивости очень мала и практически не зависит от температуры: $\chi = 2.3 \cdot 10^{-8}$ cm³/g = $2.9 \cdot 10^{-10}$ A · m²/(g · G) при 4.2 K [12].

Как видно из рис. 7, $H_c^I(T)$ и $H_c^{II}(T)$ незначительно превышают соответствующие величины для массивного Sn ($H_{c, bulk}(0) = 310$ G) [3]. Экспериментальные значения критических полей $H_c^I(T)$, которые близки к $H_{c, bulk}(T)$, соответствуют началу проникновения поля в квазиобъемные частицы Sn разной формы (возможно присутствие капель на торцах образца нанокompозита (рис. 1, b) либо дефектов упаковки нитей, из-за ко-

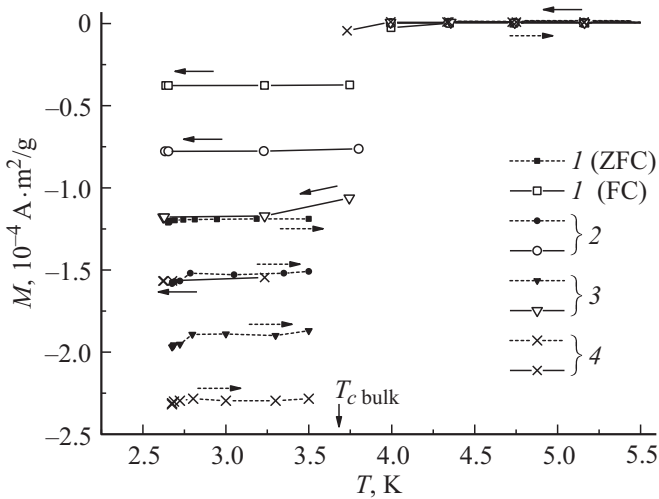


Рис. 8. Температурные зависимости магнитного момента M нанокompозита Sn–асбест ($d_s = 6 \text{ nm}$) при $H_i \leq 80 \text{ G}$ ($1 - H_1 = 20 \text{ G}$, $2 - H_2 = 40 \text{ G}$, $3 - H_3 = 60 \text{ G}$, $4 - H_4 = 80 \text{ G}$), измеренные при последовательном температурном циклировании при $H_i = \text{const}$. Перед приложением поля H_1 охлаждение проводилось в отсутствие магнитного поля (режим ZFC). Штриховые кривые — $M(T)$ при нагревании, сплошные кривые — $M(T)$ при охлаждении.

торых может образовываться тонкая пленка металла вдоль направления нитей). Верхние критические поля $H_c^{II}(T)$ имеют значения $H_c^{II}(T) \approx 1.8H_{c \text{ bulk}}(T)$ при температурах $T \ll T_c$. Относительно небольшое увеличение критических магнитных полей $H_c^{II}(T)$ по сравнению с $H_{c \text{ bulk}}(T)$, наблюдающееся в нанокompозите Sn–асбест, свидетельствует о вкладе в сверхпроводимость частиц относительно больших размеров D_s , превышающих характерный диаметр нитей ($d_s = 6 \text{ nm}$). Поэтому для описания экспериментальных зависимостей $H_c^{II}(T)$ нами была использована формула для тонкой пленки в магнитном поле, параллельном ее поверхности [20],

$$H_c(T) = H_{c \text{ bulk}}(T) [1 - (2\lambda(T)/D_s) \text{th}(D_s/2\lambda(T))]^{-1/2}, \quad (7)$$

справедливая при $D_s > \lambda$, с учетом температурной зависимости критического магнитного поля массивного Sn ($H_{c \text{ bulk}}(0) = 310 \text{ G}$)

$$H_{c \text{ bulk}}(T) = H_{c \text{ bulk}}(0) [1 - (T/T_c)^2] \quad (8)$$

и температурной зависимости глубины проникновения магнитного поля в образец ($\lambda(0) = 34 \text{ nm}$ [21])

$$\lambda^2(T) = \lambda^2(0) / (1 - (T/T_c)^4). \quad (9)$$

Результат теоретического описания (7) представлен на рис. 7 пунктирной линией. Видно, что при температурах $T < T_{c \text{ bulk}}$ теория хорошо описывает экспериментальные результаты при $D_s = 80 \text{ nm}$, что вполне оправдывает использование лондоновского значения $\lambda(0) < D_s$.

При температурах $T_{c \text{ bulk}} < T < T_{II}^d$ наблюдаемые значения верхнего критического магнитного поля, вероятнее всего, соответствуют нанонитям Sn. Действительно, критическая температура резистивного перехода для данного образца с $d_s = 6 \text{ nm}$ на уровне $0.5R_N$ $T_c = 4.1 \text{ K}$ (рис. 2) при учете отрицательного барического коэффициента T_c олова близка к T_{II}^d .

Таким образом, при низких температурах наблюдается диамагнитный вклад от квазиобъемных включений Sn и/или дефектов цилиндрического вида с характерным поперечным размером 80 nm . При повышении температуры эксперимента до области $T_{c \text{ bulk}} = 3.72 \text{ K}$ и выше, когда диамагнитный сигнал M от квазиобъемных частиц и дефектов равен нулю, становится заметным вклад от нитей Sn внутри нанотрубок асбеста с $T_{II}^d > T_{c \text{ bulk}}$.

Температурная зависимость магнитного момента $M(T)$ нанокompозита Sn–асбест с $d_s = 6 \text{ nm}$ (рис. 8) измерялась в режимах ZFC и FC в магнитном поле $H \leq 80 \text{ G}$ с предварительным охлаждением образца в отсутствие магнитного поля до минимальной температуры 2.6 K . При этом наблюдалось обращение в нуль магнитного момента, соответствующее разрушению СП-состояния. Последующие измерения $M(T)$ были выполнены в виде циклов с повышением магнитного поля на 20 G в конце каждого цикла при $T = 2.6 \text{ K}$. При $T < T_{c \text{ bulk}}$ наблюдалось неполное выталкивание магнитного поля из образца, что связано с захватом части магнитного потока при переходе в СП-состояние. Захватываемая порция магнитного потока оказалась одинаковой по величине для любого последующего цикла n $|\Delta M_n^{\text{pin}}| \approx 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$. Из первого цикла измерений (в режиме ZFC) была получена диамагнитная восприимчивость нанокompозита с $d_s = 6 \text{ nm}$ (из максимальной величины магнитного момента) $\chi_1^{\text{ZFC}} = 6.1 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^2/(\text{g} \cdot \text{G})$ в области низкотемпературного плато при $T \ll T_c$.

5. Заключение

В работе исследованы низкотемпературные электрические и магнитные свойства нанокompозитного материала на основе Sn, введенного в каналы природного хризотил-асбеста с характерными поперечными размерами $d = 6-2.5 \text{ nm}$. Установлено, что T_c нанокompозита Sn–асбест увеличивается с уменьшением диаметра нитей Sn, одновременно наблюдается уширение СП-перехода в сопротивлении ΔT_c , величина которого удовлетворительно описывается двумя независимыми флуктуационными теориями. Изучены температурные и магнитопольевые зависимости магнитного момента в нанокompозите Sn–асбест с характерным диаметром нитей Sn $d_s = 6 \text{ nm}$. Из магнитных измерений СП-перехода определена критическая температура $T_{c \text{ II}}$ нанокompозита, что согласуется с результатами электрических измерений (см. таблицу). Магнитные измерения образцов хризотил-асбеста, использовавшихся в качестве

матрицы, показали отсутствие суперпарамагнетизма, характерного для нановключений окислов Fe (например, в виде магнетита). Отсутствие магнитного порядка позволяет сделать вывод о том, что парамагнитные примеси содержатся в матрице асбеста в виде примесей замещения и не влияют, таким образом, на СП-свойства нанонитей Sn.

Список литературы

- [1] K.Yu. Arutyunov, D.S. Golubev, A.D. Zaikin. *Phys. Rep.* **464**, 1 (2006).
- [2] П. Хюэнберг. *УФН* **102**, 239 (1970).
- [3] B.W. Roberts. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5**, 581 (1976).
- [4] Yu.A. Kumzerov. Nanostructured films and coatings. NATO Sci. Ser. 3. High technology. V. 78 / Eds G.M. Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsakalakos. Dordrecht–Boston–London (2000). P. 63.
- [5] А.П. Карнаухов. Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов. Наука, Новосибирск (1999). С. 346.
- [6] Л.М. Сорокин, А.Е. Калмыков, А.В. Фокин, Ю.А. Кумзеров. Письма в *ЖТФ* **40**, 42 (2014).
- [7] V.N. Bogomolov, E.V. Kolla, Yu.A. Kumzerov. *Solid State Commun.* **46**, 159 (1983).
- [8] S. Matsuo, H. Sugiura, S. Noguchi. *J. Low Temp. Phys.* **15**, 481 (1974).
- [9] Н.Б. Брандт, Н.И. Гинзбург. *УФН* **85**, 485 (1965).
- [10] W.J. Skospol, M. Tinkham. *Rep. Prog. Phys.* **38**, 1049 (1975).
- [11] W.L. McMillan. *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [12] Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976). С. 306.
- [13] Д.В. Шамшур, А.В. Черняев, А.В. Фокин, С.Г. Романов. *ФТТ* **47**, 1927 (2005).
- [14] Л.Г. Асламазов, А.И. Ларкин. *ФТТ* **10**, 1104 (1968).
- [15] J.S. Langer, V. Ambegaokar. *Phys. Rev.* **164**, 498 (1967).
- [16] В.Л. Гинзбург. *ЖЭТФ* **34**, 113 (1958).
- [17] Л.П. Горьков. *ЖЭТФ* **37**, 833 (1959).
- [18] G. Stroink, D. Hutt, D. Lim, R.A. Dunlap. *IEEE Transact. Magn.* **21**, 5, 2074 (1985).
- [19] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). С. 123.
- [20] В.В. Шмидт. Введение в физику сверхпроводников. Наука, М. (1982). С. 81.
- [21] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). С. 445.