

02,05,12

## Сверхпроводящие свойства In, наноструктурированного в порах тонких пленок из микросфер SiO<sub>2</sub>

© Н.Ю. Михайлин, С.Г. Романов, Ю.А. Кумзеров, А.В. Фокин, Д.В. Шамшур

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия,  
E-mail: mikhailin.nik@gmail.com

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2018 г.)

Впервые получены образцы сверхпроводящего индиевого нанокompозита на основе тонкопленочной пористой диэлектрической матрицы, приготовленной методом Лэнгмюра–Блоджетт, изучены их низкотемпературные электрофизические и магнитные свойства. Пленки толщиной  $b \leq 5 \mu\text{m}$  изготавливались из сфер оксида кремния диаметром  $D = 200 \text{ nm}$  и  $250 \text{ nm}$ , индий вводился в поры пленок из расплава под давлением  $P \leq 5 \text{ kbar}$ . Таким образом в порах создавалась трехмерная слабоупорядоченная структура наногранул индия, образующая сплошную токопроводящую сеть. Измерения температурных и магнитопольевых зависимостей сопротивления и магнитного момента образцов показали рост критических параметров сверхпроводящего состояния наноструктурированного индия (критическая температура  $T_c \leq 3.62 \text{ K}$  и критическое магнитное поле  $H_c$  при  $T = 0 \text{ K}$   $H_c(0) \leq 1700 \text{ Oe}$ ) относительно массивного материала ( $T_c = 3.41 \text{ K}$ ,  $H_c(0) = 280 \text{ Oe}$ ). В зависимостях сопротивления от температуры и магнитного поля наблюдался ступенчатый переход в сверхпроводящее состояние, связанный со структурой нанокompозита. В зависимости магнитного момента  $M$  нанокompозита от магнитного поля при  $T < T_c$  наблюдается ярко выраженный гистерезис  $M(H)$ , обусловленный многосвязной структурой токопроводящей индиевой сетки. Полученные результаты интерпретированы с учетом размерной зависимости сверхпроводящих характеристик нанокompозита.

Работа частично выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 1.4 „Актуальные проблемы физики низких температур“.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46515.109

### 1. Введение

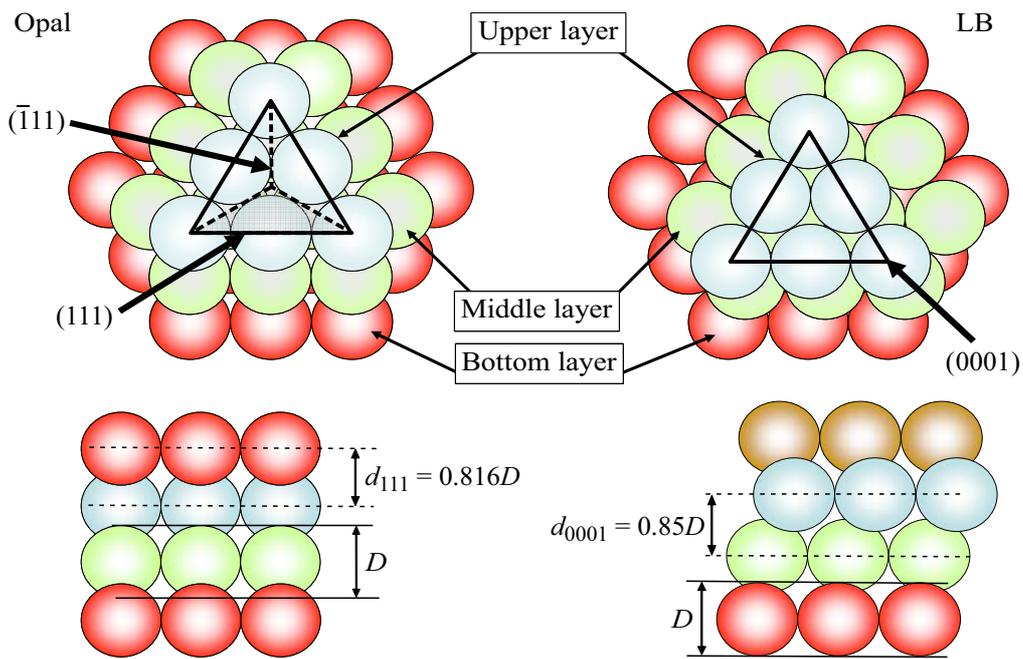
Общей задачей исследований являлось получение сверхпроводящих (СП) нанокompозитов на основе пористых матриц и сравнительное изучение особенностей их СП-свойств в материалах с различными характерными диаметрами токопроводящей сетки и степенью упорядоченности решетки. В данной работе были изучены сверхпроводящие свойства индиевой сетки, образованной в порах опалоподобных пленок, полученных методом Лэнгмюра–Блоджетт. Ранее были исследованы сверхпроводящие (СП) нанокompозиты индий-опал с высокой степенью регулярности (рис. 1, левая часть), которые демонстрируют увеличение температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  вплоть до  $T_c \approx 4.5 \text{ K}$  и позволяют получить СП-материал, критическое магнитное поле достигает величины  $H_c(T = 0 \text{ K}) \leq 22 \text{ kOe}$  [1]. Отметим, что в чистом массивном индии параметры СП состояния составляют  $T_c = 3.41 \text{ K}$  и  $H_c(T = 0 \text{ K}) = 280 \text{ Oe}$ . Результат достигался путем организации в пространстве массивной диэлектрической матрицы опала регулярно-трехмерного ансамбля наногранул индия, соединенных тонкими мостиками нанометрового ( $d \approx 10\text{--}45 \text{ nm}$ ) диаметра.

В настоящей работе мы изучали температурные и магнитопольевые зависимости электросопротивления  $R(T, H)$  и магнитного момента  $M(T, H)$  сверхпроводящего нанокompозита, сформированного из расплава

индия под давлением в полостях тонкопленочной диэлектрической матрицы. Матрица представляла собой тонкие слои различной толщины  $b \approx 1.3$  и  $5 \mu\text{m}$ , сформированные из сфер SiO<sub>2</sub> методом принудительной кристаллизации [2] (рис. 1, правая часть). Получившаяся в результате металлическая реплика при общем сходстве с репликой опала обладает, в отличие от него, набором характерных диаметров, что следует рассматривать как нарушение регулярности. Нашей задачей было исследование влияния наноструктурирования на СП характеристики полученных образцов. В целом данный подход можно определить как топологическое конструирование сверхпроводящих материалов, ставящее фундаментальные параметры сверхпроводника в зависимость от структуры нанокompозита.

### 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нами был исследован СП In-нанокompозит, приготовленный на основе матрицы, полученной путем принудительной кристаллизации — методом Лэнгмюра–Блоджетт (ЛБ) [2] (рис. 1, правая часть). Кристаллизация была достигнута путем формирования монослоя гексагонально упакованных силикатных сфер на поверхности воды и последующего переноса этого монослоя на подложку. Затем процесс повторяли несколько раз



**Рис. 1.** Схематическое изображение структуры опала (слева) и матрицы, изготовленной методом Лэнгмюра–Блоджетт (правая часть).

для получения слоисто-трехмерной системы. Далее, в полученный ЛБ кристалл, как в матрицу, вводили индий из расплава в условиях гидростатического давления до 5 kbar (аналогично [3]).

Матрица ЛБ (рис. 1, правая часть), заполненная индием, состоит из гранул сверхпроводника, размер которых ограничен сверху характерным размером сферы. Крупные гранулы соединены относительно тонкими мостиками (перетяжками), поперечные и продольные размеры которых варьируются в широких пределах из-за продольного смещения монослоев сфер в ЛБ-матрице. Таким образом, перетяжки могут иметь диаметр от 10 до 100 nm. Реализуется перколяционная модель проводящей решетки, отличие которой от классической состоит в жестком ограничении сверху как размеров гранул, так и размеров мостиков.

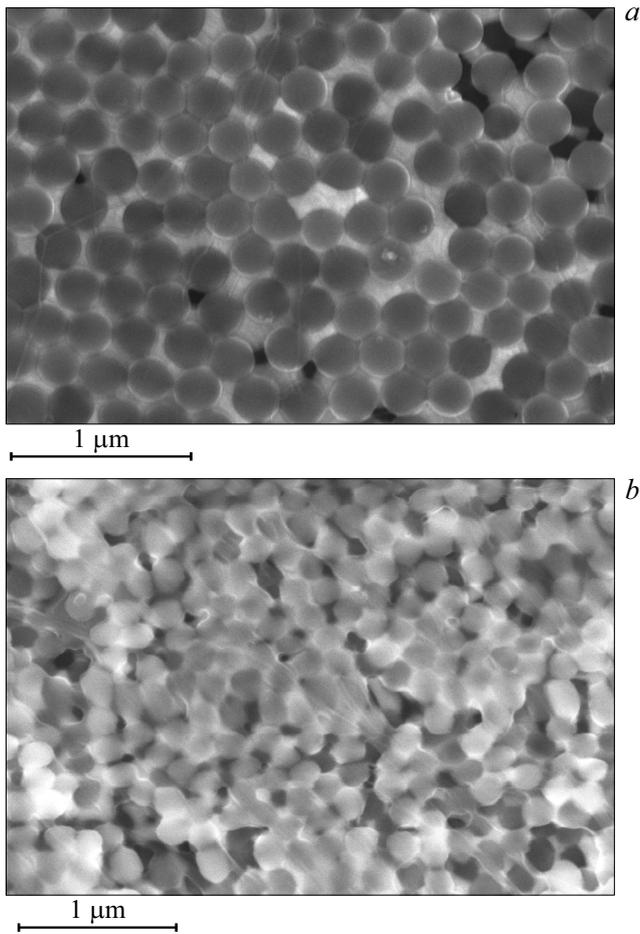
Нами были изготовлены СП-пленочные *In*-ЛБ наноконпозиты двух типов. На стеклянных подложках методом ЛБ были сформированы слои шаров  $\text{SiO}_2$  из 5 слоев (ЛБ5, диаметр шаров  $D = 250$  nm) и 27 слоев (ЛБ27, диаметр шаров  $D = 200$  nm). Для получения СП наноконпозита пустоты слоев были заполнены индием из расплава [3]. Заполнение проводилось с торцов образцов, чтобы исключить поверхностное покрытие пленки индием.

На рис. 2 представлены микрофотографии участков поверхности наноконпозитов, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM). Хорошо видна относительная регулярность структуры матрицы (более ярко проявляется в случае ЛБ27, нижний снимок). Заполнение индием (светлый контраст)

пустот матрицы неполное, но, по нашим оценкам, составляет порядка 90–95% — по крайней мере, на поверхности слоя. Учитывая метод заполнения матрицы индием с торцов из расплава, можно предположить аналогичное заполнение объема слоя СП-металлом.

Измерения сопротивления образцов  $R$  проводились в режимах постоянного и переменного токов в магнитных полях  $H \leq 10$  kOe; величина измерительного тока  $I \leq 100 \mu\text{A}$  выбиралась так, чтобы избежать его влияния на значения критических параметров СП перехода наноконпозитов. Температурные и магнитопольные зависимости магнитного момента наноконпозитов  $M(T, H)$  изучались с использованием вибрационного магнитометра.

На рис. 3 показаны температурные зависимости сопротивления пленок ЛБ5 (1) и ЛБ27 (2); на вставке рис. 3 представлены те же зависимости в области сверхпроводящего перехода. Как видно из рис. 3, температурный ход сопротивления приготовленных образцов соответствует металлической зависимости при  $T > 20$  K, т.е. температурный коэффициент сопротивления не зависит от температуры, и при  $T < 20$  K уменьшается. Логично предположить, что температурная зависимость сопротивления наноконпозита определяется свойствами межгранульных мостиков, причем количество параллельных токоведущих путей оказывается много меньше числа последовательно включенных мостиков в силу тонкости пленочного образца. Каждый мостик представляет собой барьер на пути распространения тока, что связано либо с ограничением длины свободного пробега электронов, либо с уменьшением плотности электронных состояний

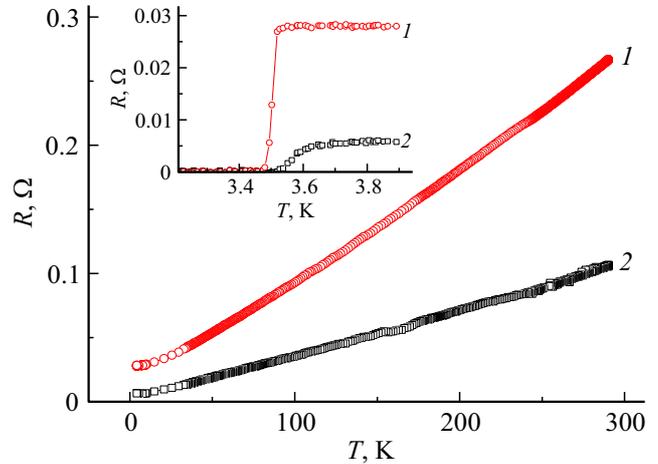


**Рис. 2.** SEM-фотографии пленок Ленгмюра–Блоджетт, заполненных индием. Вверху — пленка из 5 слоев, диаметр шаров  $D = 250$  nm; внизу — пленка из 27 слоев,  $D = 200$  nm. Заполнение In представляет светлый контраст.

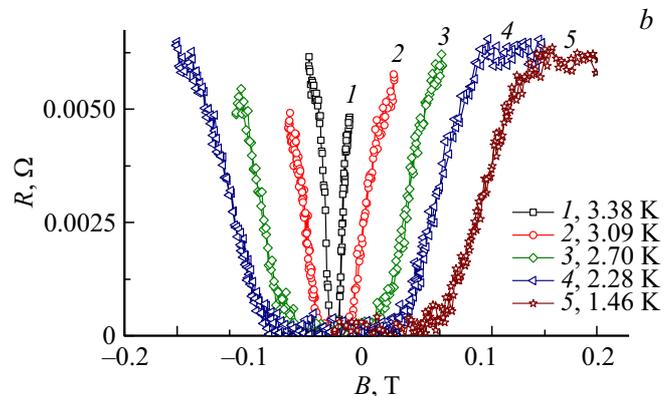
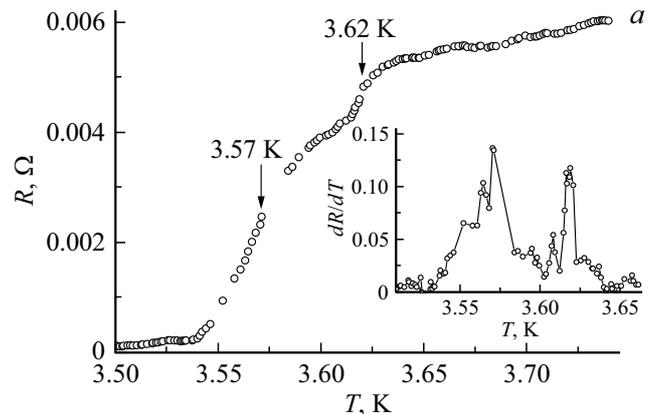
в тонких мостиках, соединяющих гранулы индия [1]. Поэтому вся совокупность последовательно соединенных мостиков ответственна за значительное сопротивление образцов  $R_{300\text{K}} \approx 0.27$  Ohm (ЛБ5) и  $0.1$  Ohm (ЛБ27). Разница в сопротивлении пленок закономерна и обусловлена большим количеством слоев и соответственно токопроводящих путей в ЛБ27.

При понижении температуры в сопротивлении образцов наблюдается переход исследуемых слоев в СП-состояние. Для ЛБ5 критическая температура СП-перехода, определенная по уровню  $R = 0.5R_N$  ( $R_N$  — сопротивление образца непосредственно перед СП-переходом)  $T_c = 3.5$  K. Ширина СП-перехода в ЛБ5, определенная по разнице сопротивлений  $\Delta R = 0.9R_N - 0.1R_N$ ,  $\Delta T \approx 0.03$  K. Напротив, в ЛБ27 СП-переход сильно размыт, определенная аналогичным образом  $\Delta T \approx 0.34$  K. На рис. 4 представлена зависимость  $R(T)$  в образце ЛБ27 в области СП-перехода; на вставке рис. 4 показана температурная зависимость производной  $dR/dT$ . СП-переход имеет ярко выраженную ступенчатую структуру: можно выделить 2 пе-

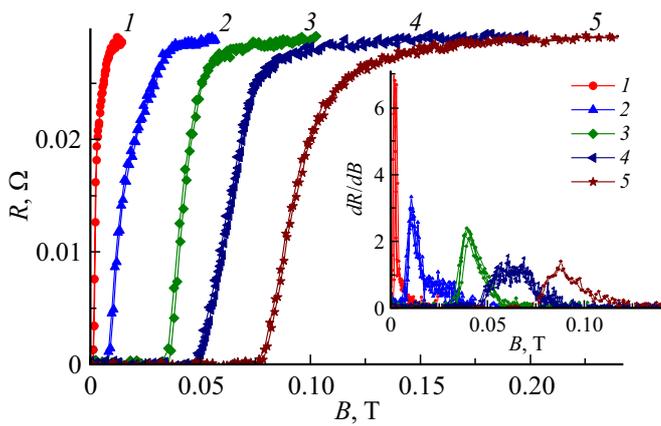
рехода с критическими температурами  $T_{c1} \approx 3.57$  K и  $T_{c2} \approx 3.62$  K, что соответствует максимумам на зависимости  $dR/dT(T)$ . Неоднородный характер СП-пере-



**Рис. 3.** Температурные зависимости сопротивления пленок ЛБ5 (1) и ЛБ27 (2) (5 и 27 слоев соответственно); на вставке — те же зависимости в области сверхпроводящего перехода.



**Рис. 4.** *a* — температурная зависимость сопротивления пленки ЛБ27 в области сверхпроводящего перехода; на вставке — ее первая производная по температуре; *b* — зависимость сопротивления пленки ЛБ27 от магнитного поля при различных температурах  $T < T_c$ .  $T = 3.38$  K (1), 3.09 K (2), 2.70 K (3), 2.28 K (4), 1.46 K (5).



**Рис. 5.** Зависимость сопротивления пленки LB5 от магнитного поля при различных температурах  $T < T_c$ .  $T = 3.38$  К (1), 3.09 К (2), 2.7 К (3), 2.28 К (4), 1.46 К (5). На вставке: производная сопротивления пленки LB5 в зависимости от магнитного поля при тех же температурах.

хода связан, по-видимому, с различными по размеру составляющими токопроводящей сетки нанокompозита. В этом случае, наблюдаемые  $T_c$  можно сопоставить с характерными диаметрами токопроводящей индиевой сетки  $d$ . Используя экспериментальные данные [1], сопоставленные с теоретической размерной зависимостью  $T_c(d)$  [4], получим выделенные минимальные диаметры  $\text{In}$  кластеров в нанокompозите ЛБ27  $d_1 \approx 30$  nm и  $d_2 \approx 20$  nm. Отметим, что в зависимости  $R(T)$  образца ЛБ 5 в области СП-перехода ступеней обнаружить не удалось, что, возможно, связано с малым уширением его СП перехода  $\Delta T \approx 0.03$  К.

Как было показано в [1], низкотемпературным неоднородностям в зависимости  $R(T)$  соответствуют особенности в зависимости  $R(H)$  при  $T < T_c$ . На рис. 4, *b* представлены зависимости сопротивления пленки ЛБ27 от магнитного поля при различных температурах  $T < T_c$ . Как и следовало ожидать, магнитное поле  $H > H_c(T)$  возвращает сопротивление слоя в нормальное состояние. В то же время, тщательное изучение зависимостей  $R(H)$  в образце ЛБ27 с помощью дифференцирования кривых и реак-аппроксимации не обнаружило на них особенностей, связанных с  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ , наблюдаемых на зависимостях  $R(T)$  для ЛБ27.

Рассмотрим рис. 5, на котором показаны экспериментальные зависимости сопротивления пленки LB5 от магнитного поля при различных температурах  $T < T_c$ . На вставке показано, как производная сопротивления пленки LB5 зависит от магнитного поля. На некоторых кривых  $R(T)$  в образце LB5 хорошо заметны изломы; анализ зависимостей с помощью дифференцирования показан на вставке к рис. 5. Практически на всех кривых  $dR/dH$  можно выделить пики, соответствующие, по-видимому, характерным диаметрам, которые можно выделить в токопроводящей индиевой сетке нанокompозита ЛБ5.

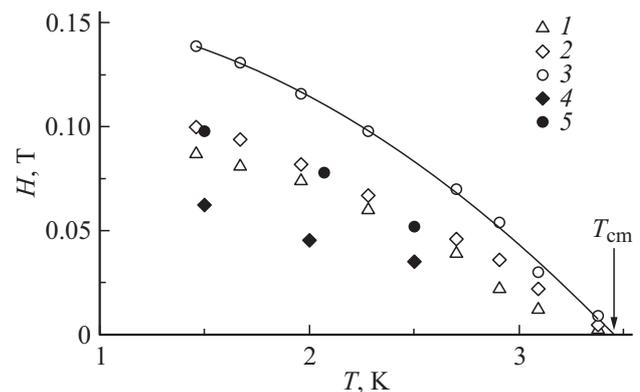
На рис. 6 представлены данные о зависимости критических магнитных полей в пленке ЛБ5 от температуры  $H_c(T)$  для 1 и 2 пиков в производной  $dR/dB$  при различных температурах  $T < T_c$ . Там же приведены значения  $H_c(T)$  для образца ЛБ27, определенные по уровню  $R(H) = 0.5R_N$ , где  $R_N$  — сопротивление нанокompозита в нормальном состоянии.

Качественно зависимости  $H_c(T)$ , полученные из электрических  $R(H, T)$  и магнитных  $M(H, T)$  измерений, как и следовало ожидать, подобны. Количественные различия связаны с определением собственно  $H_c$  по уровню  $R(H) = 0.5R_N$  (рис. 5), и  $M(H)$  (рис. 7), где по величине  $M(H) \approx 0$  определялось  $H_c$ , соответствующее полному вхождению магнитного потока в нанокompозит. Эти различия могут быть связаны с тем, что при резистивных измерениях величина  $T_c$  определяется максимальным значением в массиве параллельных токопроводящих путей.

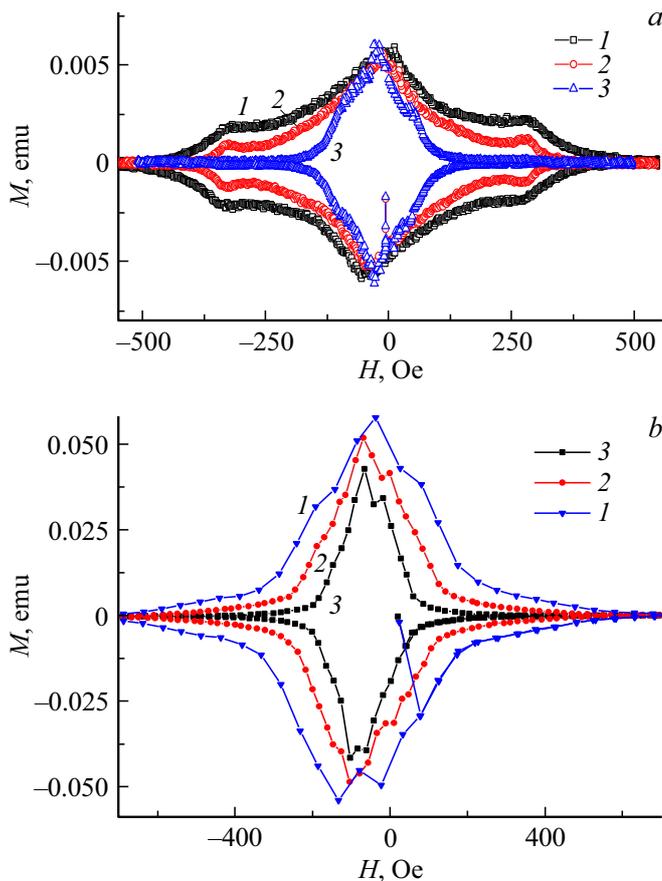
Сплошной кривой на рис. 6 показана аппроксимация данных  $H_c(T)$  для ЛБ27 по эмпирической формуле [5], при этом было использовано  $T_{cm} \approx 3.45$  К, как это следует из экспериментальной зависимости  $H_c(T)$  при  $H_c = 0$

$$H_{cm}(T) = H_c H(0) (1 - (T/T_{cm})^2). \quad (1)$$

Определенное таким образом критическое магнитное поле при экстраполяции температуры к  $T = 0$  К для ЛБ27  $H_c(0) \approx 1.7$  kOe. Аналогичная процедура для нанокompозита ЛБ5 позволила получить значение  $H_{c1}(0) \approx 1.11$  kOe и  $H_{c2}(0) \approx 1.22$  kOe ( $T_{cm} \approx 3.4$  К). Критическое магнитное поле исследованных образцов



**Рис. 6.** Зависимость критических магнитных полей в пленке ЛБ5 от температуры  $H_c(T)$  для 1 и 2 пиков (незаполненные ромбы (1) и треугольники (2) соответственно) в производной  $dR/dB$  при различных температурах  $T < T_c$ . Для ЛБ27 приведены значения  $H_c(T)$  (незаполненные кружки (3)), определенные по уровню  $R(H) = 0.5R_N$ , где  $R_N$  — сопротивление слоя при переходе в нормальное состояние. Заполненные символы соответствуют критическим магнитным полям в пленке ЛБ5 (кружки, 4) и ЛБ27 (ромбы, 5), определенным из измерений магнитного момента при различных температурах  $T < T_c$ . Сплошная кривая — аппроксимация данных  $H_c(T)$  для ЛБ27 по формуле (1),  $T_{cm}$  — критическая температура СП перехода, определенная из данных о магнитосопротивлении.



**Рис. 7.** *a* — зависимость магнитного момента от магнитного поля для образца ЛБ5 при  $T = 1.5$  К (1), 2,07 К (2) и 2,5 К (3); *b* — зависимость магнитного момента от поля для образца ЛБ27 при  $T = 1.5$  К (1), 2,07 К (2) и 2,5 К (3).

существенно превосходит значение  $H_c(0) = 280$  Ое при  $T = 0$  К для массивного индия, что говорит о формировании сверхпроводника II рода. Таким образом, размерный эффект в электропроводности указывает на присутствие значительной доли межгранульных мостиков, что также согласуется с формированием сверхпроводника II рода, характеризующегося большей величиной критического магнитного поля [1].

На рис. 7 представлены зависимости магнитного момента от магнитного поля для образцов ЛБ5 и ЛБ27 при различных температурах  $T < T_c$ . В обоих случаях наблюдается ярко выраженный гистерезис, как и в случае массивного опала, заполненного индием [6], связанный с пиннингом магнитного потока в ячейках токопроводящей сети. Определенные из зависимостей  $M(H)$  критические поля наноконкомпозитов  $H_c$  показаны на рис. 6. Максимум абсолютного значения намагниченности наблюдается вблизи нулевого магнитного поля, различия в абсолютной величине максимума для разных образцов объясняются различиями в форме и размерах изученных пленок.

При понижении температуры на зависимости ( $M(H)$ ) в образце ЛБ5 все более отчетливо проявляется второй

максимум (рис. 7, *a*). Можно допустить, что подобный пик наблюдается и в обр. ЛБ27, см. рис. 7, (*b*), однако для определенного утверждения необходимы измерения зависимости  $M(H)$  при более низких температурах. Одно из возможных предположений о его природе, наряду с размерной зависимостью  $H_c(d)$ , связано с проявлением так называемого „пик-эффекта“, наблюдающегося в ряде классических (например,  $Nb_3Sn$  [7]) и высокотемпературных СП. Природа пик-эффекта, впрочем, до сих пор однозначно не установлена.

Обращает на себя внимание тот факт, что на зависимостях  $M(H)$  при  $T < T_c$  отсутствуют квазипериодические скачки магнитного момента вплоть до  $M \geq 0$ , ранее обнаруженные в индиевых наноконкомпозитах на основе массивного опала [6,8]. Возможно, это связано с меньшей упорядоченностью ЛБ-структур по сравнению с массивными опалами.

### 3. Заключение

В работе были впервые получены тонкие слои индиевых наноконкомпозитов, изготовленных на основе тонких опалоподобных слоев, изучены их электрические и магнитные свойства, в том числе сверхпроводящие. Матрицы были изготовлены методом Ленгмюра–Блоджетт из сфер оксида кремния диаметром  $d = 200$  нм и  $d = 250$  нм, In вводился в поры пленок из расплава под давлением, в результате чего создавалась трехмерная сетка наногранул индия. Измерения сопротивления и магнитного момента образцов в области сверхпроводящего перехода показали рост критических параметров наноструктурированного индия относительно массивного: получены значения критической температуры  $T_c \leq 3.62$  К и критического магнитного поля, экстраполированного к  $T = 0$  К  $H_c(0) \leq 1.7$  кОе. В зависимостях сопротивления от температуры и от магнитного поля наблюдался ступенчатый переход в сверхпроводящее состояние, связанный со структурой наноконкомпозита. Обнаружено, что на зависимостях магнитного момента исследованных образцов от магнитного поля при  $T < T_c$  наблюдается гистерезис, связанный с пиннингом магнитного потока в ячейках токопроводящей сети. При температурах  $T \leq 2$  К зависимость  $M(H)$  в наноконкомпозите ЛБ27 также имеет ступенчатый характер. Значения критических полей, полученные из электрических и магнитных измерений, удовлетворительно согласуются между собой.

Авторы выражают глубокую благодарность М. Бардосовой за изготовление матриц Ленгмюра–Блоджетт.

### Список литературы

- [1] Д.В. Шамшур, А.В. Черняев, А.В. Фокин, С.Г. Романов. ФТТ **47**, 11, 1927 (2005).
- [2] G. Zhavnerko, G. Marletta. Mater. Sci. Eng. B **169**, 1–3, 43 (2010).

- [3] В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, А.И. Задорожний, Е.В. Колла, Ю.И. Кумзеров. Письма в ЖЭТФ **36**, 365 (1982).
- [4] S. Matsuo, H. Sugiura, S. Noguchi. J. Low Temp. Phys. **15**, 481 (1974).
- [5] В.В. Шмидт. Введение в физику сверхпроводников. Наука, М. (1982).
- [6] R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, A.V. Chernyaev, A.V. Fokin, S.G. Romanov. 9th Int. Symposium „Nanostructures: Physics and Technology“. St. Petersburg, Russia. (2001). P. 429–431.
- [7] R. Lortz et al, Physical Rev. B **75**, 094503 (2007).
- [8] R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.S. Kononchuk, A.V. Chernyaev, S.G. Romanov, A.V. Fokin. 24 Int. Conf. Low Temp. Physics. Abstracts (2005). P. 235. Orlando, Florida, USA.

*Редактор К.В. Емцев*