

02,05,12

Сверхпроводящие свойства In, наноструктурированного в порах тонких пленок из микросфер SiO₂

© 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 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 SiO₂ 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

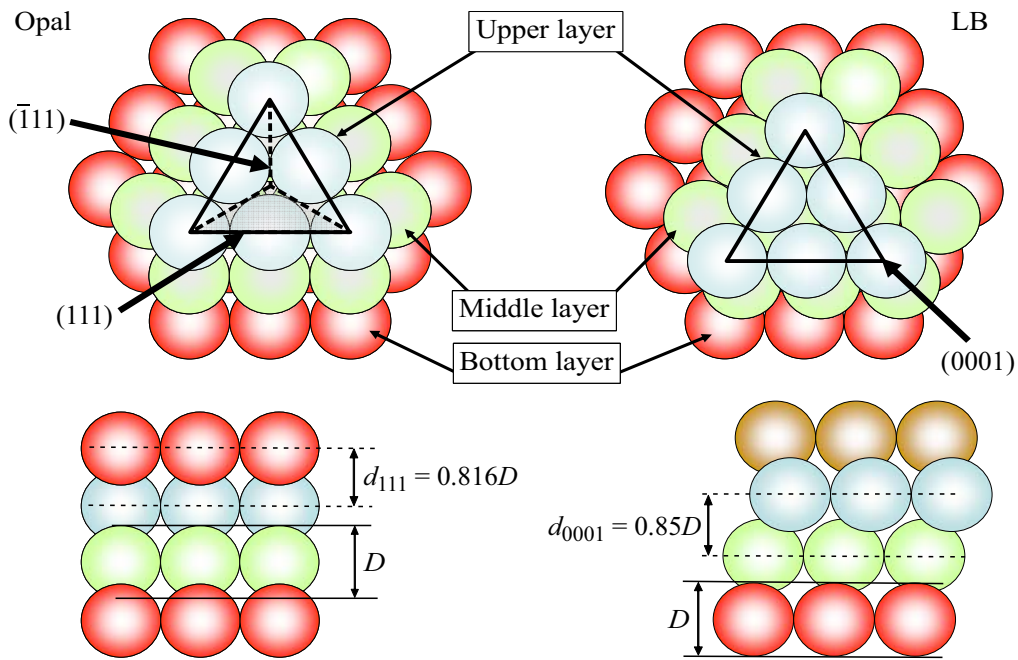


Рис. 1. Схематическое изображение структуры опала (слева) и матрицы, изготовленной методом Лэнгмюра–Блоджетт (правая часть).

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 нанокompозиты двух типов. На стеклянных подложках методом ЛБ были сформированы слои шаров SiO_2 из 5 слоев (ЛБ5, диаметр шаров $D = 250$ nm) и 27 слоев (ЛБ27, диаметр шаров $D = 200$ nm). Для получения СП нанокompозита 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 нанокompозитов, 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 нанокompозитов. Температурные и магнитопольные зависимости магнитного момента нанокompозитов $M(T, H)$ 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 нанокompозита 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

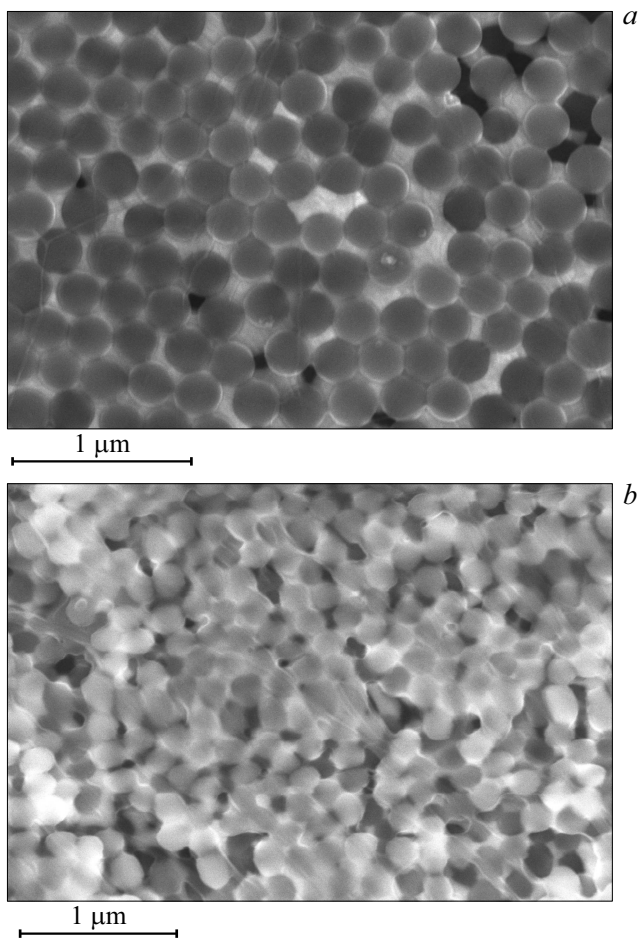


Рис. 2. SEM-фотографии пленок Ленгмюра–Блоджетт, заполненных индием. Вверху — пленка из 5 слоев, диаметр шаров $D = 250$ nm; внизу — пленка из 27 слоев, $D = 200$ nm. Заполнение In представляет светлый контраст.

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-

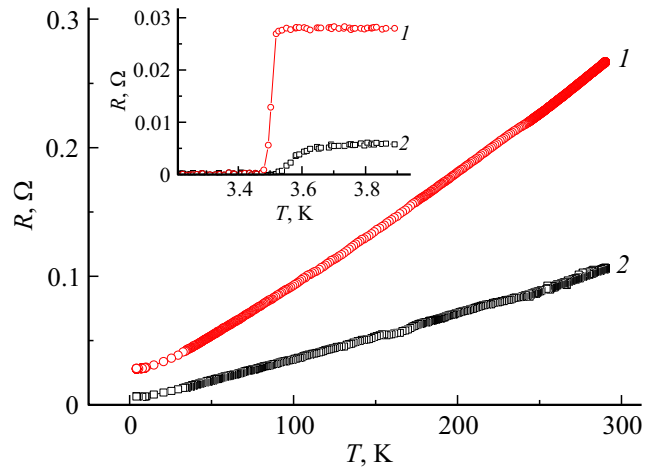


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления пленок ЛБ5 (1) и ЛБ27 (2) (5 и 27 слоев соответственно); на вставке — те же зависимости в области сверхпроводящего перехода.

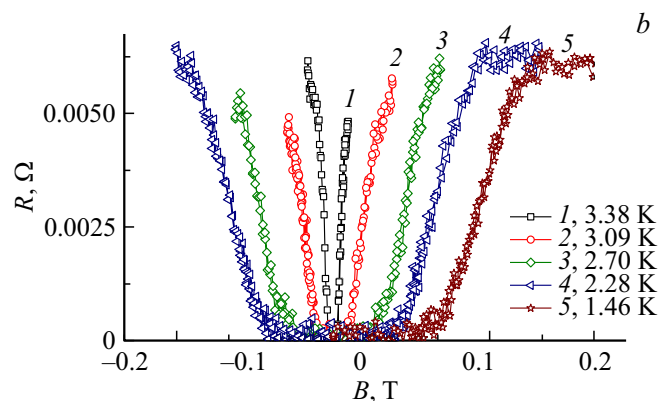
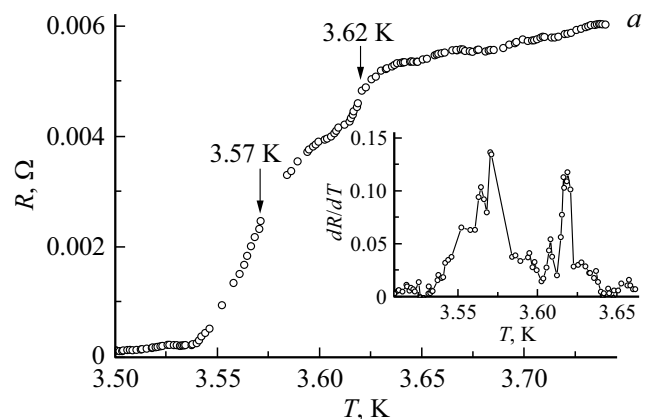


Рис. 4. *a* — температурная зависимость сопротивления пленки ЛБ27 в области сверхпроводящего перехода; на вставке — ее первая производная по температуре; *b* — зависимость сопротивления пленки ЛБ27 от магнитного поля при различных температурах $T < T_c$. $T = 3.38$ K (1), 3.09 K (2), 2.70 K (3), 2.28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

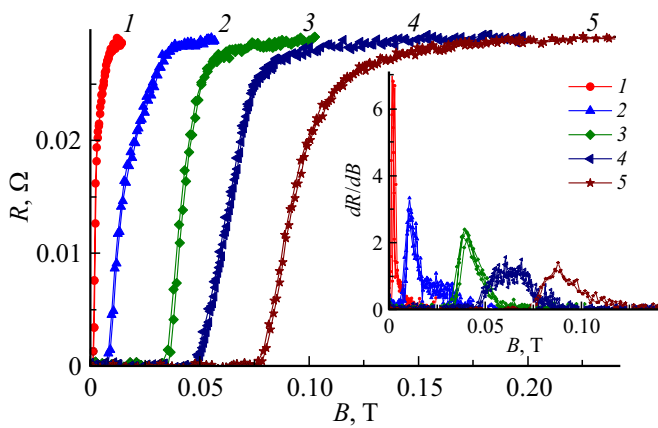


Рис. 5. Зависимость сопротивления пленки LB5 от магнитного поля при различных температурах $T < T_c$. $T = 3.38$ К (1), 3.09 К (2), 2.7 К (3), 2.28 К (4), 1.46 К (5). На вставке: производная сопротивления пленки LB5 в зависимости от магнитного поля при тех же температурах.

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 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

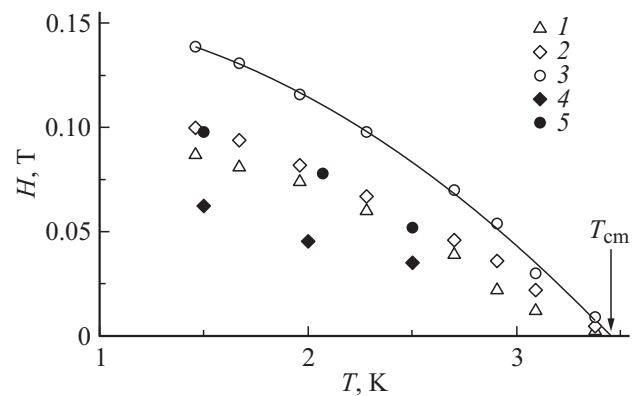


Рис. 6. Зависимость критических магнитных полей в пленке ЛБ5 от температуры $H_c(T)$ для 1 и 2 пиков (незаполненные ромбы (1) и треугольники (2) соответственно) в производной dR/dB при различных температурах $T < T_c$. Для ЛБ27 приведены значения $H_c(T)$ (незаполненные кружки (3)), определенные по уровню $R(H) = 0.5R_N$, 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.

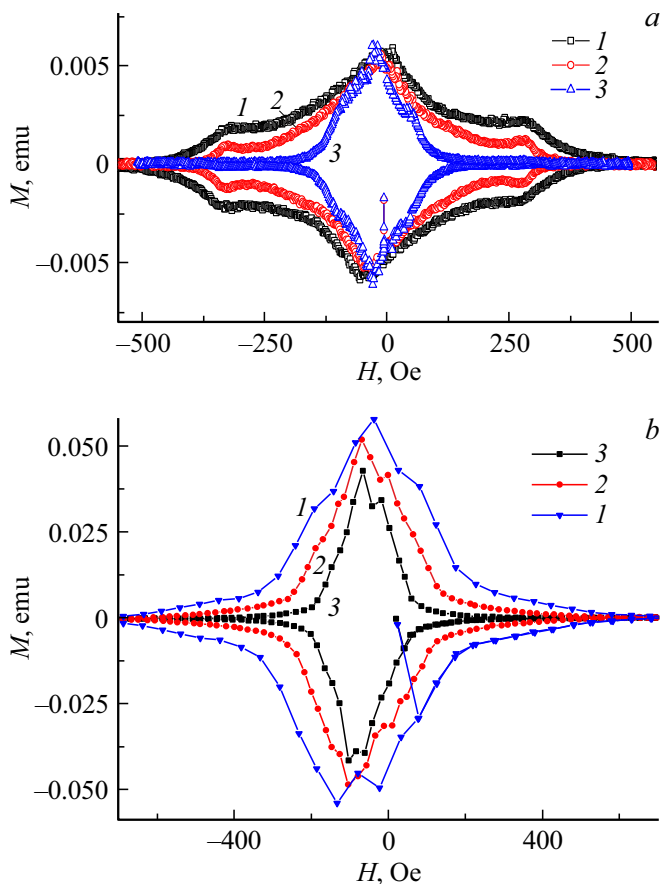


Рис. 7. *a* — зависимость магнитного момента от магнитного поля для образца ЛБ5 при $T = 1.5$ К (1), 2,07 К (2) и 2,5 К (3); *b* — зависимость магнитного момента от поля для образца ЛБ27 при $T = 1.5$ К (1), 2,07 К (2) и 2,5 К (3).

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 наноконпозитов 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 наноконпозитах 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 наноконпозитов, 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 наноконпозита. 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 наноконпозите 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