

ОСОБЕННОСТИ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ УПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ IN-ОПАЛ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Парфеньев Р.В., Шамшур Д.В., Конончук М.С., Черняев А.В.,

Фокин А.В., Романов С.Г., Богомолов В.Н., Курдюков Д.А., Сорокин Л.М.

ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, С.Петербург, Политехническая 26, 194021, Россия

Тел:(812) 5159229, Fax:(812) 5156747, e-mail: a.chernyaev@mail.ioffe.ru

Изучение электрофизических (включая сверхпроводящие (СП)) свойств ансамблей низкоразмерных проводников представляет большой интерес вследствие возможности наблюдения в них размерных эффектов, коллективных эффектов, а также неоднородной сверхпроводимости, когда размеры наногранул сопоставимы с длиной когерентности ξ .

В настоящей работе использовался метод стабилизации ансамблей СП наногранул в полостях опала - кристаллической пористой диэлектрической матрицы, - позволяющий получить композиционный материал с размерами проводящих гранул порядка десятков нм. Этот метод обеспечивает хорошее приближение к однородному распределению тока в нанокompозите [1] и позволяет добиться периодической модуляции его свойств.

В качестве исходных матриц были использованы синтетические опалы, представляющие собой плотную гранецентрированную кубическую (ГЦК) упаковку шаров аморфного SiO_2 [2] диаметра D с полостями между касающимися шарами: октаэдрическими (О-полости) с характерным размером $d_0 = 0.41D$ и тетраэдрическими (Т-полости) с $d_T = 0.23D$. Каналы, соединяющие полости между собой, имеют наименьший размер $d_b = 0.15D$. Полости в опале, в свою очередь, образуют регулярную решетку.

Использованные в настоящей работе опалы имели полидоменную структуру. Характерный размер доменов с высокой степенью упорядоченности шаров $\text{SiO}_2 \sim 100 \text{ нм}$. Диаметр силикатных шаров составлял $D \approx 230 \text{ нм}$. В опале на долю воздушных пор, доступных для заполнения другими веществами, приходится до 26% полного объема. Для приготовления нанокompозитов использовалось два различных метода заполнения: метод А и метод В.

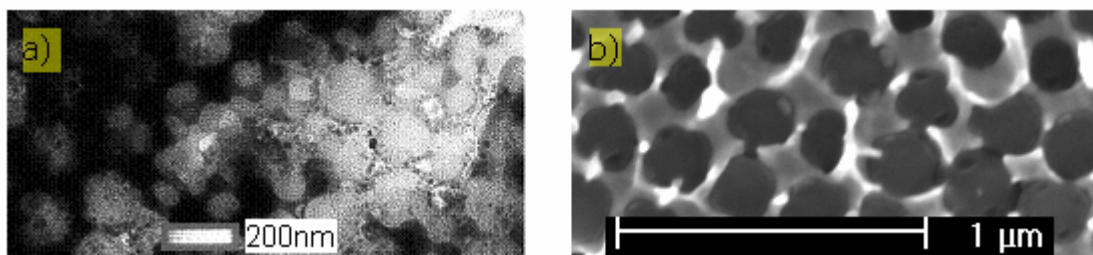


Рис.1. Электронномикроскопические изображения образцов нанокompозитов In-опал, приготовленных: а) - методом А (темные области – In, светлые – SiO_2) и б) - методом В (темные области – SiO_2 , светлые – In). Масштаб изображений указан на рисунке.

Метод А. In синтезировался непосредственно в порах опала. На начальной стадии поры опала заполнялись раствором соли индия, которая затем подвергалась термическому разложению до оксида In_2O_3 . Отжиг нанокompозита In_2O_3 -опал проводился при $T=700^\circ\text{C}$, варьировалось время отжига (до 2 час.) для различных образцов. Для восстановления In из оксида опалы отжигались в атмосфере водорода при температуре около 550°C и $P=1$ бар в

течение 20 ч. Измерения массы введенного In показали, что степень заполнения пор опала веществом k_{fill} составляет от 30% до 55%. Объемная доля полостей $k_{por}=0.26$ для всех образцов, приготовленных данным методом. На рис.1а хорошо заметно, что часть внутренних областей опала заполнена металлом (темные области) с размерами, близкими к размерам полостей опала. Эти области образуют пути протекания тока. В других областях видны отдельные кристаллиты индия различных размеров $d < d_b$.

Метод В. Расплавленный металл ($T=180^{\circ}C$) вводился под давлением $P=10$ бар в полости опала [3]. В этом случае металл заполняет все свободное пространство полостей образца, т.е. $k_{fill}=1$ [4], образуя гранулы в форме О- или Т-полостей в полостях и перетяжки между ними. На рис.1б видно, что In образует непрерывную 3М сетку (светлые области) в пространстве между силикатными шарами. Этот метод обеспечивает регулярную структуру пространственной сетки вещества внутри полостей опала, а также небольшой разброс размеров среди гранул одного типа и межгранульных мостиков с точностью до $\delta D/D \leq 0.05$. В образцах In-опал В k_{por} варьировался от 0.26 до 0.08 методом предварительного

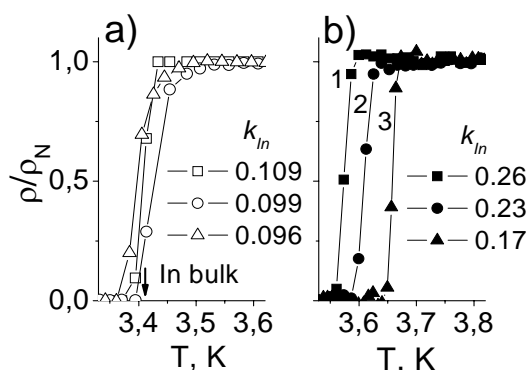


Рис.2. СП переход в In-опал А (а) и In-опал В (б). Размер перетяжки d_b : N1 – 36nm, N2 – 30nm, N3 – 21nm. Цифры – номера образцов.

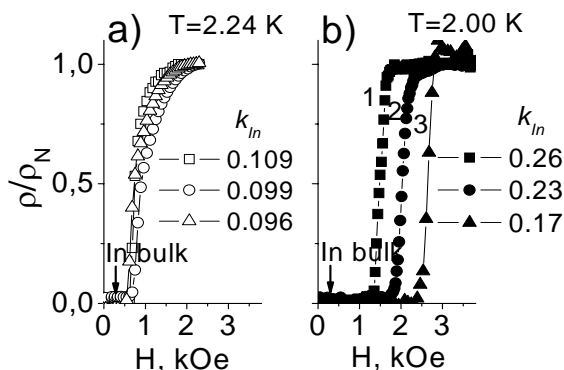


Рис.3. СП переход $\rho/\rho_N(H)$ в нанокompозитах In-опал А (а) и In-опал В (б)

помонослойного осаждения TiO_2 на внутреннюю поверхность полостей опала [5].

На эксперименте измерялось сопротивление образцов R в зависимости от T и H четырехзондовым методом. Цель настоящей работы – дать краткую сравнительную характеристику сверхпроводящих свойств (в частности, зависимостей критической температуры СП перехода T_c и критического магнитного поля H_c от объемной доли индия в образце $k_{In} = k_{por} \cdot k_{fill}$) нанокompозитов In-опал, приготовленных описанными выше методами.

Все нанокompозиты In-опал переходили в СП состояние с параметрами перехода, зависящими от k_{In} . Наблюдаемые критические температуры СП перехода на уровне $0.5\rho_N$ близки (рис. 2а) к T_c объемного материала ($T_c^{bulk} = 3.41K$) или превышают ее (рис. 2б). Критические магнитные поля (рис. 3а,б) всех образцов в 3 - 10 раз превышают соответствующие значения для объемного In ($H_c^{bulk}(0) = 280 Oe$). По-видимому, это является следствием проникновения магнитного поля в наногранулы, размеры которых сравнимы с глубиной проникновения магнитного поля в объемном In ($\lambda^{bulk}(0) = 64nm$). Оценки,

сделанные для наноконпозитов In-опал А [6] и In-опал В [7], показали, что размеры наночастиц близки к расчетным размерам полостей в опале d_0 , d_T , d_b . Для образцов In-опал В наблюдаются более высокие значения критических температур, а СП переход по магнитному полю более резкий (см. рис.2а,б). Кроме того, для этих образцов четко прослеживается размерный эффект - монотонная зависимость параметров СП перехода от объемной доли индия в образце (рис. 2б, 3б), т.е. монотонная зависимость от размеров наногранул In (для образцов, приготовленных методом В, любому значению $k_{In} \leq 0.26$ можно сопоставить определенные размеры наногранул d_0 , d_T , d_b). Эффективное удельное сопротивление образцов, приготовленных методом В, составляло $\rho = (50 \div 100) \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Величины ρ образцов, приготовленных методом А, на 1 ÷ 3 порядка больше. По-видимому, электрические свойства и параметры СП перехода образцов, приготовленных методом А, существенно зависят от технологических факторов, в частности, от процесса отжига композита опал+In₂O₃ (могут оставаться следы фазы In₂O₃ и, как правило, чем меньше время отжига, тем больше k_{In}). Причиной этого, по-видимому, является то, что In может распределяться в пустотах опала случайным образом. Наблюдение четкого размерного эффекта в образцах наноконпозитов In-опал В возможно потому, что такие образцы, в отличие от наноконпозитов In-опал А, обладают более определенной структурой гранул. При значительном уменьшении (минимальный размер перетяжки около 10 нм) размеров наночастиц In путем осаждения заданного количества монослоев диоксида титана в них также возможно наблюдение широкого ступенчатого СП перехода по температуре и магнитному полю. Согласно работе [7], характерный вид зависимостей R(T), R(H) в области СП перехода резко изменяется по мере уменьшения размеров гранул индия при некотором $k_{In} \sim 0.13$, когда длина когерентности становится соизмеримой с размерами гранул In в опале.

В некоторых образцах In-опал А наблюдаются ступенчатые ВАХ. В некоторой локальной области величина тока может достигнуть критического значения. Возникающее при этом резистивное неравновесное состояние описывается моделью центров проскальзывания фазы (ЦПФ) [6]. В целом, образцы, приготовленные методом В, обладают более определенной структурой гранул, и, вследствие этого, имеют более предсказуемые свойства. Например, выбирая опалы с заданными размерами силикатных шаров и осаждавая определенное количество монослоев TiO₂, можно управлять параметрами СП перехода [7]. Кроме того, метод В позволяет получать наноконпозиты In-опал со стабильными СП свойствами (не подверженные деградации в течение нескольких лет). Образцы, приготовленные данным методом, имеют высокие (>100mA) критические токи при T=1.4K. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 05-02-16975а, Президиума РАН и грантом НШ – 2200.2003.2.

1. В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, А.И. Задорожний, Е.В. Колла, Ю.А. Кумзеров. *Письма в ЖЭТФ*, **36**,365 (1982).
2. В.Н. Богомолов, Л.К. Казанцева, Е.В. Колла, Ю.А. Кумзеров, *ФТТ*, **29**, 622 (1987).
3. V.V. Tretyakov, S.G. Romanov, A.V. Fokin, V.I. Alperovich. *Mikrochimica Acta*, **S15**, 211 (1998).
4. 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).
5. С.Г. Романов, А.В. Фокин, К.Х. Бабамуратов. *Письма в ЖЭТФ*, **58**, 883 (1993).
6. В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, А.В. Черняев, Р.В. Парфеньев, Д.В. Шамшур, VI Межгос. Семинар “Термоэлектрики и их применение”, СПб, октябрь 1998, с.102.
7. Д.В. Шамшур, А.В. Черняев, А.В. Фокин, С.Г. Романов. *ФТТ*, **47**, в.11, (2005) – в печати

