

Влияние ограниченной геометрии на сверхпроводящие свойства легкоплавких металлов

(Обзор)

Ю.А. Кумзеров¹, А.А. Набережнов^{1,2}

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
ул. Политехническая, 26, г. С.-Петербург, 194021, Россия
E-mail: Yu.kumzerov@mail.ioffe.ru

²С.-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого
ул. Политехническая, 29, г. С.-Петербург, 195251, Россия
E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Статья поступила в редакцию 10 мая 2016 г., опубликована онлайн 26 сентября 2016 г.

Представлен обзор ряда результатов, полученных при исследовании влияния условий искусственно ограниченной геометрии (размерного эффекта) на сверхпроводящие свойства наночастиц легкоплавких металлов (Hg, Pb, Sn, In). Условия ограниченной геометрии создавали с помощью внедрения расплавов металлов под высоким давлением в нанопористые матрицы двух типов: каналные структуры на основе хризотилового асбеста и пористые щелочно-боросиликатные стекла. Первые представляют собой систему параллельных нанотрубок с диаметрами наноканалов от 2 до 20 нм и аспектным соотношением канала к его длине до 10^7 , а вторые — случайную дендритную трехмерную систему взаимопересекающихся каналов с технологически регулируемым средним диаметром от 3 до 30 нм. Представлены температурные зависимости сопротивления и теплоемкости в области сверхпроводящего перехода, зависимости критической температуры от среднего диаметра пор, а также определены величины критических магнитных полей.

Представлено огляд ряду результатів, які отримано при дослідженні впливу умов штучно обмеженої геометрії (розмірного ефекту) на надпровідні властивості наночасток легкоплавких металів (Hg, Pb, Sn, In). Умови обмеженої геометрії створювали за допомогою впровадження розплавів металів під високим тиском в нанопористі матриці двох типів: каналні структури на основі хризотилового асбестів та пористі лужно-боросилікатні стекла. Перші є системою паралельних нанотрубок з діаметрами наноканалів від 2 до 20 нм та аспектним співвідношенням каналу до його довжини до 10^7 , а другі — випадкову дендритну тривимірну систему взаємоперехресуваних каналів з технологічно регульованим середнім діаметром від 3 до 30 нм. Представлено температурні залежності опору та теплоємності в області надпровідного переходу, залежності критичної температури від середнього діаметру пор, а також визначено величини критичних магнітних полів.

PACS: **74.25.-q** Свойства сверхпроводников;
74.70.-b Сверхпроводящие материалы отличные от купратов;
78.67.Rb Нанопористые материалы.

Ключевые слова: сверхпроводимость, ограниченная геометрия, легкоплавкие металлы, наноконпозиты.

Содержание

1. Введение	1312
2. Сверхпроводящие нанонити легкоплавких металлов	1312
2.1. Температурные зависимости сопротивления металлических нанопроволок.....	1314
2.2. Особенности низкотемпературной теплоемкости ртутных нанопроволок	1317
2.3. Критические поля в системах ртутных нанопроволок.....	1319
3. Сверхпроводимость металлов в 3D дендритных системах взаимосвязанных нанопор (наноканалов).....	1319
3.1. Свинец в пористом стекле PG7	1320
3.1.1. Низкотемпературная теплоемкость наночастиц свинца в PG7	1320
3.1.2. Резистивные свойства наночастиц свинца в PG7 при низких температурах	1321

3.2. Олово в пористом стекле PG7	1322
3.2.1. Резистивные и магнитные свойства дендритных наноструктур, содержащих наночастицы олова	1322
3.2.2. Особенности низкотемпературной теплоемкости дендритных наноструктур, содержащих наночастицы олова	1324
Заключение	1326
Литература	1326

1. Введение

Свойства сверхпроводников, характерные размеры которых находятся в нанометровом диапазоне, существенно отличаются от свойств обычных массивных сверхпроводящих материалов. Вопрос о влиянии ограниченной геометрии (или размерного эффекта) на сверхпроводящие свойства имеет важное значение не только с точки зрения фундаментальной науки, но и для практического применения. Новые эффекты следует ожидать в случае, когда размеры наночастиц становятся меньше характерных для металлов корреляционных длин, которыми в случае сверхпроводящих металлов являются, прежде всего, длина когерентности и глубина проникновения магнитного поля. Получению и исследованию сверхпроводящих свойств малых металлических частиц, размеры которых удовлетворяют таким требованиям, даже довольно давно было посвящено большое количество работ (см. обзоры [1–3]). Уже тогда (см. [1,3,4]) отмечалась возможность и определенные преимущества получения наночастиц, в том числе сверхпроводящих, в нанопустотах пористых сред. В дальнейшем этот метод получения наноструктур был существенно развит (см. [5]) и с его помощью были получены самые разнообразные наноконпозиционные материалы, которые продемонстрировали ряд новых размерных эффектов как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях (см., например, [6–12]).

Исследование сверхпроводящих характеристик металлических нанопроволок, которое в теоретическом плане свелось к изучению «одномерной» сверхпроводимости, а в экспериментальном направлении привело к поискам методов получения и измерению свойств различного рода сверхпроводящих нанопроволок, также имеет довольно долгую историю, начинающуюся около 70-х годов прошлого века. Хороший обзор теоретических и экспериментальных результатов, полученных в этом направлении, представлен в [13], где продемонстрировано существенное влияние флуктуаций, в том числе квантовых, на свойства нанопроволок из металлических сверхпроводников. К сожалению, в этом обзоре не представлены возможности, которые для «одномерной» сверхпроводимости открывают нанопористые объекты. Среди нанопористых матриц есть и такая, которая позволяет получать системы длинных параллельных изолированных нанопроволок с диаметрами в нанометровом диапазоне, что особенно интересно для изучения «одномерной» сверхпроводимости. Это природный диэлектри-

ческий минерал хризотилловый асбест, в наноканалы которого мы еще в 1971 г. ввели ртуть [14] и таким образом получили интересную систему сверхпроводящих нанопроволок. В дальнейшем были получены нанопроволоки и из других материалов, исследован целый ряд их физических характеристик, которые продемонстрировали определенную уникальность такого объекта.

Все результаты, полученные в этом направлении, никогда не публиковались вместе, хотя, как нам кажется, они могут представлять свою особенную ветвь в изучении «одномерной» сверхпроводимости. Поэтому в дальнейшем будет дан довольно подробный обзор, включающий неопубликованную ранее технику приготовления образцов и полученные в этом направлении результаты, касающиеся сверхпроводящих свойств таких металлсодержащих наноконпозиционных материалов на основе хризотилловых асбестов.

Вторая часть обзора посвящена системам взаимопересекающихся металлических нанопроволок, которые получены в нанопустотах пористого стекла. В этом случае из имеющегося набора экспериментальных результатов выбраны те, что относятся к сверхпроводящим свойствам (определенным, прежде всего, по измерениям сопротивления в сильных магнитных полях и по измерениям температурной зависимости теплоемкости) наноконпозитивов, полученных на основе пористых стекол с внедренными в поры свинцом и оловом.

2. Сверхпроводящие нанонити легкоплавких металлов

Хризотилловый асбест достаточно широко распространен в природе (его химическая формула $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) и используется в промышленности. Для нас важно то, что он состоит из плотноупакованных наборов пустых параллельных нанотрубок с внешними диаметрами в несколько сотен ангстрем и внутренними диаметрами, которые могут меняться от $\approx 20 \text{ \AA}$ до $150\text{--}200 \text{ \AA}$. Если эти нанотрубки заполнить каким-либо веществом, то мы получим систему параллельных изолированных нанопроволок, которая схематически выглядит так, как это показано на рис. 1(а). Образцы хризотилового асбеста имеют вполне макроскопические размеры, что видно на рис. 1(б), где длина нановолокон превосходит 1 см, а их количество в представленных образцах составляет для каждого около 10^{10} . Пористая структура асбеста описана в [15], снимки поперечных срезов асбеста, полученные методом электронной микроскопии

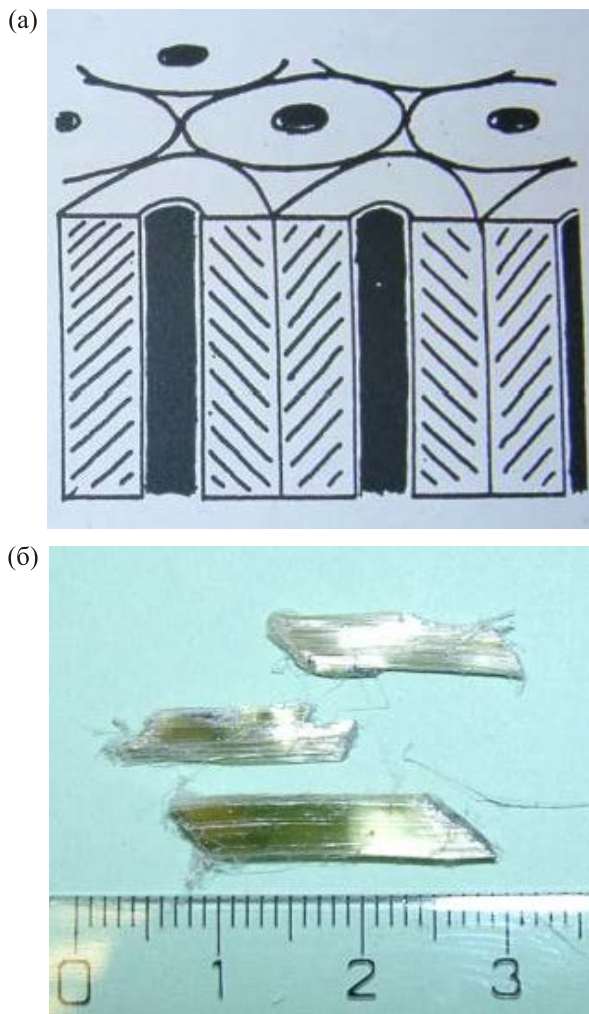


Рис. 1. Схематическое изображение нанопроволок в системе каналов хризотилового асбеста (а), образцы исходного хризотилового асбеста, которые использовались для получения нанопроволок из различных металлов (б).

и демонстрирующие наличие пустых наноканалов, впервые были получены в [16], а для использованных у нас образцов опубликованы в [17]. Снимки с просвечивающего электронного микроскопа вдоль волокон показаны на рис. 2. Для получения таких снимков приходилось дробить образцы практически до отдельных нановолокон. На рис. 2(а) видны длинные пустые наноканалы, а на рис. 2(б) и (в) наноканалы, в которых находятся нанопроволоки ртути и олова. Разрывы нанопроволок на рис. 2(б) и (в) образуются из-за их нагрева в микроскопе пучком электронов при отсутствии внешнего давления, стабилизирующего нанопроволоки (см. далее).

Пустые наноканалы асбеста заполнялись металлами из расплава под высоким давлением. Дело в том, что расплавленные металлы не смачивают внутреннюю поверхность каналов, и, таким образом, могут быть введены туда только под давлением, величина которо-

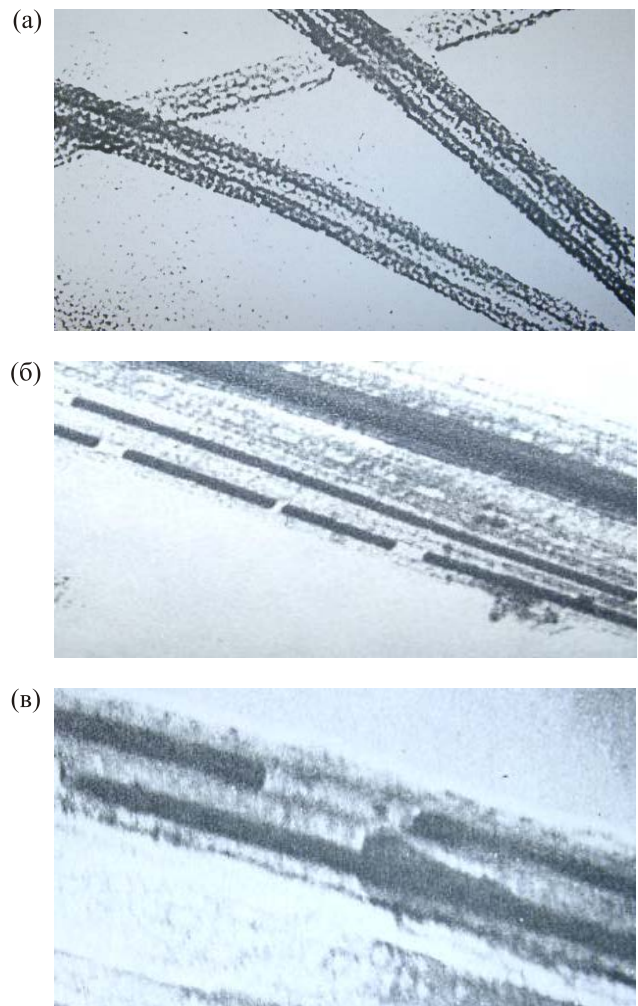


Рис. 2. Снимки, полученные в электронном микроскопе. Пустые наноканалы асбеста с диаметром 50 Å (а), нанопроволоки ртути в каналах асбеста с диаметром 60 Å (б), нанопроволоки олова в каналах асбеста с диаметром 30 Å (в).

го пропорциональна поверхностному натяжению жидкого металла (для ртути это 465 эрг/см^2) и обратно пропорциональна диаметру канала. Для каналов с диаметрами в нанометровом диапазоне такие давления становятся достаточно большими, так для введения ртути в наноканалы с диаметром 30 Å требуется внешнее давление в 6 кбар. Поэтому процедура приготовления образцов потребовала применения специальной техники высокого давления, причем это давление требовалось сохранять в процессе измерений для предотвращения разрывов нанопроволок, например таких, которые показаны на рис. 2(б) и (в). На рис. 3 сверху показан исходный пучок волокон асбеста с диаметром в несколько десятых долей мм (при этом в пучке содержится 10^6 – 10^7 нановолокон). Такой пучок вклеивается в отверстие, просверленное в эбонитовой шайбе (в центре), на нее с двух сторон надеваются эластичные



Рис. 3. Последовательность сборки (см. текст) и устройство камеры высокого давления для заполнения наноканалов асбеста жидким металлом и проведения измерений.

трубки, которые заполняются затем жидким металлом (в простейшем случае ртутью) и затыкаются металлическими шайбами. Эти шайбы припаиваются к электрическим вводам в автономную камеру высокого давления (нижняя часть рис. 3), в которую вся эта конструкция помещается. Сама камера сделана из бериллиевой бронзы и позволяет закачивать в нее жидкость, передающую внешнее давление, а также с помощью внутреннего клапана не давать этой жидкости вытекать назад, т.е. «запирать» это давление. Через эластичные трубки образца внешнее давление передается на жидкий металл, который в какой-то момент (при достижении необходимого давления) проникает в пустые наноканалы асбеста и создает в образце конечную проводимость, которая легко может быть измерена. Электрическая проводимость появляется при заполнении каналов с самыми большими диаметрами и продолжает расти по мере заполнения все более узких каналов до тех пор, пока не будут заполнены все каналы. Пример зависимости проводимости от давления в случае заполнения асбеста ртутью показан на рис. 4. По такой зависимости легко может быть установлено распределение числа наноканалов (а следовательно, и числа нанопроволок) по диаметрам. На рис. 4 такое распределение показано красным цветом, а соответствующие диаметры отмечены на верхней шкале. На этом рисунке видно, что для данного образца такое распределение является достаточно узким, т.е. мы получили макроскопическую систему из приблизительно 10^6 параллельных изолированных нанопроволок с практически одинаковыми диаметрами. Такая система очень удобна для электрических измерений, поскольку ее сопротивление при комнатной температуре обычно имеет величину всего в несколько сотен Ом. Если бы мы измеряли сопротивление одной отдельной нанопроволоки, то оно превосходило бы 10^8 Ом. При этом параллельные нанопроволоки изолированы и не взаимодействуют друг с другом (расстояние между ними в несколько сотен ангстрем ведет к отсутствию туннельного взаимодействия), т.е. мы реально исследуем свойства

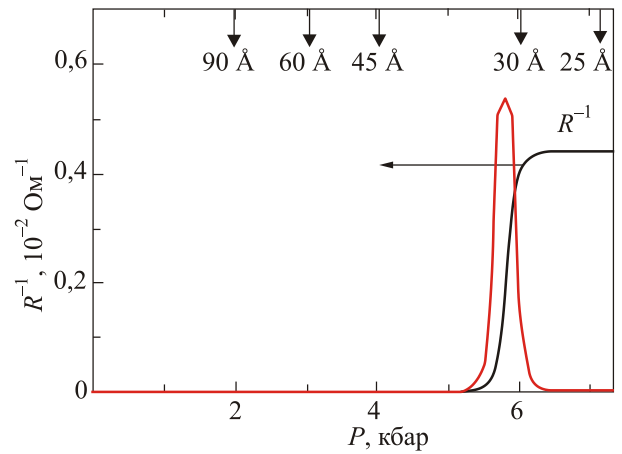


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Зависимость проводимости образца асбеста R^{-1} от внешнего давления P при заполнении его жидкой ртутью и определенное из этой зависимости распределение наноканалов по диаметрам.

отдельной нанопроволоки. Конечно, и это встречается значительно чаще, могут получаться образцы с довольно широким распределением нанопроволок по диаметрам (это, в частности, зависит от месторождения природного асбеста). Они тоже представляют определенный интерес, но для изучения различного рода размерных зависимостей такие образцы не годятся. Нами обычно выбирались те образцы, в которых разброс диаметров не превышал 10%.

2.1. Температурные зависимости сопротивления металлических нанопроволок

Температурная зависимость сопротивления различных нанопроволок ртути в широком температурном диапазоне (от комнатной до гелиевой) представлена на рис. 5. На этих кривых можно выделить несколько участков, которые отражают различные физические свойства нанопроволок и требуют самостоятельного исследования. Прежде всего это область сверхпроводящего перехода, которая находится в районе гелиевых температур, и будет обсуждаться далее. При температурах, несколько ниже комнатной, существует широкая температурная область, связанная с плавлением нанопроволок ртути, т.е. с фазовым переходом первого рода, где видна эволюция этого перехода при уменьшении диаметра нанопроволок и приближении к одномерной ситуации. Этот фазовый переход был исследован нами в [18]. Также было обнаружено, что для самых тонких нанопроволок перед сверхпроводящим переходом существует область с неметаллической температурной зависимостью сопротивления (кривая для нанопроволок с диаметром 25 Å на рис. 5). Такое поведение впервые было обнаружено в [19], затем было связано с эффектами слабой локализации и исследовано в [20]. Кроме того, в области сверхпроводящего перехода были обнаружены особенности, которые могут быть вызваны проявлением пайерлсовского перехода в нанопроволоках

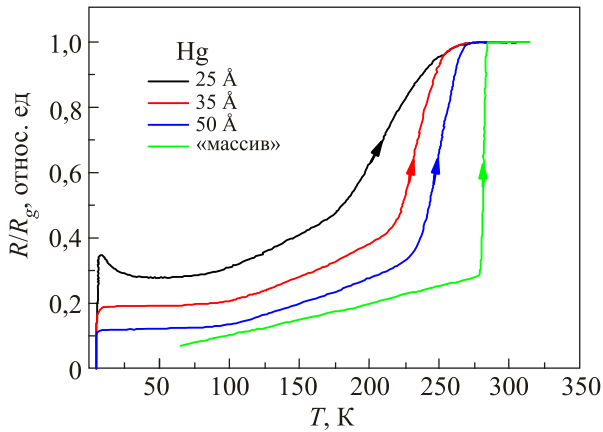


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Зависимость относительного сопротивления (нормированного на величину сопротивления в жидком состоянии) нанопроволок ртути с разными диаметрами (25, 35 и 50 Å) от температуры при нагреве образцов. В качестве «массива» измерялось сопротивление ртути в стеклянном капилляре с диаметром 10 мкм.

[21]. Следует отметить, что в нашем случае у металлических нанопроволок дискретное число зон одномерного движения электронов вдоль нанопроволоки (каждая из которых соответствует разным квантовым уровням поперечного движения) еще достаточно велико. Оно приблизительно равно числу атомов, заполняющих поперечное сечение нанопроволоки, и у самых тонких из наших систем составляет около 30. Таким образом, в квантовом смысле это еще не полностью одномерная система. Она становится таковой, когда в наноканал вводится полупроводниковый материал. В этом случае размерное квантование поперечного движения остается приблизительно таким же, как и в металле (с точностью до разности в эффективных массах), но из-за того, что это не металл, заполненной будет только самая нижняя из зон поперечного движения, и система становится действительно одномерной. Эта ситуация была реализована нами при заполнении наноканалов асбеста полупроводником InSb так же, как и для металлов, выполненным из расплава под высоким давлением. Одномерность такого объекта проявилась в том, что в нем были обнаружены свойства, присущие чисто одномерной модели, так называемой, жидкости Латтинжера (см. [22,23]).

Теперь можно перейти к описанию сверхпроводящих свойств металлических нанопроволок в каналах асбеста. Мы исследовали нанопроволоки ртути, индия и олова с различными диаметрами [19,24,25]. Пример температурных зависимостей сопротивления в области сверхпроводящего перехода для ртутных нанопроволок с диаметрами 25, 35, 50 и 80 Å приведен на рис. 6, где масштаб температурной шкалы, в отличие от рис. 5, позволяет легко видеть изменение поведения сопротивления нанопроволок при уменьшении их диаметра. Прежде всего это увеличивающаяся при уменьшении

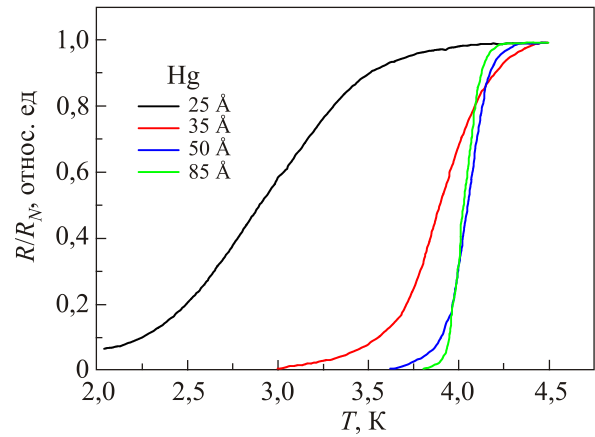


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Зависимость относительного сопротивления (нормированного на величину сопротивления в нормальном состоянии R_N) нанопроволок ртути с разными диаметрами от температуры в области сверхпроводящего перехода.

диаметра температурная область, в которой осуществляется сверхпроводящий переход, т.е. переход от нормального к нулевому сопротивлению. Такое «размытие» сверхпроводящего перехода связывается с влиянием флуктуаций, которые становятся существенными в низкоразмерных системах и, в частности, в одномерных системах (см. [13,26]). Наши нанопроволоки являются в этом смысле действительно одномерными объектами, поскольку в них сверхпроводящий параметр порядка зависит только от одной координаты (вдоль нанопроволоки) и не меняется в поперечном направлении. Это происходит из-за того, что диаметры нанопроволок меньше глубины проникновения магнитного поля и длины когерентности, т.е. тех характерных размеров, на которых в сверхпроводнике меняются его характеристики (так, для ртути при нулевой температуре глубина проникновения магнитного поля $\lambda(0)$ около 400 Å, а длина когерентности $\xi(0)$ около 2000 Å). Здесь можно отметить то, что в массивных сверхпроводниках область флуктуаций практически не наблюдаема и составляет в безразмерных величинах около $\Delta t \sim 10^{-14}$ (здесь $\Delta t = (\Delta T/T_c)$, где T_c — критическая температура, а ΔT — температурная область, в которой проявляются флуктуации). Такая малая величина области флуктуационного размытия происходит из-за того, что в обычных сверхпроводниках велика длина когерентности ξ , которая определяет масштабы пространственного изменения сверхпроводящего параметра порядка и, следовательно, характерные размеры флуктуирующих участков сверхпроводника. Таким образом, в массивном сверхпроводнике объемы независимо флуктуирующих участков приблизительно равны ξ^3 . Вероятность же флуктуаций в таких объемах (из-за большой величины ξ) очень мала, и они могут проявиться только в непосредственной близости от критической температуры, где близка к нулю раз-

ность энергий нормального и сверхпроводящего состояний. В случае же достаточно тонких нанопроволок (когда диаметр нанопроволоки d меньше ξ) характерный флуктуирующий участок будет иметь уже меньший объем ($\xi d^2 < \xi^3$) и, соответственно, большую вероятность флуктуировать даже вне непосредственной близости к критической температуре. Более точное выражение для Δt нанопроволок выглядит следующим образом:

$$\Delta t = [(\varepsilon_F/k_B T_c)(1/k_F^3 \xi(0)d^2)]^{2/3}, \quad (1)$$

где ε_F — энергия Ферми, k_B — постоянная Больцмана, k_F — волновое число Ферми, $\xi(0)=[\xi_0 \cdot l]^{1/2}$ — длина когерентности в сверхпроводнике с длиной свободного пробега l , ξ_0 — длина когерентности в чистом сверхпроводнике, d — диаметр нанопроволоки.

Отсюда же следует то, что влияние флуктуаций будет нарастать по мере уменьшения диаметра нанопроволок. Так, при диаметре в 100 Å величина Δt будет порядка 10^{-2} , что является уже вполне наблюдаемой величиной. Теоретическое рассмотрение влияния флуктуаций на фазовые переходы в одномерной системе для модели Гинзбурга–Ландау было проведено в [27]. Для температурных зависимостей некоторых параметров были получены даже точные, а не приближенные результаты. Но это рассмотрение не затрагивало кинетических явлений, хотя температурная зависимость сопротивления является одной из самых интересных характеристик сверхпроводника, и изучение влияния флуктуаций на эту величину представляет несомненный интерес. Теоретически зависимость сопротивления от температуры в области флуктуационно размытого сверхпроводящего перехода рассматривалась в двух температурных областях: при $T > T_c$ (т.е. со стороны высоких температур) и при $T < T_c$ (со стороны низких температур, т.е. из сверхпроводящего состояния). Со стороны $T > T_c$ такое рассмотрение впервые было проведено в [28], где была вычислена флуктуационная добавка к проводимости, в том числе и для одномерных систем, которая приводила при $T > T_c$ к уменьшению сопротивления по сравнению с его нормальным значением. Этот результат для проводимости нанопроволок выглядит следующим образом:

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

где $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, $\sigma(T)$ — проводимость при температуре T , σ_N — проводимость в нормальном состоянии.

Уменьшение сопротивления для области $T > T_c$ физически связано с флуктуационным образованием сверхпроводящих пар и их непосредственным дополнительным вкладом в электропроводность. В температурной области, где $T < T_c$ (т.е. в сверхпроводящем состоянии), вычислялись флуктуационные поправки, которые обеспечивали отличное от нуля сопротивление из-за флуктуационного разрыва куперовских пар

(см. [29,30]). В результате для температурной зависимости сопротивления тонкой металлической нити при $T < T_c$ получается следующее выражение (так, как оно записано в [26]):

$$R(T) \approx R_N \exp[\gamma - (-\varepsilon/\Delta t)^{3/2}], \quad (3)$$

где $R(T)$ — сопротивление при температуре T , R_N — сопротивление в нормальном состоянии, γ — некоторый коэффициент (величина которого обсуждалась разными исследователями). Можно отметить, что выражение (3) применимо лишь на начальном участке сверхпроводящего перехода, т.е. в области малых флуктуаций. Интересно также то, что со стороны низких температур температурная зависимость сопротивления имеет экспоненциальный характер, а со стороны высоких температур флуктуационные поправки описываются степенными функциями [28].

Результаты сравнения формы сверхпроводящего перехода по сопротивлению в нанопроволоках ртути с рассмотренными выше теоретическими зависимостями приведены на рис. 7 для нанопроволок с диаметром 140 Å. Отметим, что общая область размытия перехода у этих, далеко не самых тонких из полученных нанопроволок, уже достигает 1 К. На рисунке видно, что существуют значительные температурные области, в которых экспериментальные результаты хорошо описываются соответствующими теоретическими за-

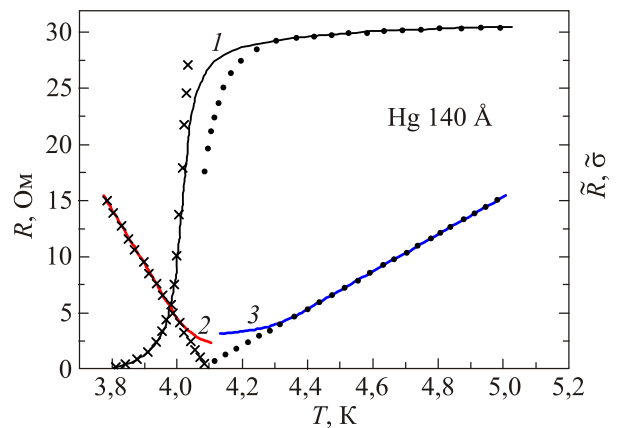


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Зависимость сопротивления нанопроволок ртути с диаметрами 140 Å в области сверхпроводящего перехода (кривая 1 от 3,8 К до 5,0 К). Кресты — температурная зависимость сопротивления при $T < T_c$, соответствующая выражению (3), черные точки — температурная зависимость сопротивления, определяемая дополнительной флуктуационной проводимостью при $T > T_c$, соответствующая выражению (2). Кривая 2 (правая ось) — экспериментально полученная температурная зависимость $\tilde{R} = |\ln(R(T)/R_N)|^{2/3}$, кресты — выражение (3) в тех же координатах. Кривая 3 (правая ось) — экспериментальная температурная зависимость $\tilde{\sigma} = [(\sigma(T) - \sigma_N)/\sigma_N]^{-2/3}$, точки — выражение (2) в тех же координатах.

висимостями. Во всех случаях было установлено, что соответствие с экспериментальными результатами получается при коэффициенте $\gamma \approx 0$, что соответствует выводам [30]. Соответствие экспериментальных результатов зависимостям (2) и (3) особенно хорошо прослеживается, если построить $R(T)$ в «спрямленных» относительно (2) и (3) координатах. Для этого со стороны $T < T_c$ в зависимости от температуры определялась величина $|\ln(R(T)/R_N)|^{2/3}$; она приведена на рис. 7 слева (сплошная красная кривая от 3,8 К до 4,1 К). Со стороны высоких температур, т.е. при $T > T_c$, также в зависимости от температуры представлена величина $[(\sigma(T) - \sigma_N)/\sigma_N]^{-2/3}$ (сплошная синяя кривая от 4,1 К до 5,0 К). Функции, соответствующие выражениям (2) и (3), в таких координатах должны быть прямыми линиями, пересекающими температурную ось в точке $T = T_c \sim 4,1$ К. Эти прямые представлены на рис. 7 (черные кресты от 3,8 К до 4,1 К — зависимость (3), черные точки от 4,1 К до 5,0 К — зависимость (2)). Как видно на рис. 7, в таком представлении соответствие экспериментальных результатов теоретическим зависимостям хорошо заметно. Более того, при обработке результатов очень удобно и просто определять параметры выражений (2) и (3), строя такого рода кривые. Действительно, по наклону прямых, проведенных через экспериментальные точки, определяется параметр Δt , а их пересечение с температурной осью дает параметр T_c . Здесь важно отметить, что эти параметры совпадают при их определении как со стороны высоких, так и со стороны низких температур, хотя теоретическое рассмотрение этих температурных областей проведено совершенно независимо, и входящие в них параметры (имеющие здесь одинаковые обозначения), вообще говоря, формально никак не связаны. Такое совпадение говорит о том, что выделение таких параметров физически обосновано, и они действительно отражают физические свойства столь тонких нанопроволок. Используя уравнение (1), для нанопроволок ртути с диаметром 140 Å (рис. 7) можно получить $\Delta t = 7 \cdot 10^{-3}$ и $T_c = 4,1$ К. Если взять для ртути следующие значения $k_F = 1,36 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ [31], $\varepsilon_F = 9,24 \text{ эВ}$ [31], $\xi_0 = 2000 \text{ Å}$, а для длины свободного пробега l величину, приблизительно равную диаметру нанопроволоки, то теоретически вычисленное значение Δt будет хорошо совпадать с экспериментально определенным из данных рис. 7. Параметр T_c , полученный из соответствия экспериментальной зависимости $R(T)$ и выражений (2) и (3), вполне естественно принять за критическую температуру сверхпроводящего перехода нанопроволоки. Понятно, что для размытого флуктуациями сверхпроводящего перехода само по себе определение критической температуры не является тривиальным. Важно отметить и то, что для вышеприведенных теоретических рассмотрений T_c — внешний параметр, поэтому он может быть определен только из эксперимента.

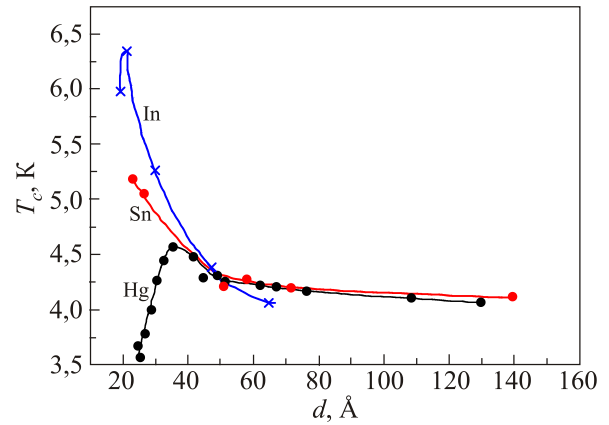


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода для нанопроволок ртути, олова и индия от их диаметра.

Возможность относительно плавно менять поперечные размеры нанопроволок позволила исследовать зависимость от диаметра определенной таким образом критической температуры для ртути, индия и олова (см. [25]). Наиболее полный набор данных представлен на рис. 8. Интересно, что для всех трех металлов при уменьшении диаметра наблюдается сначала рост критической температуры, а затем, что особенно выражено у ртутных нанопроволок, но, возможно, есть и у индиевых, происходит ее уменьшение. Вероятно, такое поведение отражает известное утверждение о том, что в одномерных системах фазовых переходов быть не должно, т.е. формально критическая температура у них равна нулю. Эти результаты, скорее всего, являются и на сегодняшний день единственными экспериментальными данными по влиянию поперечных размеров на критическую температуру для столь тонких нанопроволок.

2.2. Особенности низкотемпературной теплоемкости ртутных нанопроволок

В области размытого флуктуациями сверхпроводящего перехода удалось измерить температурную зависимость теплоемкости ртутных нанопроволок [32], что представлялось интересным, поскольку при сверхпроводящем переходе существуют особенности в теплоемкости, которые также могут быть подвержены влиянию флуктуаций. Естественно, что обычными калориметрическими методами измерить теплоемкость в нашем случае весьма сложно из-за малого суммарного объема исследуемых нанопроволок ($10^{-6} - 10^{-7} \text{ см}^3$) при значительно большем объеме окружающей их среды (асбест, камера высокого давления и пр.). Поэтому был применен один из неравновесных методов (см., например, [33]), который заключается в том, что по образцу распространяется тепловая волна, по затуханию которой можно определить тепловые характеристики материала. Для ее создания на пучок волокон асбеста до

заполнения каналов металлом наматывалась небольшая манганиновая печка с сопротивлением в несколько Ом. Дальнейшее приготовление образцов целиком следовало процедуре, описанной выше, так что образцы отличались лишь наличием дополнительно намотанной печки. На этот нагреватель подавалось переменное напряжение с частотой ω (реально использовались частоты в диапазоне 20–100 Гц). Переменный тепловой поток, определяемый этим напряжением (но уже с частотой 2ω , так как он пропорционален квадрату напряжения) доходил до металлических нитей и вызывал колебания их температуры, величина которых δT при определенных условиях обратно пропорциональна теплоемкости среды (т.е. матрицы и металлических нитей). Таким образом, при постоянной мощности нагревателя для определения температурной зависимости теплоемкости надо измерить температурную зависимость амплитуды этих колебаний. В качестве термометра, измеряющего эту амплитуду, использовалась зависимость $R(T)$ в области размытого флуктуациями сверхпроводящего перехода. Теперь при пропускании постоянного тока I через образец в нем за счет периодического изменения температуры нанопроволок с частотой 2ω появляется переменное напряжение с этой же частотой, величина которого при малых δT (чувствительность установки была такова, что позволяла определять колебания температуры нанопроволок около 10^{-4} К) может быть записана в виде

$$U_{\sim} = I(dR(T)/dT)\delta T, \quad (4)$$

где U_{\sim} , I легко измеряются, а производная от $R(T)$ по температуре может быть вычислена из исходной зависимости $R(T)$. Далее, из определенной отсюда температурной зависимости δT можно вычислить температурную зависимость теплоемкости (на самом деле в простейшем варианте определяется не теплоемкость, а температуропроводность, но, зачастую, это не столь важно для наших измерений). Можно отметить следующее. Во-первых, при таком методе измерений нельзя определить абсолютную величину теплоемкости, а только определить ее температурную зависимость. Во-вторых, эта температурная зависимость относится не только к нанопроволокам, а ко всей «композитной» системе матрица–металл, где суммарная масса нанопроволок составляет около 10^{-2} от массы матрицы и, казалось бы, их теплоемкость должна проявляться как совсем небольшая добавка к общему плавному фону, определяемому матрицей (у асбеста в этой области температур нет никаких особенностей теплоемкости). Однако это обстоятельство не является существенным ограничением, так как в области низких температур (около 4 К) удельная решеточная теплоемкость матрицы (она падает с понижением температуры пропорционально T^3 , как у обычного диэлектрика) значительно меньше удельной теплоемкости металла (которая пропорциональна T), что приводит к приблизитель-

ному равенству суммарных теплоемкостей нанопроволок и матрицы в этой температурной области. Таким образом, можно ожидать, что особенности в теплоемкости нанопроволок проявятся на фоне плавной температурной зависимости теплоемкости матрицы. Действительно, такие особенности были обнаружены. Для нанопроволок ртути с диаметрами 25 Å они представлены на рис. 9(а). В области сверхпроводящего перехода регулярно наблюдались три максимума теплоемкости (при этом, конечно, нужно предположить, что теплопроводность в этой области не имеет никаких особенностей), что заранее трудно было ожидать, поскольку в флуктуационной области можно думать о появлении одного более или менее размытого флуктуациями максимума в зависимости $C(T)$. Положение максимумов на температурной шкале зависит от диаметра нанопроволок и продемонстрировано на рис. 9(б). Природа такого поведения теплоемкости не ясна. Можно предположить, что подобное поведение вызвано существованием в нанопроволоках различных групп электронов, по-разному проявляющих себя при сверхпроводящем переходе. Прежде всего необходимо помнить о размерном квантовании, когда появляются зоны, в которых электроны отличаются по их движению поперек нанопроволоки.

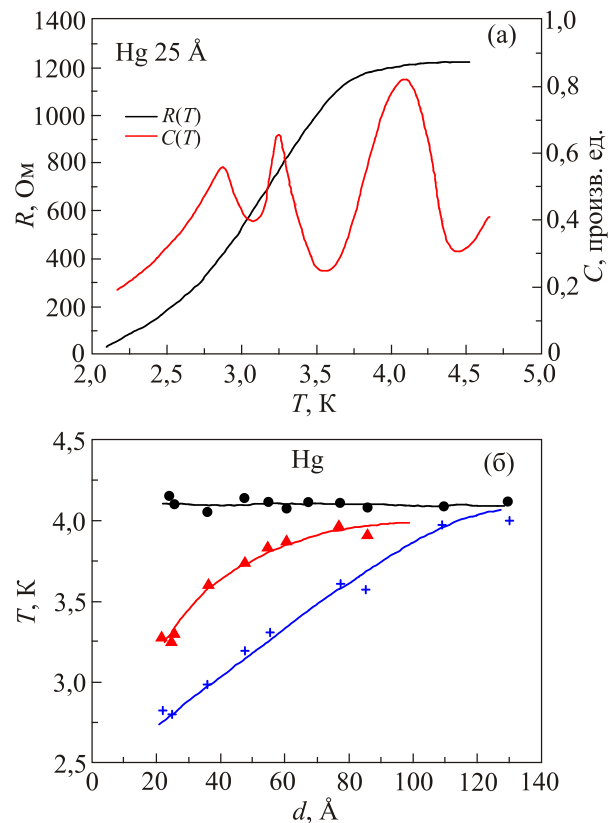


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость сопротивления R и теплоемкости C в области сверхпроводящего перехода нанопроволок ртути с диаметрами 25 Å (а), зависимость температур максимумов теплоемкости ртутных нанопроволок от диаметра (б).

Правда, даже в случае нанопроволок с минимальными в нашем случае диаметрами в 20 \AA , этих зон достаточно много (около 20), т.е. больше числа максимумов теплоемкости. Таким образом, представленный экспериментальный материал претендует лишь на указание большей сложности фазового перехода, чем можно было бы ожидать при обычном рассмотрении системы, приближающейся к одномерной, даже при учете флуктуаций.

2.3. Критические поля в системах ртутных нанопроволок

Последнее, что можно продемонстрировать в качестве особых качеств сверхпроводящих нанопроволок в каналах асбеста, это критические магнитные поля. Известно, что критические поля обычных низкотемпературных массивных сверхпроводников первого рода невелики и составляют всего несколько сотен эрстед при 0 K (для ртути $H_c(0)$ около 400 Э). Магнитное поле проникает в сверхпроводник на глубину в несколько сотен ангстрем (для ртути это около 400 \AA). Если сделать размеры сверхпроводника меньше этой величины, то критическое магнитное поле будет возрастать, что неоднократно наблюдалось экспериментально. Для нанопроволок ртути в каналах асбеста так и происходило. Так, для нанопроволок с диаметром около 60 \AA критическое магнитное поле, параллельное нанопроволокам, следовало обычной зависимости

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - (T/T_c)^2 \right], \quad (5)$$

а величина $H_c(0)$ составляла 67 кЭ . Для нанопроволок с диаметром 20 \AA критические магнитные поля, параллельные нанопроволокам, были измерены в [34] и продемонстрированы на рис. 10. Для этих образцов также выполнялось уравнение (5), а величина $H_c(0)$ в этом случае составила около 220 кЭ , т.е. почти в 500 раз больше, чем у массивной ртути. Более важным здесь является то, что эта величина почти в три раза превосходит так называемый парамагнитный предел (см.

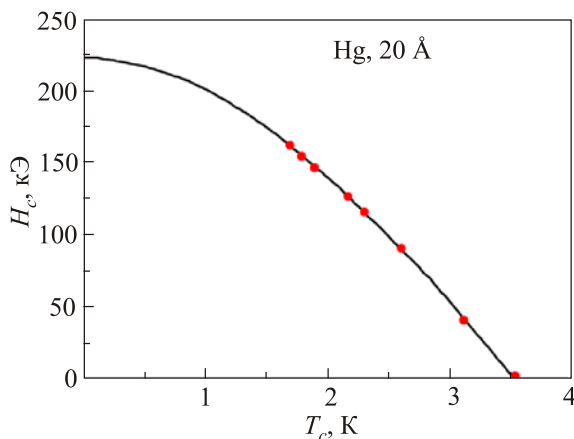


Рис. 10. Зависимость критического магнитного поля от температуры для нанопроволок ртути с $d = 20 \text{ \AA}$.

[35]), который является ограничением на размерный рост критического магнитного поля.

Таким образом, система нанопроволок, полученных в наноканалах хризотилового асбеста, демонстрирует целый ряд нетривиальных эффектов и позволяет на одном объекте экспериментально изучить набор сверхпроводящих характеристик, которые могут быть отнесены к «одномерной» сверхпроводимости.

3. Сверхпроводимость металлов в 3D дендритных системах взаимосвязанных нанопор (наноканалов)

В данном случае в качестве матриц мы использовали щелочно-боросиликатные пористые стекла (ЩБС), технология получения которых хорошо развита и позволяет получать матрицы с контролируемым заранее заданным средним диаметром каналов в диапазоне от единиц до сотен нанометров. После плавки из исходной шихты эти стекла подвергаются термической обработке, в результате которой происходит фазовое расщепление на химически устойчивую к действию кислот обогащенную SiO_2 фазу (кремнезёмную фазу — КФ) и щелочно-боратную (химически нестабильную фазу — ХНФ) (см., например, [36]). На взаимное расположение фазовых образований в стекле оказывают влияние состав исходного расплава и условия тепловой обработки. В частности, характер фазовой структуры зависит от объемного соотношения фаз. Если относительный объем, занимаемый одной из фаз, составляет $15\text{--}20\%$, эта фаза образует замкнутые образования, располагающиеся в матрице, состоящей из компонент второй фазы. Эти замкнутые образования зачастую имеют сферическую форму и называются каплями, а соответствующая фазовая структура называется капельной. В случае, когда одна из фаз образует замкнутую капельную структуру, другая фаза обязательно должна быть непрерывна, т.е. должна образовывать сплошной каркас — матрицу. Чем ближе относительный объем каждой из фаз к 50% , тем больше вероятность образования двухкаркасной структуры. В этом случае обе фазы непрерывны и образуют взаимно проникающие дендритные структуры. В большинстве случаев склонность стекла определенного состава к образованию двухкаркасной структуры увеличивается при снижении температуры изотермической выдержки. Изменяя температуру закалки, можно варьировать средний размер каналов, занимаемых ХНФ, на месте которых при дальнейшей обработке образуются каналы, формирующие трехмерную (3D) случайную дендритную систему топологически взаимосвязанных нанопор.

Структура, свойства, пространственные характеристики различных типов пористых стекол широко исследовались различными методами и хорошо известны (см., например, монографию [36] и обзоры [37,38]). На рис. 11(а) приведена микрофотография, полученная на

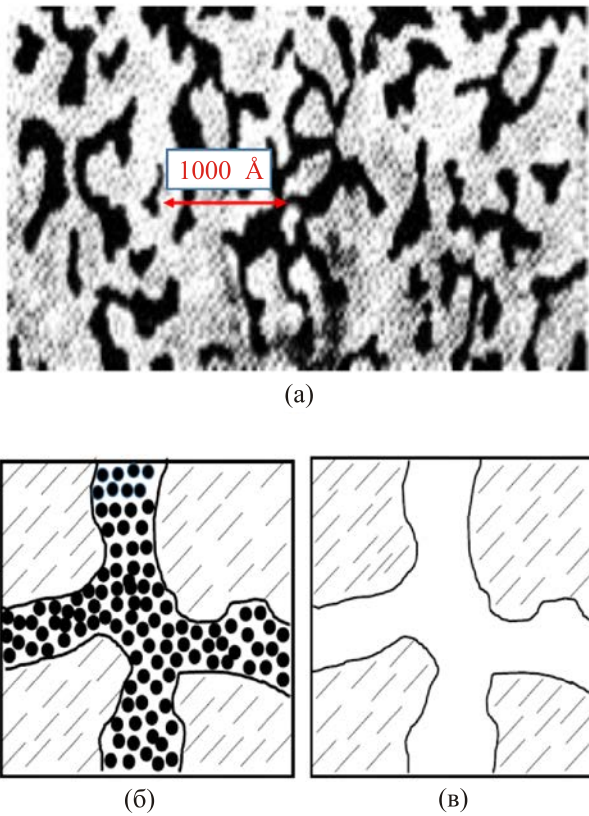


Рис. 11. Фотография сечения пористого стекла (сканирующий электронный микроскоп) со средним диаметром пор 7 нм (а); схематическое устройство микропористого (б) и макропористого (в) пористых стекол. Штрихованные области — каркас матрицы, черные точки — вторичный кремнезем.

сканирующем электронном микроскопе для пористого стекла со средним диаметром пор 7 нм. После первичной химической проработки данных стекол кислотой получаются микропористые (рис. 11(б)) стекла, у которых в каналах ХНФ еще остается вторичный кремнезем. Средний диаметр каналов составляет в этих матрицах нанометры. После вторичной проработки (обычно щелочью) этот вторичный кремнезем из пор практически полностью удаляется (рис. 11(в)) и в результате получаются макропористые стекла, у которых диаметр канала находится (в зависимости от температурной закалки) в диапазоне десятков и сотен нанометров. Для исследования сверхпроводящих свойств свинца и олова мы использовали микропористые стекла со средним диаметром пор 7 нм (porous glass — PG7). Металлы вводились в поры из расплава под давлением, как и в случае хризотилловых асбестов (см. выше).

3.1. Свинец в пористом стекле PG7

3.1.1. Низкотемпературная теплоемкость наночастиц свинца в PG7

Свинец в поры матриц вводился из расплава под давлением, средний размер наночастиц был определен

из данных по дифракции нейтронов [39], наночастицы оказались слегка анизотропны (размер вдоль направления [111] (вдоль канала матрицы) составлял ~ 15 нм, а в перпендикулярном направлении около 10 нм с ошибкой около 0,3 нм). На рис. 12 представлены температурные зависимости величины C_p/T^3 от T для наночастиц свинца вблизи T_c в магнитных полях $B = 0, 1, 2, 4, 6$ и 8 Тл. Такое представление удобно для выявления скачков теплоемкости в интервале температур 6–9 К, т.е. в том диапазоне, где фонная теплоемкость, деленная на T^3 , слабо меняется. На этом рисунке хорошо видны скачки теплоемкости, соответствующие переходу в сверхпроводящее состояние. Легко заметить, что магнитное поле уменьшает амплитуду скачка и сдвигает его положение в сторону более низких температур. В нулевом поле наблюдаемые переходы близки по температуре ($\Delta T_c \sim 1$ К), но в магнитном поле они разделяются (так, например, при $B = 1$ Тл $\Delta T_c \sim 1,15$ К, а при $B = 2$ Тл $\Delta T_c \sim 1,5$ К) и дают количественное отличие на фазовых диаграммах. Такое поведение теплоемкости свидетельствует о наличии двух переходов в сверхпроводящее состояние: одного, по-видимому, связанного с поверхностной сверхпроводимостью, и второго, соответствующего переходу в объеме материала. Поверхностная сверхпроводимость активно изучалась в 60-е годы,

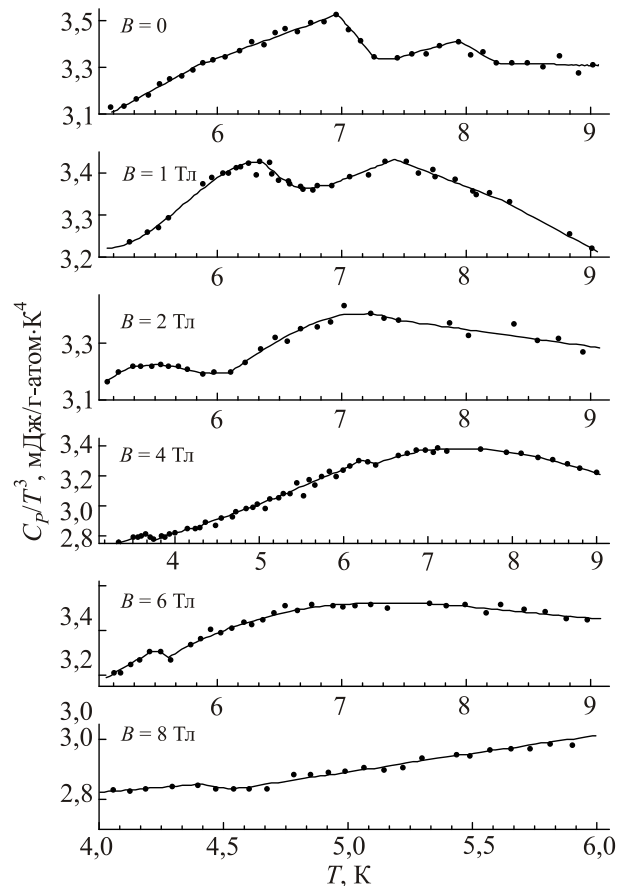


Рис. 12. Температурные зависимости теплоемкости наночастиц свинца вблизи T_c в магнитных полях $B = 0, 1, 2, 4, 6$ и 8 Тл.

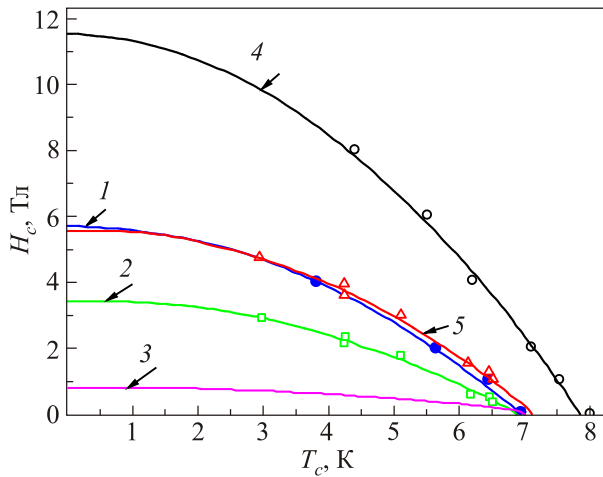


Рис. 13. (Онлайн в цвете) Фазовая диаграмма (H_c, T_c) для наночастиц Pb, полученная из измерений сопротивления в магнитных полях: 1 (синий цвет) — $H_c^H(T)$, 2 (зеленый цвет) — $H_c^L(T)$, 3 — $H_c(T)$ для массивного свинца (для наглядности значения увеличены в 10 раз). Для сравнения представлена фазовая диаграмма для наночастиц свинца, полученная из измерений теплоемкости [35]: 4 (черный цвет) — $H_{c3}(T)$, 5 (красный цвет) — $H_{c2}(T)$. Кривые 1, 2, 4 и 5 проведены в соответствии с формулой $H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_c)^2]$.

было проведено много экспериментов для обнаружения поверхностного слоя и определения отношения H_{c3}/H_{c2} для различных сверхпроводящих сплавов. В частности, было показано, что поверхностная сверхпроводимость наблюдается также и в сверхпроводниках I рода. Вопрос о поверхностной проводимости в сильных магнитных полях подробно изучался в теоретических работах [40–42]. В теоретической работе [42] показано, что в сверхпроводниках II рода сверхпроводимость не исчезает в полях выше второго критического, а существует в тонком поверхностном слое вплоть до третьего критического поля $H_{c3} = 1,7 H_{c2}$. На рис. 13 приведены температурные зависимости критических полей H_{c3} (кривая 4) и H_{c2} (кривая 5), рассчитанные из результатов измерений теплоемкости исследованных образцов Pb+PG7 в магнитных полях 0, 1, 2, 4, 6, 8 Тл. Эти результаты однозначно указывают на существование в этом образце критического поля H_{c3} . Верхние критические поля H_{c3} для поверхностной и H_{c2} для объемной сверхпроводимости были определены по их сдвигу в зависимости от T_c при возрастании приложенного поля. Обе кривые демонстрируют нелинейное поведение и имеют температурную зависимость (5), хорошо соответствующую теоретическим представлениям [43].

3.1.2. Резистивные свойства наночастиц свинца в PG7 при низких температурах

На следующем этапе были проведены измерения температурной зависимости электрического сопротив-

ления наноструктурированного и массивного Pb в области температур 6–300 К при различных значениях приложенного магнитного поля. В температурной зависимости сопротивления наноструктурированного Pb при нулевом поле наблюдался один сверхпроводящий переход при $T_c = 6,9$ К, что ниже сверхпроводящего перехода массивного свинца, для которого $T_c = 7,1$ К. Ситуация существенно изменяется при приложении магнитного поля: на рис. 14 приведена типичная зависимость сопротивления свинца, внедренного в нанометровые поры стекла, от магнитного поля $R(H)$ при фиксированной температуре $T = 6,5$ К. Хорошо видно, что в полевой зависимости $R(H)$ наблюдаются два сверхпроводящих перехода при разных значениях приложенного поля. В работах [44,45] показано, что температура сверхпроводящего перехода и значения критических магнитных полей для поверхности существенно выше, чем для объемного материала. Таким образом, можно полагать, что переход при меньшей величине поля (H_c^L) характерен для объемной, а при большей величине поля (H_c^H) — для поверхностной сверхпроводимости. В полях больших, чем H_c^H , сопротивление монотонно возрастает. С понижением температуры разность $H_c^H - H_c^L$ увеличивается, что приводит к фазовым диаграммам в координатах (H_c, T_c) , представленным на рис. 13, где $H_c^H(T)$ — кривая 1, $H_c^L(T)$ — кривая 2, а кривая 3 — $H_c(T)$ для массивного Pb, для которого для удобства сравнения соответствующие значения увеличены в 10 раз. На этом же рисунке представлена фазовая диаграмма для наночастиц свинца, полученная из измерений теплоемкости [46]: $H_{c3}(T)$ — кривая 4 и $H_{c2}(T)$ — кривая 5. Проведенные измерения зависимостей $H(T)$ для наноструктурированного Pb указывают на значительное увеличение критических полей (более чем в 70 раз — $H_c^H(0) \sim 5,8$ Тл и в 40 раз — $H_c^L(0) \sim 3,4$ Тл) по сравнению с массив-

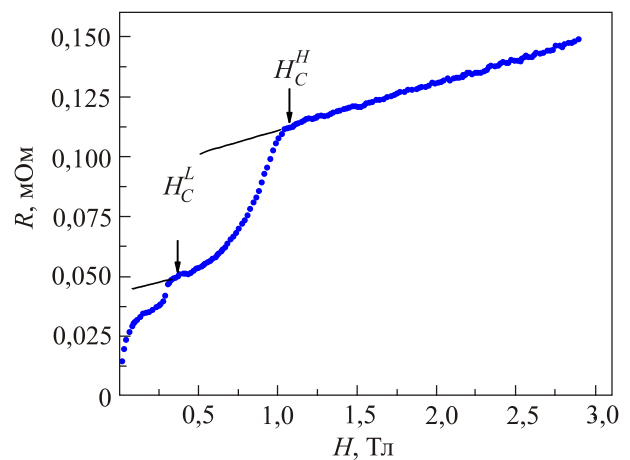


Рис. 14. (Онлайн в цвете) Зависимость сопротивления R образца Pb+PG7 от величины приложенного магнитного поля при температуре 6,5 К.

ным свинцом ($H_c(0) = 0,08$ Тл). При этом отношение $H_c^H(0)/H_c^L(0) \sim 1,7$, что согласуется с теорией [42] для величин критических полей в случае поверхностной и объемной сверхпроводимости. Различие в фазовых диаграммах H_c-T_c , полученных из измерений теплоемкости [46] и электросопротивления, объясняется тем, что существующая локальная приповерхностная сверхпроводимость [47] (на отдельных участках) вносит свой вклад в теплоемкость, но не обеспечивает приповерхностного критического тока, и лишь в полях, близких к H_{c2} , эти локальные приповерхностные участки сливаются в единый слой, т.е. возникает единое когерентное сверхпроводящее состояние. Этим объясняются совпадения значений H_c^H , полученных из исследования сопротивления, со значениями H_{c2} , полученными из измерений теплоемкости, и существенно другие значения критических полей H_{c3} . Эти результаты позднее получили подтверждение в работах [48–50], в частности, было показано существование вихревой структуры для нанокompозитных материалов (НКМ) PG7+Pb при низких температурах.

3.2. Олово в пористом стекле PG7

Влияние размерного эффекта на сверхпроводящий переход в олове исследовалось, в частности, для тонких пленок-сэндвичей Sn–SiO–Sn [51], нанонитей на основе диэлектрических матриц — хризотилового асбеста [50] и свободных наночастиц, полученных при испарении в высоком вакууме [52]. В работе [52] показано, что для сэндвичей Sn–SiO–Sn при определенном подборе толщины пленки олова и SiO температура сверхпроводящего перехода T_c возрастает более чем в 1,5 раза: с 3,7 до ~ 6 К. Было установлено [50], что температуры сверхпроводящего перехода для ряда простых металлов зависят от диаметра нанопроволок, в том числе, для нанонитей β -Sn диаметром меньше 12 нм наблюдается значительное повышение T_c . В работе [52] получена зависимость T_c от диаметра наночастиц олова от 5 до 27 нм, показано, что при диаметрах 10–14 нм наблюдается рост T_c до 4,05 К, а при дальнейшем уменьшении размера наночастиц до 5 нм T_c понижается до 3,65 К. Рассматривался также вопрос о влиянии формы наночастицы (нанопроволоки диаметром 10–30 нм, нанопластины толщиной 50–100 нм, нанодиски толщиной 10–20 нм и наночастицы диаметром 10–30 нм) на T_c и на величины критических полей [53], было показано, что T_c практически не зависит от формы наночастицы, в то время как для анизотропных наночастиц олова критические поля почти на порядок больше. Эти результаты позволяют предположить, что для наночастиц олова в пористом стекле возможно такое же возрастание T_c по сравнению с массивным оловом. Как и свинец, олово вводилось в матрицы пористого стекла из расплава под давлением, средние размеры полученных наночастиц определялись из уширения упругих

пиков рассеяния синхротронного излучения [54] и составили 11,2 (1,2) нм, т.е., в отличие от свинца, наночастицы олова были практически изотропны. Были проведены измерения температурной зависимости сопротивления [55] и теплоемкости [56] нанокompозита Sn+PG7. Температура сверхпроводящего перехода определялась по середине скачка сопротивления между нормальным и сверхпроводящим состояниями.

3.2.1. Резистивные и магнитные свойства дендритных наноструктур, содержащих наночастицы олова

Экспериментальные результаты исследования сопротивления нанокompозита Sn+PG7 представлены на рис. 15 и 16. В температурной зависимости $R(T)$ был обнаружен двухступенчатый переход (вставка на рис. 15) в сверхпроводящее состояние. Наличие такого перехода указывает на существование в данном нанокompозите двух сверхпроводящих фаз. При приложении внешнего магнитного поля до 2 Тл эти двухступенчатые сверхпроводящие переходы смещаются в область более низких температур и заметно уширяются (рис. 16 и табл. 1). Подобные двойные переходы наблюдались и ранее в нанокompозитах на основе пористого стекла с внедренным галлием и индием [57,58]. В частности, авторы работы [57] при исследовании сверхпроводящих свойств наночастиц индия в пористом стекле обнаружили заметное различие скачков сопротивления в двухступенчатом сверхпроводящем переходе при изменении температуры $\Delta R(H=0, T)/R_N = 75\%$ и магнитного поля $\Delta R(H, T=3,98 \text{ К})/R_N = 90\%$, где R_N — сопротивление нанокompозита в нормальном состоянии вблизи T_c при $T \geq T_c$. Кроме того, при исследовании температурной и полевой зависимостей резистивного двухступенчатого сверхпроводящего перехода в индии было установлено, что составляющие его переходы ха-

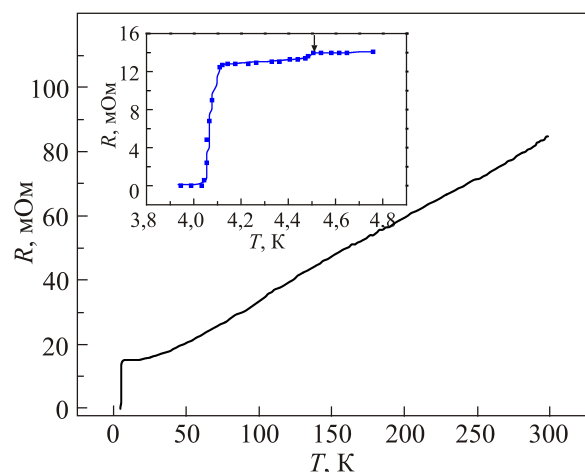


Рис. 15. Температурная зависимость сопротивления R для нанокompозита Sn+PG7 в интервале температур 1,5–300 К. На вставке представлены в увеличенном масштабе данные вблизи T_c , стрелка указывает положение первого перехода.

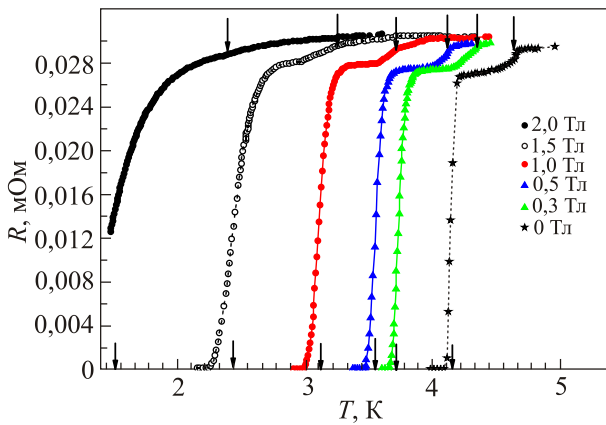


Рис. 16. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости сопротивления НКМ Sn+PG7 в интервале температур 1,5–4,6 К в магнитных полях до 2 Тл. Стрелки указывают положения температур сверхпроводящих переходов для двух наблюдаемых фаз.

характеризуются различными температурными зависимостями их критических полей. Авторы предположили, что в экспериментах проявляются два качественно различных по механизму возникновения сверхпроводящих перехода: переход при малых магнитных полях, характерный для массивного неоднородного сверхпроводника второго рода, и переход при высоких полях, связанный с особенностями микроструктуры частиц индия в пористом стекле.

В случае наноструктурированного олова при изменении магнитного поля ситуация отличается от результатов работы [57]: частичное падение сопротивления (первая ступенька) при изменении температуры $\Delta R(T)$ и магнитного поля $\Delta R(H)$ практически одинаково, оценка дает следующие значения:

$$\Delta R(T)/R_N \approx \Delta R(H)/R_N \approx 8\%. \quad (6)$$

Таким образом, можно полагать, что обнаруженные в НКМ PG7+Sn фазы качественно не различаются по сверхпроводящим свойствам, и для их описания предлагается другой подход. При исследовании динамики решетки наночастиц олова было показано [54], что атомы в наночастице олова, имеющие измененное по сравнению с массивным металлом окружение и, следовательно, взаимодействие, сосредоточены в поверхностном слое, толщина которого составляет примерно 0,6 нм.

Таблица 1. Зависимость параметров, характеризующих двухступенчатый переход в НКМ Sn+PG7, от приложенного магнитного поля

Температура перехода	B, Тл					
	0	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
T'_c	4,47	4,07	4,03	3,61	3,02	~ 2,2
T''_c	4,07	3,73	3,57	3,11	2,42	~ 1,5

Этот подход предполагает, что наночастицы олова в стекле соединяются между собой узкими контактными перешейками из атомов поверхностного слоя, в результате чего в целом в образце образуется многосвязная случайная система дендритных каналов, заполненных оловом. Следует подчеркнуть, что, согласно предлагаемой модели, в этих каналах всегда чередуются участки, относящиеся к внутреннему ядру наночастицы и к поверхностному слою. Следовательно, сверхпроводящие свойства таких наночастиц олова можно рассматривать с привлечением модели гранулярного сверхпроводника, широко применяемой, например, для описания свойств тонкопленочных материалов [50,59]. Иначе говоря, в данном НКМ имеется фаза (внутренняя фаза), состоящая из внутренних атомов отдельных наночастиц олова, которые соединены друг с другом через поверхностные слои. С точки зрения кристаллической структуры и межатомного взаимодействия внутренняя фаза практически не отличается от массивного олова, поэтому различия их сверхпроводящих свойств в значительной степени определяются квантовыми ограничениями, возникающими при переходе к частицам с нанометровыми размерами. В свою очередь, поверхностный слой, через который осуществляется контакт между наночастицами, существенно более дефектен, чем внутреннее ядро (присутствуют различные нарушения атомной структуры, изменения локального окружения, взаимодействие с молекулами SiO₂ каркаса матрицы, возможные примесные атомы и пр.).

Как уже указывалось ранее, толщина поверхностного слоя составляет примерно 0,6 нм, что существенно меньше среднего диаметра наночастицы (~ 11,2 нм [54]). Таким образом, учитывая состав и строение поверхностного слоя, вполне можно предположить, что его удельное сопротивление ρ_s существенно больше удельного сопротивления ρ_i внутренней фазы, а сверхпроводящие параметры (T_c , H_c) заметно отличаются от соответствующих величин, отвечающих внутренней сверхпроводящей фазе. В таком случае экспериментально наблюдаемый двухступенчатый переход в сверхпроводящее состояние НКМ PG7+Sn можно объяснить следующим образом: сначала при $T = 4,47$ К (малая ступенька) происходит переход в сверхпроводящее состояние внутренней фазы. Внутренние области всех наночастиц уже стали сверхпроводящими, но они соединены между собой пока еще несверхпроводящими перешейками, и именно поэтому сопротивление нанокомпозита все еще остается конечным. В свою очередь, скачок при $T = 4,07$ К связан с переходом в сверхпроводящее состояние поверхностных слоев в области контакта соседних наночастиц. При этом образуется единая макроскопическая сверхпроводящая фаза, охватывающая и объединяющая все атомы олова, наноструктурированного в пористом стекле (макроскопическая фаза). При переходе от отдельных наночастиц к макроскопической фазе длина когерентности возрастает.

Следовательно, в соответствии с теоретическим соотношением [60]

$$H_{c2}(T) = (\Phi_0/2\pi) \times [\xi(T)]^{-2} \quad (7)$$

(где Φ_0 — квант магнитного потока, $\xi(T)$ — длина когерентности) и в полном согласии с экспериментальными данными (рис. 17) верхнее критическое поле указанной макроскопической фазы меньше верхнего критического поля внутренней фазы.

Из полученных данных по измерению электрического сопротивления данного нанокompозита в различных магнитных полях определены температурные зависимости верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ (рис. 17) для обоих сверхпроводящих переходов, составляющих двухступенчатый переход в сверхпроводящее макроскопическое состояние нанокристаллического олова. Для сравнения на этом рисунке приведены данные $H_c(T)$ для массивного кристаллического олова (кривая 3), которые для наглядности увеличены в 10 раз. Значения $H_{c2}(0)$ получены по стандартной эмпирической формуле $H_{c2}(T) = H_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$. Таким образом, при $T = 0$ К для внутренней сверхпроводящей фазы $H_{c2}(0) \approx 2,8$ Тл, а для макроскопической сверхпроводящей фазы $H_{c2}(0) \approx 2,4$ Тл. Соответственно, значения критических полей обеих сверхпроводящих фаз почти на два порядка превышают величину критического поля $H_c(0) = 0,03$ Тл, характерную для массивного олова. На рис. 18 представлены температурные зависимости верхнего критического поля для обеих фаз в «приве-

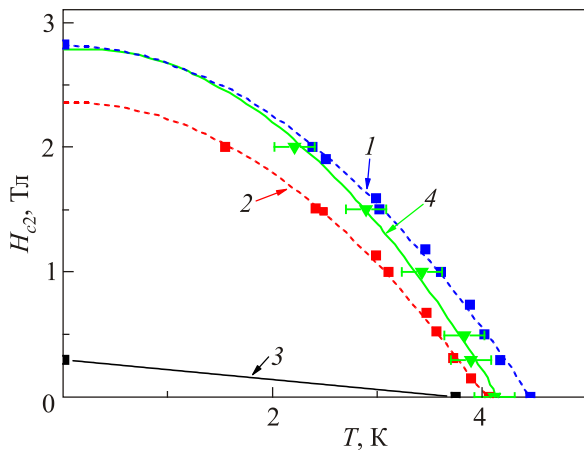


Рис. 17. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ для обеих сверхпроводящих фаз в НКМ PG7+Sn: внутренняя фаза (1), макроскопическая сверхпроводящая фаза (2), зависимость $H_c(T)$ для массивного олова (значения увеличены для наглядности в 10 раз) (3). Квадраты на оси ординат — расчетные значения $H_{c2}(0)$. Зеленые треугольники — величины критических полей из данных по теплоемкости, зеленая сплошная линия (4) проведена для наглядности. Штриховые линии (1) и (2) соответствуют формуле $H_{c2}(T) = H_{c2}(0) [1 - (T/T_c)^2]$.

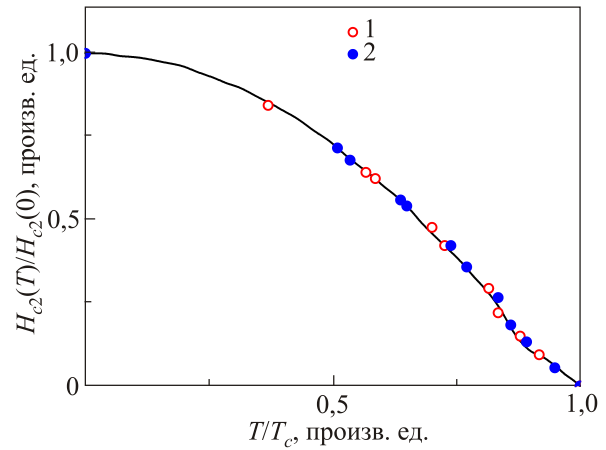


Рис. 18. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости верхнего критического поля для фаз 1 и 2 в «приведенных» координатах $H_{c2}(T)/H_{c2}(0)$ от T/T_c ($H = 0$).

денных» координатах $H_{c2}(T)/H_{c2}(0) - T/T_c$ ($H = 0$). Хорошо видно, что эти зависимости совпадают, что совместно с экспериментальными данными о равенстве отношений $\Delta R(T)/R_N \approx \Delta R(H)/R_N$ свидетельствует об общности природы двух сверхпроводящих фаз, установленной как по температуре $R(T)$, так и по магнитному полю $R(H)$, и определяющей кинетику двухступенчатого сверхпроводящего перехода. Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет утверждать, что олово, внедренное в PG7, является сверхпроводником второго рода.

3.2.2. Особенности низкотемпературной теплоемкости дендритных наноструктур, содержащих наночастицы олова

Следующим шагом в исследовании сверхпроводящих свойств НКМ PG7+Sn было изучение температурных зависимостей низкотемпературной теплоемкости, в том числе и в магнитных полях. Известно, что величина скачка теплоемкости при переходе образца в сверхпроводящее состояние пропорциональна объему сверхпроводящей фазы, поэтому измерение теплоемкости нанокompозитных материалов, содержащих внедренные металлы вблизи T_c , и определение положения и величины скачков теплоемкости дают возможность уточнить долю атомов, обеспечивающих переход всей системы наночастиц в сверхпроводящее состояние. Действительно, вряд ли можно полагать, что для НКМ PG7+Sn на глубине 0,6 нм под поверхностью наночастицы проходит резкая граница фаз с различными сверхпроводящими свойствами. Следовательно, реальная доля атомов олова, участвующих при понижении температуры в объединении всех наночастиц в единую макроскопическую сверхпроводящую фазу, может быть заметно меньше 30%. Возникает вполне естественный вопрос: а можно ли получить более точную оценку этой величины? Из данных исследования

сопротивления, приведенных выше, этого сделать было невозможно, однако такую информацию можно получить из изучения теплоемкости.

Теплоемкость образцов измерялась в вакуумном адиабатическом калориметре с импульсным нагревом [61] в диапазоне температур 2,2–6 К. Экспериментальная ошибка определения теплоемкости составляла 1–3% во всем исследованном интервале температур. Температурная зависимость второго критического поля определялась по скачку теплоемкости в магнитных полях, генерируемых сверхпроводящим магнитом.

Температурные зависимости $C(T)$ наноструктурированного олова в различных магнитных полях представлены на рис. 19, на котором данные для $H > 0$ приведены со сдвигом по оси ординат. Видно, что на температурной зависимости теплоемкости нанокompозита олова + пористое стекло PG7 при всех значениях магнитного поля экспериментально наблюдается только один скачок, отвечающий переходу в состояние сверхпроводимости, в отличие от данных, полученных при измерении сопротивления.

По мере увеличения внешнего магнитного поля скачок теплоемкости при переходе в сверхпроводящее состояние смещается в область более низких температур, а ширина сверхпроводящего перехода имеет тенденцию к увеличению. Фазовая диаграмма $H_{c2}-T$ для наноструктурированного олова, построенная на основе данных измерения теплоемкости, представлена на рис. 17 (зеленые треугольники) совместно с данными, полученными для тех же образцов и приведенными ранее. Оценка верхнего критического поля при нулевой температуре по данным измерения теплоемкости в магнитных полях по формуле $H_{c2}(T) = H_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ дает величину $H_{c2}(0) \approx 2,8$ Тл, которая почти на два порядка превышает значение критического поля для массивного олова ($H_c(0) = 0,0308$ Тл). Как видно из данных измерения теплоемкости, в наноструктурированном олове экспериментально наблюдается лишь один переход в сверхпроводящее состояние, температура которого (рис. 17) при всех значениях поля лежит между температурами, соответствующими двум переходам при измерении сопротивления. Здесь следует отметить хорошо известный экспериментальный факт: температура сверхпроводящего перехода, найденная из измерений теплоемкости, всегда меньше или равна T_c , полученной из данных измерения сопротивления. Отсюда следует, что зависимость $H_{c2}(T)$, определенная из данных по теплоемкости и лежащая ниже кривой 1, относится к фазе, состоящей из атомов олова внутренних областей наночастиц. В этом случае наблюдаемые экспериментально в различных магнитных полях скачки теплоемкости соответствуют переходу в состояние сверхпроводимости внутренних областей наночастиц, в которых сосредоточена большая часть атомов олова (не менее 70% по оценкам из геометрических сообра-

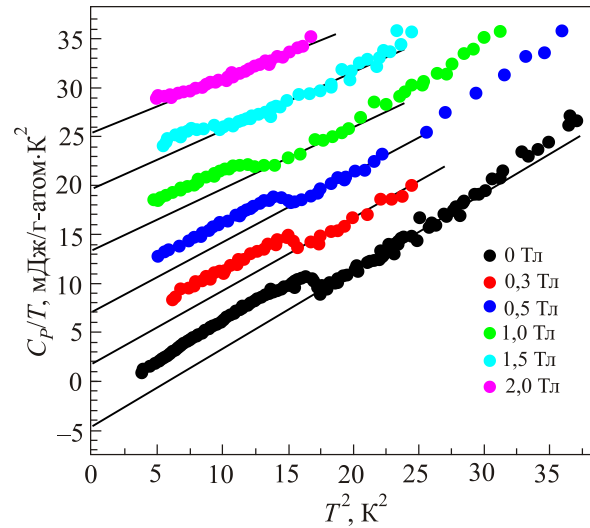


Рис. 19. (Онлайн в цвете) Температурная зависимость теплоемкости наночастиц олова в области сверхпроводящего перехода в различных магнитных полях. Шкала на оси ординат представлена для температурной зависимости теплоемкости при $H = 0$. Для $H > 0$ данные представлены со сдвигом по оси ординат вверх на 5 мДж/г-атом·К² для каждой последующей зависимости. Сплошные линии для каждого значения магнитного поля H — линейная экстраполяция из области нормального состояния к $T = 0$ К.

жений и данных о форме наночастиц). Величина скачка при $T = T_c$ в нулевом магнитном поле составляет ~ 5% от полной теплоемкости наноструктурированного олова (рис. 19), а статистический разброс экспериментальных результатов — порядка 1%. В этих условиях второй скачок теплоемкости, отвечающий образованию макроскопической сверхпроводящей фазы и обусловленный переходом в состояние сверхпроводимости поверхностных слоев наночастиц, не мог бы остаться незамеченным, если бы толщина поверхностного слоя составляла 0,6 нм и в нем содержалось 30% от общего числа атомов олова. Поскольку второй скачок в эксперименте не обнаружен, можно утверждать, что реальная доля атомов наноструктурированного олова, ответственных за образование макроскопической сверхпроводящей фазы, заметно меньше полного числа атомов в поверхностных слоях наночастиц. Согласно проведенной оценке, она составляет не более 15% от общего количества атомов олова. Если исходить из сферической формы наночастиц олова при диаметре $L = 11,2$ нм [54], то следует, что толщина поверхностного слоя, в котором реализуется состояние сверхпроводимости, составляет ~ 0,3 нм. Атомы олова из этого слоя образуют ансамбль, который переходит в сверхпроводящее состояние при более низкой температуре, чем это имеет место во внутреннем ядре наночастицы, и объединяет все наночастицы металла в единую сверхпроводящую систему.

Заключение

Приведен обзор результатов исследования сверхпроводящих переходов для нанопроволок ртути, индия и олова с различными диаметрами, полученными в результате внедрения металлов из расплава в каналы хризотилового асбеста. Показано, что для таких объектов характерно увеличение (при уменьшении диаметра канала) температурной области, в которой осуществляется сверхпроводящий переход. Такое «размытие» сверхпроводящего перехода связывается с влиянием флуктуаций, которые становятся существенными в низкоразмерных системах и, в частности, в одномерных системах. Показаны зависимости температур перехода от среднего диаметра канала и определены критические поля, которые существенно выше, чем для массивных металлов. Для НКМ на основе пористого стекла со средним диаметром пор 7 нм (PG7), содержащих введенные в поры свинец и олово, также наблюдается значительный рост критических полей (в 70–100 раз) по сравнению с массивными металлами, при этом полученные сверхпроводящие НКМ демонстрируют свойства сверхпроводников II рода. Оценена величина поверхностного (интерфейсного) слоя (порядка 0,3 нм), приводящего к существенной модификации свойств внедренных металлов.

Ю.А. Кумзеров благодарит РФФИ за частичную финансовую поддержку исследований (грант 15-02-01413).

1. J.A.A.J. Perenboom, P. Wyder, and F. Meier, *Phys. Rep.* **78**, 173 (1981).
2. R. Kubo, A. Kawabata, and S. Kobayashi, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **14**, 49 (1984).
3. W.P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 533 (1986).
4. В.Н. Богомолов, *УФН* **124**, 171 (1978).
5. Y. Kumzerov and S. Vakrushev, *Nanostructures Within Porous Materials*, in: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H.S. Nalwa (ed.), American Scientific Publishers (2004), v. VII, p. 811.
6. E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov, C. Tien, and C.S. Wur, *Physica C* **269**, 313 (1996).
7. E.V. Colla, A.V. Fokin, and Yu.A. Kumzerov, *Solid State Commun.* **103**, 127 (1997).
8. I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, G. Andre, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov, and S.B. Vakhrushev, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5783 (2001).
9. A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Naberezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, and A.I. Kurbakov, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175503 (2002).
10. C. Tien, E.V. Charnaya, K.J. Lin, C.S. Wur, and Yu.A. Kumzerov, *Phys. Rev. B* **61**, 14833 (2000).
11. E.V. Charnaya, T. Loeser, D. Michel, C. Tien, D. Yaskov, and Yu.A. Kumzerov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097602 (2002).
12. E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, and Yu.A. Kumzerov, *Phys. Rev. B* **75**, 144101 (2007).
13. K.Yu. Arutyunov, D.S. Golubev, and A.D. Zaikin, *Phys. Rep.* **464**, 1 (2008).
14. V. Bogomolov, V. Krivosheev, and Y. Kumzerov, *Sov. Phys. Solid State* **13**, 3720 (1971).
15. F.L. Pundsack, *J. Phys. Chem.* **65**, 30 (1961).
16. K. Yada, *Acta Cryst.* **23**, 704 (1967).
17. В.И. Белотицкий, Ю.А. Кумзеров, А.Е. Калмыков, Д.А. Кириленко, U. Pesche, С.Г. Романов, Л.М. Сорокин, А.А. Сысоева, О. Zhuromskyu, *Письма в ЖТФ* **42**, 96 (2016).
18. V. Bogomolov, E. Kolla, and Y. Kumzerov, *JETP Lett.* **41**, 28 (1985).
19. V. Bogomolov and Y. Kumzerov, *JETP Lett.* **21**, 434 (1975).
20. V. Bogomolov, E. Kolla, and Y. Kumzerov, *Solid State Commun.* **46**, 383 (1983).
21. V. Bogomolov, E. Kolla, Y. Kumzerov, N. Okuneva, and V. Prigidin, *Solid State Commun.* **35**, 363 (1980).
22. S.V. Zaitsev-Zotov, Yu.A. Kumzerov, Yu.A. Firsov, and P. Monceau, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L303 (2000).
23. S.V. Zaitsev-Zotov, Yu.A. Kumzerov, Yu.A. Firsov, and P. Monceau, *JETP Lett.* **77**, 135 (2003).
24. В.Н. Богомолов, Н.А. Клушин, Ю.А. Кумзеров, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 79 (1977).
25. V.N. Bogomolov, E.V. Kolla, and Yu.A. Kumzerov, *Solid State Commun.* **46**, 159 (1983).
26. П. Хоэнберг, *УФН* **102**, 239 (1970).
27. D.J. Scalapino, M. Sears, and R.A. Ferrel, *Phys. Rev. B* **6**, 3409 (1972).
28. Л.Г. Асламазов, А.И. Ларкин, *ФТТ* **10**, 1104 (1968).
29. J.S. Langer and V. Ambegaokar, *Phys. Rev.* **164**, 498 (1967).
30. D.E. McCumber and B.I. Halperin, *Phys. Rev. B* **1**, 1054 (1970).
31. S.C. Keeton and T.L. Loucks, *Phys. Rev.* **152**, 548 (1966).
32. V. Bogomolov, Y. Kumzerov, and V. Pimenov, *Phys. Lett. A* **86**, 183 (1981).
33. P.F. Sullivan, and G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).
34. V. Bogomolov, Y. Kumzerov, N. Klushin, and P. Cheremnih, *Sov. Phys. Solid State* **18**, 1476 (1976).
35. А.М. Слогстон, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 266 (1962).
36. О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова, *Двухфазные стекла: структура, свойства, применение*, Б.Г. Варшал (ред.), Наука, Ленинград (1991), с. 276.
37. D. Enke, F. Janowski, and W. Schwieger, *Micropor. Mesopor. Mater.* **60**, 19 (2003).
38. P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, and J.M. Drake, *J. Chem. Phys.* **95**, 6151 (1991).
39. I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, and Y.A. Kumzerov, *Phys. Rev. B* **69**, 132301 (2004).
40. А.А. Абрикосов, *ЖЭТФ* **47**, 720 (1964).
41. Л.П. Горьков, *ЖЭТФ* **37**, 833 (1959).
42. П. Де Жен, *Сверхпроводимость металлов и сплавов*, Мир, Москва (1968).
43. D. Saint-James and P.G. Gennes, *Phys. Lett.* **7**, 306 (1963).
44. H.J. Fink and W.C.H. Joiner, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 120 (1969).
45. J.O. Indekeu and J.M.J. von Leenwen, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1618 (1995).

46. Г.Х. Панова, А.А. Набережнов, А.В. Фокин, *ФТТ* **50**, 1317 (2008).
47. J. Kotzler, L. von Sawilski, and S. Casalbuoni, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 067005 (2004).
48. C. Tien, A.L. Pirozerskii, E.V. Charnaya, D.Y. Xing, Y.S. Ciou, M.K. Lee, and Yu.A. Kumzerov, *J. Appl. Phys.* **109**, 053905 (2011).
49. Y.S. Ciou, C. Tien, E.V. Charnaya, D.Y. Xing, Yu.A. Kumzerov, M.K. Lee, and A.L. Pirozerskii, *Phys. Lett. A* **374**, 4942 (2010).
50. Y.S. Ciou, C. Tien, E.V. Charnaya, D.Y. Xing, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov, and A.L. Pirozerskii, *Physica C* **477**, 51 (2012).
51. M. Strongin, O.F. Kammerer, D.H. Douglass, Jr., and Morrel H. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 121 (1967).
52. W.-H. Li, C.-W. Wang, C.-Y. Li, C.K. Hsu, C.C. Yang, and C.-M. Wu, *Phys. Rev. B* **77**, 094508 (2008).
53. Yung-Jung Hsu, Shih-Yuan Lu, and Yi-Feng Lin, *Small* **2**, 268 (2006).
54. П.П. Паршин, М.Г. Землянов, Г.Х. Панова, А.А. Шиков, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, И. Сергеев, W. Crichton, А.И. Чумаков, R. Ruffer, *ЖЭТФ* **141**, 502 (2012).
55. А.А. Шиков, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров, *ФТТ* **54**, 2026 (2012).
56. А.А. Шиков, П.П. Паршин, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров, *ФТТ* **55**, 1272 (2013).
57. M.J. Graf, T.E. Huber, and C.A. Huber, *Phys. Rev. B* **45**, 3133 (1992).
58. C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, E.V. Charnaya, and Yu.A. Kumzerov, *Phys. Rev. B* **61**, 14833 (2000).
59. H.M. Jaeger, D.B. Haviland, B.G. Orr, and A.M. Goldman, *Phys. Rev. B* **40**, 182 (1989).
60. Д. Сан-Жам, Г. Сарма, Е. Томас, *Сверхпроводимость второго рода*, Мир, Москва (1970), с. 62.
61. М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, П.А. Черемных, *Препринт ИАЭ*, Москва (1982), № 3549/10.

Effect of restricted geometry on superconducting properties of low-melting metals
(Review Article)

Yu.A. Kumzerov and A.A. Naberezhnov

This contribution is a review of results obtained at studies of influence of artificially restricted geometry conditions on superconducting properties of nanoparticles of low-melting metals (Hg, Pb, Sn, In). The restricted geometry conditions have been achieved at embedding of melted metals under high pressure into two types of nanoporous matrices: channel structures on base of chrysotile asbestos and porous alkali-borosilicate glasses. The chrysotile asbestos is a system of parallel nanotubes with the channel diameter from 2 up to 20 nm and with an aspect ratio (length/channel diameter) up to $\sim 10^7$. The porous glasses have a random dendrite interconnected 3D net of channels (pores) with technologically regulated average pore diameter from 3 up to 30 nm. The temperature dependences of resistance and heat capacity in a vicinity of superconducting transition and the dependencies of critical temperatures vs. average pore diameters are presented. The values of critical magnetic fields are determined.

PACS: **74.25.-q** Properties of superconductors;
74.70.-b Superconducting materials other than cuprates;
78.67.Rb Nanoporous materials.

Keywords: superconductivity, restricted geometry, low-melting metals, nanocomposites.