

# Зависимость критической температуры перехода от толщины сверхпроводящих пленок с различными длинами когерентности

В. Г. Прохоров

*Институт металлофизики НАН Украины,  
Украина, 252142, г. Киев, пр. Вернадского, 36  
E-mail: pvg@imp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 12 августа 1997 г., после переработки 8 декабря 1997 г.

Получены экспериментальные зависимости критической температуры сверхпроводящего перехода от толщины пленок ниобия, VN, TaN и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Показано, что в сверхпроводниках с малой длиной когерентности определенную роль в понижении критической температуры наряду с эффектом близости могут играть флуктуации электромагнитного поля и параметра порядка сверхпроводящей фазы.

Одержано експериментальні залежності критичної температури надпровідного переходу від товщини плівок ніобію, VN, TaN та  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Показано, що в надпровідниках з малою довжиною когерентності певну роль у зниженні критичної температури нарівні з ефектом близькості можуть грати флуктуації електромагнітного поля і параметра надпровідного порядку.

PACS: 74.20.De; 74.72.Bk

Интерес к исследованию влияния геометрических размеров сверхпроводников (например, толщины пленок) на критическую температуру перехода  $T_c$  определяется тем, что физическая природа этого эффекта (как в экспериментальном, так и теоретическом плане) до сих пор продолжает оставаться дискуссионной. В большинстве случаев уменьшение толщины пленок  $d$  приводит, как правило, к уменьшению  $T_c$ , однако функциональный вид зависимости  $T_c(d)$  для разных сверхпроводников существенно различается (см., например, [1]). Две основные причины могут приводить к возникновению размерного эффекта в тонких пленках. Во-первых, проявление эффекта близости, при котором нормальная компонента электронов диффундирует в сверхпроводящий слой и тем самым сужает объем фазового пространства, занимаемый куперовскими парами [2,3]. (Естественно, в этом случае необходимо предполагать существование на поверхности сверхпроводящей пленки тонкого слоя нормального металла.) Во-вторых, сильные флуктуации электромагнитного поля и параметра порядка сверхпроводящей фазы, которые особенно

существенны для высокоомных пленок и возрастают с уменьшением их толщины [4,5].

В настоящей работе приводятся результаты анализа зависимостей  $T_c(d)$ , полученных для пленок с разными значениями длины когерентности  $\xi$ . Показано, что для традиционных низкотемпературных сверхпроводников с высоким значением  $\xi$  основную роль в понижении температуры сверхпроводящего перехода при уменьшении толщины играет эффект близости. При этом экспериментальные кривые  $T_c(d)$  хорошо описываются в рамках теоретической модели Кресина–де Жена [2,3]. Однако в пленках YBCO с аномально малыми значениями  $\xi$  наряду с эффектом близости определенную роль в понижении критической температуры сверхпроводящего перехода могут играть флуктуации электромагнитного поля и параметра порядка сверхпроводящей фазы, как это предсказывалось в моделях Кулика и Овчинникова [4,5].

## 1. Экспериментальные результаты

Для исследования были выбраны пленки чистого ниобия, нитридов ванадия и тантала, а также пленки соединения YBCO (1-2-3). Ниобиевые пленки получали традиционным методом электронно-лучевого испарения в вакууме [6]. Образцы нитридов переходных металлов (TaN, VN) приготавливали методом реактивного катодного распыления в геттерной диодно-разрядной системе на постоянном токе в смеси аргона и азота [7]. Пленки YBCO (1-2-3) получали импульсным лазерным осаждением [8].

Для толстых пленок, у которых величина критической температуры сверхпроводящего перехода соответствовала значениям для массивного материала, проводились измерения температурной зависимости верхнего критического магнитного поля вблизи  $T_c$ . Из экспериментальных значений  $dH_{c2}/dT|_{T_c}$  в рамках модели Вертхамера, Гельфанда и Хоэнберга [9] можно оценить значение верхнего критического магнитного поля при нулевой температуре:  $H_{c2}(0) \approx 0,69 (dH_{c2}/dT|_{T_c}) T_c$ . Используя известное выражение  $H_{c2} = \Phi_0/2\pi\xi^2(0)$ , где  $\Phi_0$  — квант магнитного потока ( $\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15}$  Тл·м<sup>2</sup>), можно вычислить величину длины когерентности для каждого образца.

Из экспериментальных данных были определены следующие физические параметры пленок: для Nb  $dH_{c2}/dT|_{T_c} \approx -1,5$  кЭ/К;  $T_c = 9,0$  К;  $H_{c2}(0) \approx 9,3$  кЭ;  $\xi(0) \approx 20$  нм; для VN  $dH_{c2}/dT|_{T_c} \approx -20$  кЭ/К;  $T_c = 10$  К;  $H_{c2}(0) \approx 138$  кЭ;  $\xi(0) \approx 5$  нм; для TaN  $dH_{c2}/dT|_{T_c} \approx -11,5$  кЭ/К;  $T_c = 9,6$  К;  $H_{c2}(0) \approx 76,2$  кЭ;  $\xi(0) \approx 6,5$  нм; для YBCO (1-2-3)  $dH_{c2}/dT|_{T_c} \approx -11,3$  кЭ/К;  $T_c = 92$  К;  $H_{c2}(0) \approx 717$  кЭ;  $\xi(0) \approx 2$  нм [10,11,13].

Следует отметить, что величину  $T_c$  для всех образцов находили по середине кривой резистивного перехода  $R(T)$ . Однако если для традиционных низкотемпературных сверхпроводящих пленок (Nb, VN, TaN) увеличение внешнего магнитного поля приводит, как правило, к параллельному сдвигу кривой резистивного перехода (особенно для толстых пленок\*) и величина  $dH_{c2}/dT|_{T_c}$  практически не зависит от способа выбора значения  $T_c$  (начало, середина или конец перехода), то для пленок YBCO ситуация заметно отличается.

\* Для тонких пленок увеличение внешнего магнитного поля может приводить к изменению размерности флуктуаций и к сильному уширению кривых резистивного перехода [12].

\*\* Следует, однако, указать, что форма кривой резистивного перехода в магнитном поле может также определяться эффектом термоактивационного крипа магнитного потока, особенно в конце перехода, когда  $R(T)/R_0 \rightarrow 0$ .

Увеличение внешнего магнитного поля приводит в данном случае к существенному уширению сверхпроводящего перехода. Поэтому наклон верхнего критического магнитного поля при изменении температуры зависит от величины сопротивления перехода.

Например,  $dH_{c2}/dT|_{T_c} = -33,5$  кЭ/К при  $R(T)/R_0 = 0,9$  (т.е. в самом начале перехода образца из нормального в сверхпроводящее состояние) и  $dH_{c2}/dT|_{T_c} = -6,4$  кЭ/К при  $R(T)/R_0 = 0,1$  (в конце перехода),  $R_0$  — сопротивление нормальной фазы. Эти данные хорошо согласуются с результатами измерений  $dH_{c2}/dT|_{T_c}$  в монокристаллических образцах при разной ориентации базисной плоскости (**ab**) относительно вектора напряженности магнитного поля:  $dH_{c2}/dT|_{T_c} = -(4,6-7,1)$  кЭ/К, когда  $\mathbf{H} \perp (\mathbf{ab})$  и  $-23$  кЭ/К, когда  $\mathbf{H} \parallel (\mathbf{ab})$  [14].

Вероятно, наблюдаемое температурное уширение сверхпроводящего перехода в магнитном поле связано с сильной анизотропией  $H_{c2}(T)$  в разных кристаллографических направлениях. Это утверждение справедливо для поликристаллических пленок, каковыми и являются в большинстве случаев исследуемые образцы. Таким образом, выбирая величину  $T_c$  по середине кривой сверхпроводящего перехода, в конечном итоге получаем некоторое среднее значение длины когерентности, характерное для данного образца\*\*.

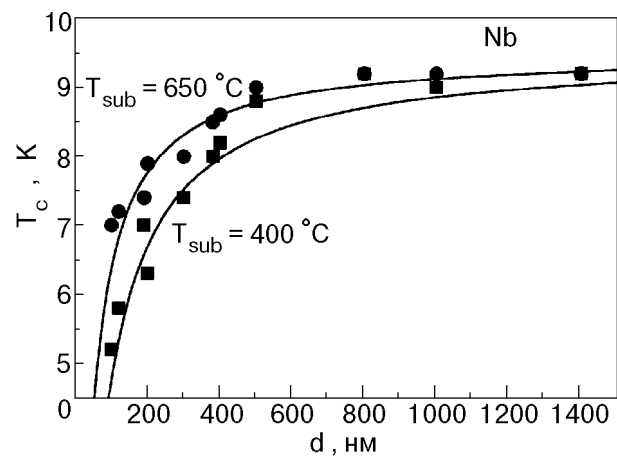


Рис. 1. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода от толщины пленки ниобия для образцов, полученных при двух температурах подложки. Сплошные линии — теоретический расчет с учетом эффекта

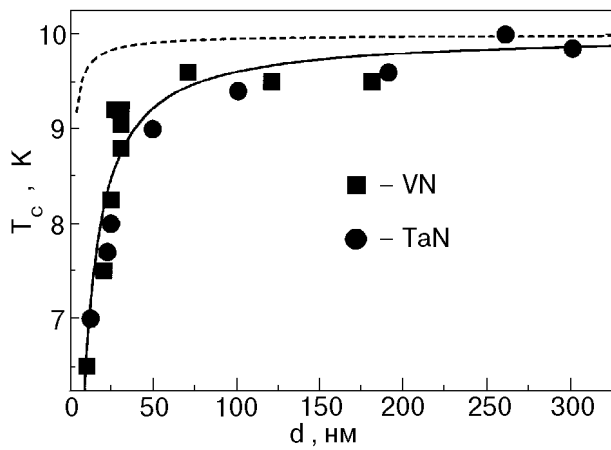


Рис. 2. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода от толщины пленок VN и TaN. Сплошная кривая – расчет с учетом эффекта близости, пунктирная – расчет в рамках флуктуационной модели.

На рис. 1-3 показаны экспериментальные зависимости критической температуры от толщины пленок ниобия, нитридов ванадия и тантала и YBCO. Наблюдаемый разброс точек при малых значениях толщины пленок YBCO связан с тем, что, кроме собственных экспериментальных результатов, приведены данные из работ, в которых образцы получали различными методами на подложках из разного материала [15–19]. Как видно из графиков, с уменьшением длины когерентности зависимости  $T_c(d)$  становятся более крутыми и заметное уменьшение критической температуры начинает наблюдаться при более тонких пленках.

Имеются два наиболее развитых теоретических подхода, позволяющих объяснить наблюдаемый эффект в тонких пленках. Первый основан на предположении, что все сверхпроводящие пленки являются сэндвичами из сверхпроводящего и несверхпроводящего материалов. Как правило, это обусловлено процессами химического взаимодействия поверхности образца с атмосферой и формированием окисного слоя, что особенно характерно для переходных металлов. Второй подход предполагает возрастание роли флуктуаций параметра сверхпроводящего порядка и электромагнитного поля при изменении геометрических размеров сверхпроводника. С наибольшей вероятностью данный эффект может наблюдаться в образцах с высоким электросопротивлением, низкими длинами свободного пробега электронов, а значит, низкими значениями длины когерентности (так как  $\xi(0) = 0,85(\xi_0 l_{tr})^{1/2}$ ), где  $\xi_0$  – микроскопическое значение длины

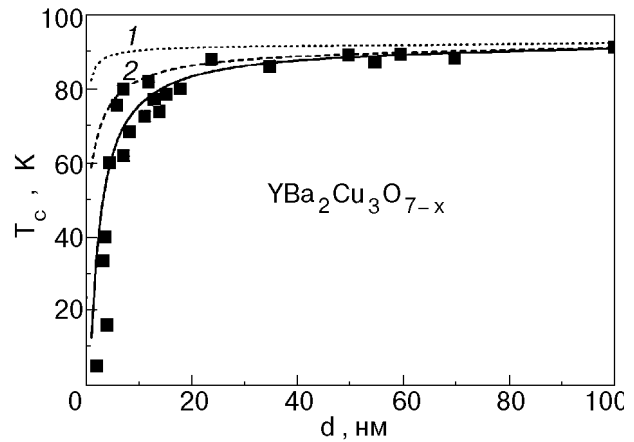


Рис. 3. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода от толщины пленок  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Сплошная кривая – расчет с учетом эффекта близости, пунктирные – расчет в рамках флуктуационной модели для  $\rho_0 = 100$  мкОм·см (1) и 1 мкОм·см (2).

когерентности;  $l_{tr}$  – длина свободного пробега электрона.

## 2. Обсуждение результатов

Теоретическое описание эффекта близости на примере двухслойных сэндвичей для сверхпроводников со слабым электрон-фононным взаимодействием было дано де Женом [2]. Кресин в своей работе [3] развил этот подход для сверхпроводников с сильной связью, к которым можно отнести некоторые металлы переходной группы и соединения на их основе. Поэтому для анализа полученных экспериментальных данных можно воспользоваться аналитическими выражениями, приведенными в [3].

Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода от толщины пленки, можно представить в следующем виде:

$$\ln \left( \frac{T_c}{T_{cs}} \right) = - \frac{\delta}{d_s}; \quad \delta = \frac{N_n}{N_s} d_n \ln \left( \frac{\omega_s}{T_{cs}} \right). \quad (1)$$

Здесь  $d_s$  – толщина сверхпроводящего слоя пленки;  $d_n$  – толщина нормального слоя пленки;  $T_{cs}$  – критическая температура перехода сверхпроводящего слоя пленки без учета влияния эффекта близости;  $N_n$  и  $N_s$  – плотности электронных состояний в нормальном и сверхпроводящем слоях пленки;  $\omega_s$  – характерная частота фононов. Естественно предполагать, что в толстых пленках  $d_s \gg d_n$ , если за нормальный слой принимать глубину поверхности пленки, на которую она прореагировала с атмосферой. Поэтому для

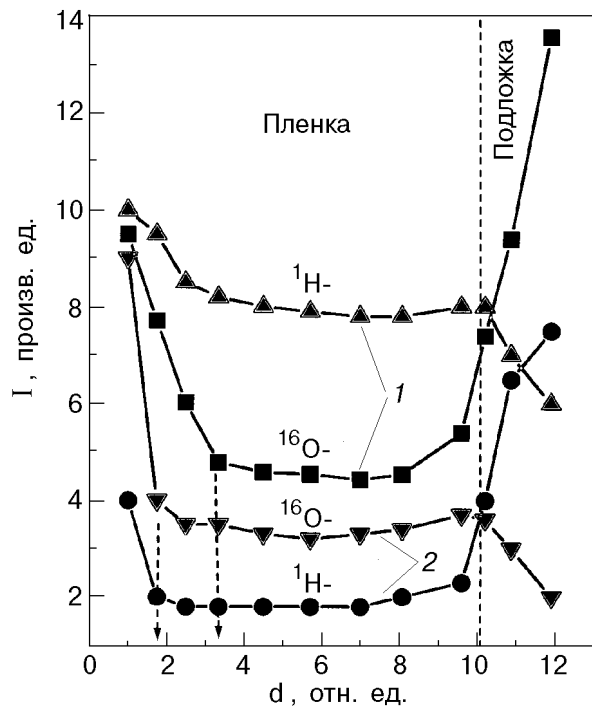


Рис. 4. Концентрационные профили ионов кислорода и водорода в пленках ниобия, полученных при температурах подложки  $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$  (1) и  $800^\circ\text{C}$  (2).

больших толщин критическая температура стремится к насыщению ( $T_c \approx T_{cs}$ ).

Полагая, что для ниобия  $T_{cs} = 9,2$  К, а величина  $d_s$  соответствует реальной толщине образцов, методом варьирования параметра модели  $\delta$  были построены теоретические кривые  $T_c(d)$ , которые наиболее точно описывали экспериментальные зависимости (см. рис. 1). Оказалось, что для пленки ниобия, полученной при температуре подложки  $T_{\text{sub}} = 650^\circ\text{C}$ , экспериментальная и теоретическая кривые наилучшим образом согласуются друг с другом при  $\delta = 40$ ; а для пленки, полученной при  $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ , при  $\delta = 70$ .

Если принять, что для ниобиевых пленок  $\omega_s \approx 110$  К, а  $N_n/N_s \approx 0,8$  [20], то можно оценить толщину нормального слоя исследованных образцов. Для пленок Nb, осажденных при  $T_{\text{sub}} = 650$  и  $400^\circ\text{C}$ , толщины  $d_n$  равны соответственно 20 и 28 нм. Эти результаты достаточно хорошо согласуются с данными анализа концентрационных профилей ионов кислорода, полученными методом масс-спектрометрии вторичных ионов (рис. 4). Как видно на рис. 4, диффузия атомов кислорода в пленку происходит на тем меньшую глубину, чем выше была температура подложки. Стрелками показана относительная глубина поверхностного

слоя пленки с повышенным содержанием кислорода: для  $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$  этот слой  $\approx 0,32 d$  ( $\approx 35$  нм), для  $T_{\text{sub}} = 800^\circ\text{C}$  он  $\approx 0,18 d$  ( $\approx 20$  нм),  $d$  — общая толщина пленок ( $\approx 110$  нм).

Для нитридов ванадия и тантала обработка экспериментальных зависимостей  $T_c(d)$  с помощью выражений (1) приводит к значению  $\delta = 4$ , что видно на рис. 2. Полагая, что отношение плотностей электронных состояний в нормальном и сверхпроводящем слоях, а также характерные фононные частоты для них незначительно отличаются от ниобиевых пленок, можно определить толщину нормального приповерхностного слоя  $d_n \approx 2$  нм. Для сравнения на графике показана теоретическая кривая  $T_c(d)$ , полученная в рамках флуктуационной модели Кулика с использованием выражения [4]

$$\frac{T_{co} - T_c}{T_{co}} = \frac{e^2 R^*}{8\hbar} \ln \left( \frac{8\hbar}{e^2 R^*} \right); \quad (2)$$

где  $T_{co}$  — критическая температура без учета флуктуаций;  $R^* = (\sigma_0 d)^{-1}$  — сопротивление пленки на квадрат,  $\sigma_0$  — удельная остаточная электропроводность;  $e^2/16\hbar = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$ . Значения удельных остаточных электросопротивлений исследованных пленок нитридов  $\rho_0$  соответствовали 57,9 мкОм·см для TaN и 55,7 мкОм·см для VN. На рис. 2 видно, что полученная кривая заметно отличается от экспериментальных данных. Вероятно, эффекты флуктуаций параметра порядка сверхпроводящей фазы и электромагнитного поля в пленках нитридов переходных металлов не могут играть существенной роли, а наблюдаемое уменьшение величины критической температуры сверхпроводящего перехода в основном связано с проявлением эффекта близости.

Этот вывод подтверждается тем, что нитриды переходных металлов, как правило, обладают высокой коррозионной стойкостью, поэтому полученные на их основе тонкие пленки практически не подвержены процессам окисления из-за взаимодействия с атмосферой.

Проведенный анализ экспериментальных кривых  $T_c(d)$  для пленок YBCO в рамках модели де Жена–Кресина показывает, что наилучшее согласие с теоретической кривой наблюдается при значении подгоночного параметра  $\delta = 2$ . На рис. 3 данная теоретическая кривая изображена сплошной линией. Полагая, что несверхпроводящий поверхностный слой может быть образован вследствие отклонения соединения YBCO (1-2-3) от стехиометрии по

кислороду, можно считать, что среднее значение плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми изменится незначительно, т.е.  $N_n/N_s \approx 1$ . Выбирая характерную частоту фононов, фигурирующую в модели, как половину дебаевской частоты  $\omega_s \approx 200$  К [21], можно оценить толщину нормального слоя  $d_n \approx 2,5$  нм. Существование такого «испорченного» слоя подтверждается исследованиями поверхностного сопротивления в СВЧ диапазоне частот [22] и данными о концентрационных профилях вторичных ионов [23].

С другой стороны, на рис. 3 видно, что в отличие от пленок нитридов переходных металлов зависимость  $T_c(d)$  для пленок YBCO может быть достаточно разумно описана в рамках флуктуационной модели. Так, например, кривая 1 рассчитана из выражения (2) для величины удельного остаточного электросопротивления  $\rho_0 = 100$  мкОм·см, а кривая 2 — для  $\rho_0 = 1$  мОм·см. Именно такие величины остаточного электросопротивления и наблюдаются для большинства исследованных пленочных образцов системы YBCO.

### Заключение

Из экспериментальных зависимостей критической температуры сверхпроводящего перехода от толщины пленок следует, что уменьшение длины когерентности приводит к более резкому падению  $T_c$  в области малых толщин. Подобная ситуация может наблюдаться в сверхпроводниках с подавленным эффектом близости. Действительно, кривая  $T_c(d)$  в отсутствие эффекта близости для низкоомных сверхпроводников должна иметь форму ступеньки, а критическая температура достигать величины, характерной для массивного образца при образовании первого монослоя растущей пленки. В высокоомных сверхпроводниках, к которым можно отнести ВТСП, даже в отсутствие эффекта близости кривая  $T_c(d)$  может заметно отличаться от идеальной из-за возникновения сильных флуктуаций электромагнитного поля и параметра порядка. Однако сделать однозначный вывод в пользу любого из рассмотренных механизмов понижения  $T_c$  для ВТСП пленок в настоящее время представляется затруднительным из-за сильного влияния особенностей микроструктуры, кристаллического строения и концентрации дефектов на их сверхпроводящие и физические свойства. С другой стороны, решение этого вопроса представляется чрезвычайно важным при разработке на

их основе полосковых резонаторов, линий задержки или других элементов СВЧ техники, требующих низких энергетических потерь за счет сопротивления и высоких уровней добротности.

Автор выражает благодарность С. П. Ченакину за проведение анализа пленок ниобия методом ВИМС. Работа выполнена в рамках договора № 2/573 с Министерством Украины по делам науки и технологий.

1. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических пленок*, Атомиздат, Москва (1979).
2. P. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
3. V. Z. Kresin, *IEEE Trans. on Magn.* **21**, 524 (1985).
4. И. О. Кулик, *Письма в ЖЭТФ* **14**, 341 (1971).
5. Ю. Н. Овчинников, *ЖЭТФ* **64**, 719 (1973).
6. М. А. Васильев, Г. Г. Каминский, В. Г. Прохоров, В. М. Пан, С. П. Ченакин, В. Т. Черепин, *УФЖ* **22**, 1028 (1977).
7. В. А. Комашко, В. А. Носков, В. Н. Статкевич, *Кристаллография* **27**, 1204 (1982).
8. В. Г. Прохоров, В. И. Маууй, В. А. Васько, *СФХТ* **6**, 505 (1992).
9. N. R. Werthamer, F. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
10. В. М. Пан, В. Г. Прохоров, Г. Г. Каминский, *ФНТ* **6**, 968 (1980).
11. V. M. Pan, V. G. Prokhorov, V. A. Komashko, G. G. Kaminsky, M. A. Kuznetsov, and C. G. Tretiatchenko, *IEEE Trans. on Magn.* **25**, 2000 (1989).
12. И. М. Дмитренко, А. С. Сидоренко, Н. Я. Фогель, *ФНТ* **8**, 1153 (1982).
13. V. M. Pan, V. G. Prokhorov, S. V. Gaponov, G. G. Kaminsky, V. I. Matsui, D. V. Kuzin, M. D. Strikovsky, and C. G. Tretiatchenko, *Cryogenics* **29**, 392 (1989).
14. T. K. Worthington, W. J. Gallagher, and T. R. Dinger, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1160 (1987).
15. S. C. Fan and R. E. Somekh, in: *Applied Superconductivity*, D. Dew-Hughes (ed.) Inst. Conf. ser. No 148, **2**, 923 (1995).
16. M. Yeadon, M. Aindow, and J. S. Abell, in: *Applied Superconductivity*, D. Dew-Hughes (ed.) Inst. Conf. ser. No 148, **2**, 991 (1995).
17. K. Kamigaki, H. Terauchi, and T. Terashima, *J. Appl. Phys.* **69**, 3653 (1991).
18. I. Raistrick, M. Hawley, and J. Beery, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3177 (1991).
19. J. Burger, M. Lippert, and W. Dorsch, *Appl. Phys.* **A58**, 49 (1994).
20. М. Е. Гершензон, В. П. Кошелец, *ЖЭТФ* **50**, 572 (1980).
21. S. E. Stupp, T. A. Friedmann, J. P. Rice, R. A. Schweinfurth, D. A. Van Harlingen, and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev.* **B43**, 13073 (1991).
22. V. F. Tarasov, V. F. Taborov, V. G. Prokhorov, and V. M. Pan, *Czech. J. Phys.* **46**, 1067 (1996).
23. M. A. Vasiliev and V. V. Martynuk, *J. Elect. Spectr. Relat. Phenomena* **68**, 485 (1994).

---

The dependence of critical transition temperature on thickness of superconducting films with different coherence lengths

V. G. Prokhorov

The experimental dependences of superconducting transition critical temperature on thickness

for niobium, VN, TaN and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films are obtained. It is shown that for superconductors with small coherence lengths the fluctuations of electromagnetic field and superconducting ordering parameter may contribute to the decrease of critical temperature in parallel with the proximity effect.