

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ИНДИЯ В МАТРИЦЕ ОПАЛА

Н. Ю. Михайлин^{a*}, *Ю. М. Гальперин*^{a,b}, *В. И. Козуб*^a, *Ю. А. Кумзеров*^a,
М. П. Волков^a, *С. Г. Романов*^a, *А. В. Фокин*^a, *Д. В. Шамшур*^a

^a *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

^b *Department of Physics, University of Oslo
PO Box 1048 Blindern, 0316 Oslo, Norway*

Поступила в редакцию 30 октября 2018 г.,
после переработки 15 ноября 2018 г.
Принята к публикации 27 ноября 2018 г.

Изучены магнитные свойства нанокompозита In–опал, представляющего собой плотноупакованную систему шаров SiO₂ одинакового диаметра D с заполненными металлом полостями (изучены серии опалов с $D = 190$ нм, 230 нм, 290 нм). Измерены зависимости намагниченности m образцов от температуры T , а также от внешнего магнитного поля H при различных температурах ниже критической температуры сверхпроводящего (СП) перехода T_c . Определены параметры СП-перехода: T_c и критическое магнитное поле H_c . В зависимости $m(H)$ при понижении температуры ниже 2.6 К появляются скачки намагниченности m , квазипериодичные по H , число которых увеличивается как при увеличении скорости развертки dH/dt , так и при уменьшении характерного размера включений In в нанокompозите. Предложена модель, описывающая разрушение сверхпроводящего состояния при увеличении внешнего магнитного поля. Согласно этой модели, когда экранирующий ток достигает критического значения в приповерхностном слое нанокompозита, происходит лавинообразное проникновение поля в объем. После этого СП-состояние восстанавливается, и магнитное поле «замораживается» в структуре нанокompозита.

DOI: 10.1134/S0044451019050134

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование сверхпроводящих наноструктур представляет большой интерес, так как в таких структурах физические свойства, в том числе параметры сверхпроводящего (СП) состояния, меняются в зависимости от размера и взаимного расположения СП-гранул. Изучение композитных СП-объектов не только позволяет определить механизмы, определяющие параметры СП-состояния на нанометровом масштабе, но и способствует созданию новых материалов с уникальными заданными свойствами. Современные технологии позволяют создавать наноструктуры различных типов: сверхтонкие пленки, двумерные СП-системы,

полученные методом нанолитографии, или наноструктуры, созданные путем заполнения регулярных и нерегулярных пористых матриц, к примеру, опалов или пористых стекол, СП-металлом. Преимущество последних состоит в том, что таким образом можно создавать как двумерные, так и трехмерные упорядоченные и неупорядоченные массивы наночастиц с различными характерными диаметрами (D от 100 нм до 2 нм). Исследования различных структур подобного типа показали, что сетка СП-частиц обладает свойствами, характерными для сверхпроводника второго рода [1]. В них наблюдаются большие значения критического магнитного поля сверхпроводящего перехода H_c (а в некоторых случаях — и критической температуры T_c) по сравнению с критическими значениями для массивного СП. Такое поведение наблюдалось в различных структурах на основе индия [1, 2] и свинца [3, 4]. Кроме того, сверхпроводящий пе-

* E-mail: mikhailin.nik@gmail.com

реход заметно уширялся, что регистрировалось по зависимостям сопротивления от температуры, $R(T)$, и от магнитного поля, $R(H)$, в области СП-перехода. В некоторых случаях на этих зависимостях наблюдались своеобразные ступеньки [1, 2]. Последнюю особенность, как правило, связывают с внутренней структурой сверхпроводящей сетки, в частности с наличием СП-гранул с различными характерными размерами. Магнитные свойства пористых матриц, заполненных сверхпроводником первого рода, также демонстрируют эффекты, отличные от массивного сверхпроводника первого рода. Одним из них является наличие скачков намагниченности m в зависимости от внешнего магнитного поля, $m(H)$, при температурах ниже критической температуры T_c . Ярко выраженные скачки были обнаружены при изучении магнитных свойств композитных структур In–опал [5–7] и в дальнейшем наблюдались в нанокompозитах Pb–опал [3] и в Pb–пористое стекло [4]. Интерес к скачкам намагниченности обусловлен тем, что они часто встречаются в различных сверхпроводниках второго рода, например, в MgB_2 [8] и в пниктидах [9]. Теоретическое описание этого эффекта часто основано на концепции так называемой термомагнитной неустойчивости, когда движение магнитных вихрей в материале вызывает локальное выделение тепла, которое приводит к локальному повышению температуры и, в свою очередь, ослабляет пиннинг вихрей. В результате создается положительная обратная связь и происходит лавинообразное проникновение магнитного поля в материал. В работе [10] проведено численное моделирование зависимости $m(H)$ для композита Pb–пористое стекло на основе адиабатической модели, не учитывающей конечную теплопроводность. В настоящей работе были изучены магнитные свойства нанокompозитов In–опал с различными геометрическими параметрами структуры в области СП-перехода. Выбор опала в качестве матрицы обусловлен возможностью в широких пределах изменять характерные размеры пор матрицы, а значит, и размеры частиц In-сетки. Как было показано в работах [1, 3], электрические и магнитные свойства нанокompозита In–опал зависят от характерного размера составляющих его частиц сверхпроводника, таким образом, изучение образцов In–опал с различными параметрами представляет интерес. В данной работе изучены зависимости $m(H)$ в ряде нанокompозитов In–опал с последовательно изменяющимся характерным размером частиц In-сетки при температурах ниже T_c и различных скоростях развертки магнитного

поля. Предложена модель, объясняющая скачки магнитного потока, возникающие в данной системе.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные нанокompозиты на основе опала представляют собой плотноупакованную гранецентрированную кубическую структуру одинаковых (с точностью до 5%) сфер SiO_2 [11], поры которой (между соприкасающимися шарами диаметра D) заполнены сверхпроводящим металлом — In (см. рис. 1а). Использовались три серии опалов с различным диаметром сфер ($D = 190$ нм, 230 нм, 290 нм). В матрице опала между шарами SiO_2 образуются полости двух типов: октаэдрические (О-полости) с характерным размером $d(O) = 0.41D$ и тетраэдрические (Т-полости) с $d(T) = 0.23D$, соединенные между собой каналами переменного сечения с наименьшим размером $d(b) = 0.15D$. Использование опалов с различным D позволяет изменять внутреннюю геометрию пор матрицы. Кроме того, размер пор варьировался путем осаждения в них заданного числа монослоев оксида титана [12, 13] (таблица). В работе [1] проведено детальное описание процедуры определения диаметров внутренних полостей опала, характерные размеры которых для исследованных композитов приведены в таблице. Для приготовления нанокompозита In–опал расплавленный индий вводился под давлением в полости образцов опала [14], при этом достигалось полное заполнение пустот. Как видно на рис. 1а, нанокompозит In–опал представляет собой регулярную металлическую сетку, отображающую внутреннюю структуру опала. Она состоит из крупных гранул ($d(O), d(T) > 25$ нм), соединенных тонкими (до 12 нм) перемычками. Сетка является упорядоченной, имеет сквозную проводимость, размеры гранул зависят от размеров пор диэлектрической матрицы. Размеры образцов составляли $5 \times 2 \times 0.4$ мм³. Все изученные образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ); характерные электронномикроскопические фотографии обр. 3-3 показаны на рис. 1б,в. На них наблюдается упорядоченная структура сфер SiO_2 и частиц In между ними (как в микромасштабе 300 нм на рис. 1б, так и в макромасштабе 10 мкм на рис. 1в). Пory структуры в основном заполнены металлом (светлый контраст), пустыми остаются только небольшие кластеры. Видно, что индий образует регулярную непрерывную трехмерную сетку в пустотах диэлектрической матрицы

Таблица

№	n	D , нм	$d(O)$, нм	$d(T)$, нм	$d(b)$, нм	T_c , К
1-1	0	230	72	28	12	3.95
1-2	23	230	89	46	30	3.61
1-3	54	230	81	37	21	3.66
2-1	0	290	120	65	45	3.49
2-2	20	290	115	60	40	3.5
2-3	40	290	109	55	34	3.51
2-4	60	290	104	49	29	4
3-1	0	190	79	43	29	3.46
3-2	20	190	73	37	24	3.47
3-3	40	190	68	32	19	3.55
3-4	60	190	63	27	13	3.58

Примечание. № — номер образца, n — количество нанослоев TiO_2 на внутренних поверхностях опала; D — диаметр сфер SiO_2 ; $d(O)$, $d(T)$ и $d(b)$ — диаметры соответственно окто- и тетраэдрических полостей и перемычек между ними. Температура СП-перехода T_c получена из температурной зависимости электросопротивления R [1]. Для всех образцов указаны значения T_c , определенные из условия $R(T_c) = 0.5R_N$, где R_N — сопротивление в нормальном состоянии.

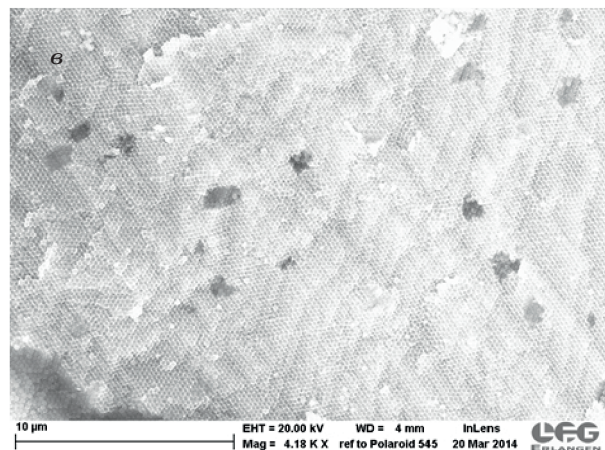
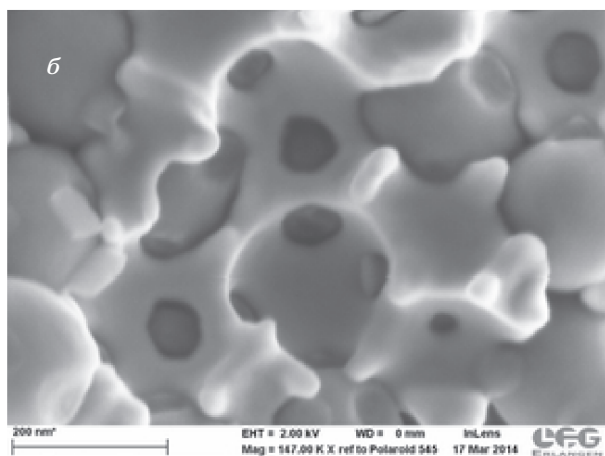
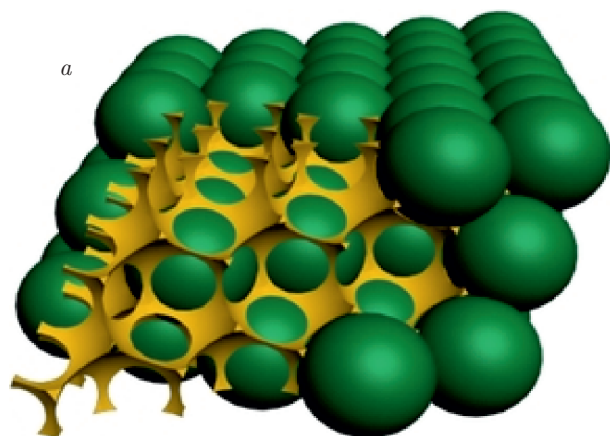


Рис. 1. (В цвете онлайн) а) Схематическое изображение структуры опала: матрица из сфер SiO_2 (зеленый) заполнена металлом (In, желтый). б) СЭМ-изображение свежего скола нанокompозита In-опал № 3-3 в масштабе 300 нм; в) СЭМ-изображение свежего скола нанокompозита In-опал № 3-3 в масштабе 10 мкм, где светлый контраст — In-сеть в матрице сфер SiO_2 , темный контраст — сами сферы SiO_2 , отдельные темные пятна — небольшие кластеры, не заполненные металлом

опала (темные сферы на рис. 1а). Структура металлических включений имеет вид правильной решетки замкнутых контуров из О- и Т-гранул индия, соединенных между собой мостиками меньшего сечения.

Измерения температурных и магнитопольных зависимостей намагниченности $m(T, H)$ нанокompозитов In-опал проводились с помощью вибрационного магнитометра на установке Quantum Design PPMS 14 Тл в температурном интервале 300 К–1.5 К в магнитных полях до 14 Тл. Измерения $m(H)$ проводились при непрерывной развертке поля с заданной скоростью, в одном цикле снимались данные в 4–5 квадрантах ($H = 0 \rightarrow +H \rightarrow 0 \rightarrow -H \rightarrow 0$) или больше для установления воспроизводимости картины. Значение остаточного поля в СП-соленоиде находилось в пределах менее ± 100 Э, и отогрев образцов до $T > T_c$ между циклами измерений не проводился, из-за этого начальное значение $m(H = 0)$ может отличаться от нуля за счет захваченного образ-

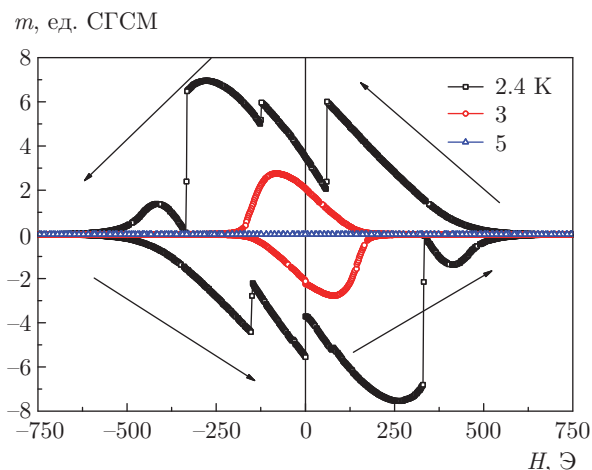


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимость намагниченности m наноконпозита №2-4 от магнитного поля H при различных температурах. Скорость развертки магнитного поля $dH/dt = 10$ Э/с. Стрелками указано возрастание и спад магнитного поля

цом поля. Это не оказывало заметного влияния на результаты эксперимента, так как изменение $m(H = 0)$ может привести только к изменению вида первого квадранта зависимости $m(H)$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Отметим, что электронно-микроскопические, температурные и магнитопольевые исследования $m(T, H)$ были проведены на всех образцах, указанных в таблице. Ниже на рис. 2–7 представлены характерные зависимости $m(H)$ для всех изученных наноконпозитов. На рис. 2 приведена типичная картина магнитопольевой зависимости $m(H)$ в образце №2-4 при температурах $T < 5$ К. В нормальном состоянии ($T_c < T < 5$ К) заметного изменения магнитного момента с изменением H не наблюдается. При температурах ниже критической на зависимости $m(H)$ возникает гистерезис, характерный для диамагнитного отклика СП-кольца [15]. При $T = 2.4$ К на зависимости $m(H)$ наноконпозита №2-4 появляются квазипериодические скачки ($m \rightarrow 0$) как при нарастании, так и при спаде внешнего магнитного поля (рассматриваются четыре квадранта в координатах $m-H$). Температура влияет на зависимость $m(H)$ наноконпозитов следующим образом: при T близкой к T_c наблюдается гистерезис без скачков, при понижении T появляются скачки с большой амплитудой (рис. 3а). Дальнейшее уменьшение температуры сопровождается появлением в малых магнитных полях области с нерегулярными

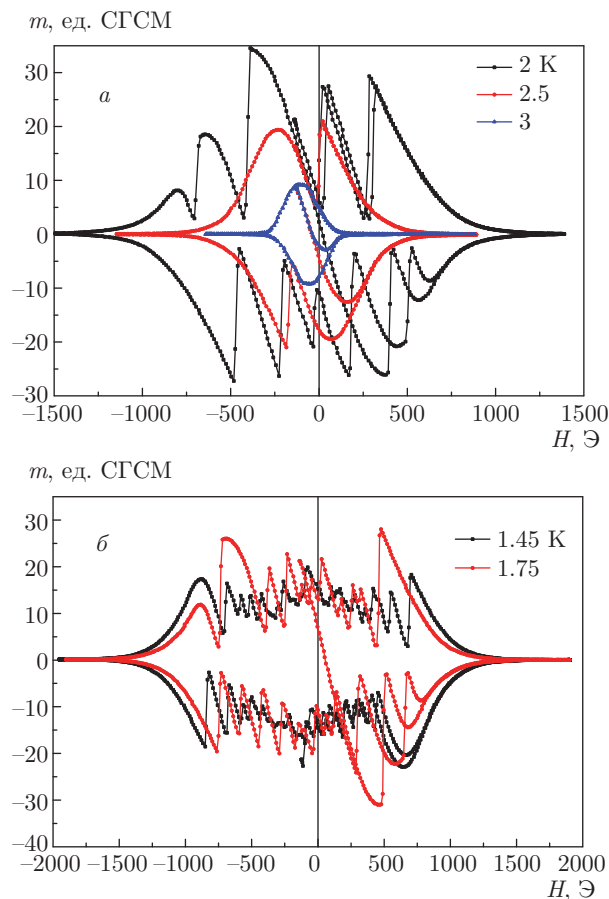


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зависимость намагниченности m от магнитного поля H при различных температурах ниже критической T_c в образце №3-4. Скорость развертки $dH/dt = 10$ Э/с

скачками малой амплитуды (рис. 3б), при этом в более высоких полях сохраняется область со скачками большой амплитуды. Область полей, занимаемая скачками с малой амплитудой, увеличивается при понижении температуры (рис. 3б). В области температур ($T \geq 2$ К), в которой не наблюдаются скачки с малой амплитудой, максимум намагниченности наблюдается вблизи $H = 0$, величина максимума m растет с понижением температуры (рис. 3а).

На рис. 4 и 5 показано, как меняется зависимость $m(H)$ при изменении скорости развертки магнитного поля для структур №1-1, №1-3, №2-2. Как видно на рис. 4, в обр. №2-2 в диапазоне скоростей ниже $dH/dt \sim 30$ Э/с зависимость $m(H)$ остается неизменной, если не учитывать небольшие изменения положения скачков. В обр. №1-1, №1-3 при увеличении скорости развертки dH/dt наблюдается рост числа скачков намагниченности (см. рис. 5). Рисунки 5б, 6 демонстрируют переход из режима без скач-

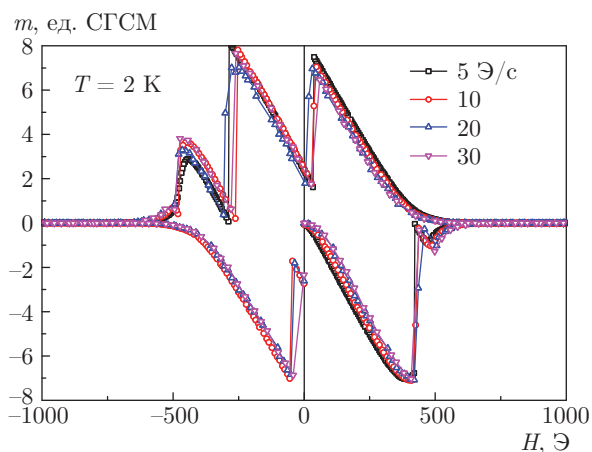


Рис. 4. (В цвете онлайн) Зависимость намагниченности m нанокompозита № 2-2 от магнитного поля при $T = 2$ К при различных скоростях развертки магнитного поля. Показано четыре цикла измерений $m(H)$ при разных dH/dt

ков $m(H)$ при $dH/dt = 10$ Э/с к режиму со скачками при увеличении скорости развертки dH/dt . Можно предположить, что зависимость числа скачков от скорости развертки начинает проявляться только при достаточно большом значении dH/dt (больше 20 Э/с на рис. 5), которое может зависеть от температуры измерения и от характерного размера частиц в образце. На рис. 5б также видно, что при двух последовательных проходах (циклах изменения магнитного поля) в одинаковых условиях положение и величина скачков $m(H)$ совпадают с высокой точностью. Отметим, что в обр. № 1-1 (рис. 7) эффект скачков $m(H)$ наблюдается уже при $T = 3.44$ К, близкой к температуре СП-перехода $T_c \approx 3.95$ К (определенной из резистивных измерений).

Уменьшение размера перемычек $d(b)$ сетки In в композите In-опал приводит к росту критического поля нанокompозита H_c , определенного из зависимости $m(H)$ (рис. 6). На другие параметры, такие как температура появления скачков $m(H)$, их количество при различных T , а также их амплитуду, может влиять не только характерный размер перемычек сетки $d(b)$, но и совершенство структуры конкретного образца (например, наличие в нем трещин, пустот и/или макроблоков с различной ориентацией). Таким образом, в нанокompозитах In-опал с различным минимальным диаметром сетки $d(b) = 12$ нм–45 нм в зависимости $m(H)$ при температуре ниже T_c наблюдается гистерезис, связанный с захватом магнитного потока СП-структурой нанокompозита. Дальнейшее понижение температуры приводит к возникновению скачков намагниченнос-

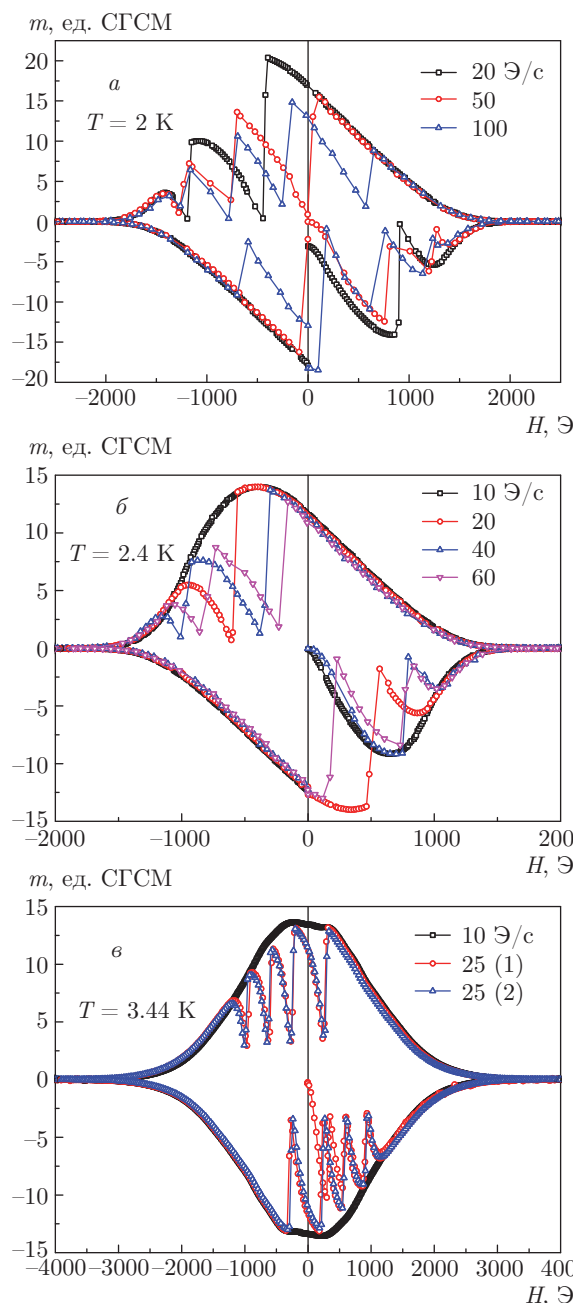


Рис. 5. (В цвете онлайн) Зависимость намагниченности m от магнитного поля H при различных скоростях развертки dH/dt при постоянной температуре: а, б — в образце № 1-3, в — в образце № 1-1

ти вплоть до $m \sim 0$, как показано на рис. 7 при $T = 3.03$ К для обр. № 1-1. Картина зависимости $m(H)$ усложняется при $T < 2$ К: как видно на рис. 7, появляется область вблизи $H = 0$, в которой m испытывает малые колебания.

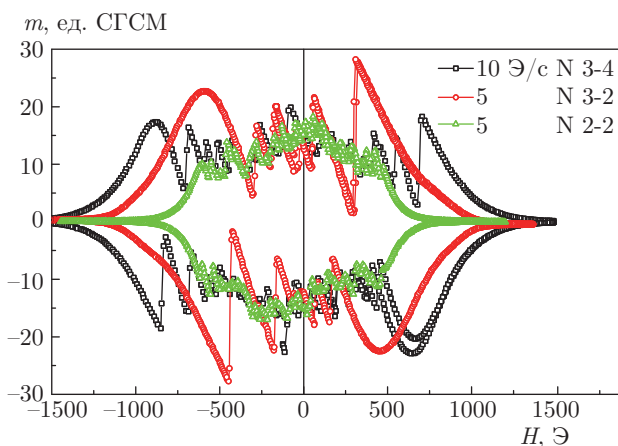


Рис. 6. (В цвете онлайн) Последовательное изменение магнитопольевых зависимостей намагниченности $m(H)$ при уменьшении минимального диаметра токопроводящей сетки $d(b)$ на примере наноконпозитов серий 2 ($D = 290$ нм) и 3 ($D = 190$ нм) с различным диаметром In-сетки при $T = 1.5$ К: $d(b) = 40$ нм (№ 2-2), 24 нм (№ 3-2), 13 нм (№ 3-4) при различных скоростях развертки магнитного поля dH/dt

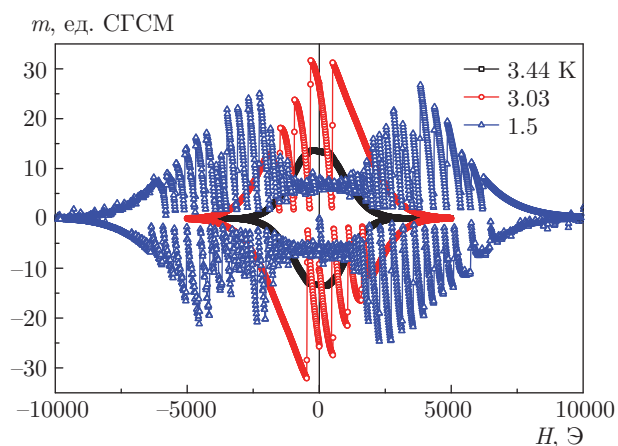


Рис. 7. (В цвете онлайн) Зависимость намагниченности m наноконпозита № 1-1 от магнитного поля H при различных температурах. Скорость развертки магнитного поля $dH/dt = 10$ Э/с

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматриваемая структура In-включений в композите In-опал имеет «ячеистый» характер, который сформирован трехмерной сеткой сверхпроводящих элементов. Будем обозначать характерную (наименьшую) толщину нити d , а характерный размер ячейки a (рис. 1а). При включении слабого внешнего магнитного поля структура находится в мейсснеровском состоянии с поверхностными экранирующими токами, распределенными на

расстоянии L в глубь от поверхности — эффективную глубину проникновения магнитного поля для ячеистой структуры. Характерное значение тока в приповерхностных нитях-перемычках обозначим j , причем будем считать, что нити достаточно тонкие ($d \ll \lambda$, где $\lambda = 64$ нм — глубина проникновения в объемном In при $T = 0$ К), так что экранирующий ток однородно распределен по сечению нити. С ростом магнитного поля значение j возрастает, и при некотором внешнем поле достигает критического значения j_c (определяемого эффектом распаривания). В результате поле скачком проникает в глубь структуры, т.е. распределяется по ячейкам. Действительно, за счет перехода внешних нитей в нормальное состояние поле занимает первую приповерхностную полосу ячеек, причем внешние нити могут вернуться в сверхпроводящее состояние. Перепад поля при этом смещается в глубь образца, за счет чего критическим становится следующий слой нитей и т.д. Характер кривых $m(H)$ свидетельствует о том, что проникновение поля носит скачкообразный, а не плавный характер в меру неоднородности характерных размеров структуры и неоднородности распределения поля у краев. Такое поведение может быть, в частности, обусловлено термомагнитной неустойчивостью, а именно, временной скачок поля и возникновение локальных резистивных участков сопровождаются выделением тепла, которое понижает критические СП-параметры окружающих областей и способствует проникновению магнитного потока в глубь. В итоге, внешнее поле оказывается почти однородно распределенным по ячейкам структуры, причем нити вновь оказываются сверхпроводящими из-за уменьшения экранирующих токов. Последующее возрастание поля приводит к формированию приповерхностных токов, по мере роста которых вновь происходят срыв и проникновение магнитного потока и т.д., до тех пор пока поле не достигает критических значений, когда уединенная нить перестает быть сверхпроводящей. Далее приведем некоторые оценки. Значение эффективной глубины проникновения L можно оценить следующим образом. При стандартном расчете глубины проникновения в СП вычисляется значение приповерхностной плотности тока при связывании его с концентрацией носителей тока n в металле. В нашей неоднородной системе можно ввести некоторую эффективную концентрацию, которая в меру отношения $(d/a)^2 \ll 1$ меньше, чем n для однородного проводника (в меру отношения сечения, занимаемого металлом, к полному сечению). Поскольку

$L \sim n^{-1/2}$, можно сделать оценку $L \sim \lambda(a/d)$. Для магнитного поля соответствующего токового слоя толщиной L и с поверхностной плотностью тока $j(L/a)/a = Lj/a^2$ получаем $H \sim (4\pi/c)(Lj/a^2)$. Таким образом, критическое значение поля H_c , при котором происходит скачок (а точнее, поверхностного перепада поля на границе структуры):

$$H_c = (4\pi/c)j_c(\lambda/ad). \quad (1)$$

Далее можно оценить «глобальное» критическое поле H_{c2} , полностью разрушающее сверхпроводимость в системе частиц, т.е. поле, разрушающее СП-состояние в изолированной нити. Поскольку поле проникает в нить и эффективность экранирующего тока по сравнению с массивным сверхпроводником понижается в $(d/\lambda)^2$ раз, получаем оценку:

$$j/d \sim (c/4\pi)H(d/\lambda)^2, \quad H \sim (4\pi/c)j_c(\lambda^2/d^3). \quad (2)$$

Таким образом, получаем $H_{c2}/H_c \sim a\lambda/d^2$. Поскольку отношение $a\lambda/d^2$ для рассматриваемых систем находится по порядку величины в пределах 3–10, именно такое количество скачков и должно наблюдаться на кривой намагниченности. Поскольку данное предсказание согласуется с экспериментом, это свидетельствует в пользу нашей простой модели. Срыв ступенчатой зависимости $m(H)$ в слабых полях в композитных образцах с минимальными параметрами перемычек, являющимися элементами слабой СП-связи In в сетке, вероятно, связан с малыми критическими токами джозефсоновских перемычек и их резкой зависимостью от магнитного поля, приложенного к перемычкам.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены магнитные свойства нанокompозитов In-опал с различными характерными диаметрами d сетки In: измерены зависимости намагниченности m образцов от температуры T , а также от внешнего магнитного поля H при различных температурах ниже T_c . Обнаружено, что в зависимости $m(H)$ при $T < T_c$ наблюдается гистерезис, а при дальнейшем понижении температуры появляются скачки намагниченности m , квазипериодичные по H . Количество скачков зависит от температуры, скорости развертки H и характерного размера d включений In в нанокompозите. Установлена связь между немонотонной зависимостью намагниченности $m(H)$ и сложной структурой трехмерной СП-сетки In в нанокompозитах In-опал. Прослежена динамика скачков намагниченности в зависимости от скорости изменения магнитного поля и температуры. Предложена

модель, описывающая разрушение сверхпроводящего состояния при увеличении внешнего магнитного поля, когда экранирующий ток достигает критического тока в приповерхностном слое нанокompозита и происходит лавинообразное проникновение поля в объем. СП-состояние восстанавливается и магнитное поле «замораживается» в структуре нанокompозита.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. V. Shamshur, A. V. Chernyaev, A. V. Fokin et al., Phys. Sol. St. **47**(11), (2005).
2. M. J. Graf, T. E. Huber, and C. A. Huber. Phys. Rev. B **45**, 3133 (1992).
3. A. E. Aliev, S. B. Lee, A. A. Zakhidov et al., Physica C **453**, 15 (2007).
4. C. Tien, E. V. Charnaya, D. Y. Xing et al., Phys. Rev. B **83**, 014502 (2011).
5. R. V. Parfeniev, D. V. Shamshur, A. V. Chernyaev et al., Proc. 9th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg, Russia, 18–22 June (2001), p. 429.
6. R. V. Parfeniev, D. V. Shamshur, M. S. Kononchuk et al., Proc. 24th Int. Conf. Low Temp. Phys., Orlando, Florida, USA, August 10–17 (2005), p. 235.
7. D. Kaczorowski, M. S. Kononchuk, R. V. Parfeniev et al., Proc. 14th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg, Russia, 26–30 June (2006), p. 321.
8. V. Chabanenko, R. Puzniak, A. Nabialek et al., J. Low Temp. Phys. **130**, 175 (2003).
9. A. K. Pramanik, S. Aswartham, A. U. B. Wolter et al., J. Phys.: Condens. Matter **25**, 495701 (2013).
10. C. Tien, A. L. Pirozerskii, E. V. Charnaya et al., J. Appl. Phys. **109**, 053905 (2011).
11. В. Н. Богомолов, Л. К. Казанцева, Е. В. Колла и др., ФТТ **29**, 622 (1987).
12. В. Б. Алесковский, *Химия твердых веществ*, Высшая школа, Москва (1978).
13. С. Г. Романов, А. В. Фокин, К. Х. Бабамуратов, Письма в ЖЭТФ **58**, 883 (1993).
14. В. Н. Богомолов, В. В. Журавлев, А. И. Задорожний, Е. В. Колла, Ю. А. Кумзеров, Письма в ЖЭТФ **36**, 298 (1982).
15. D. Shoenberg, *Superconductivity*, The University Press (1938).