

02,19,12

Теплоемкость наноструктурированного сверхпроводящего олова в магнитных полях

© А.А. Шиков^{1,2}, П.П. Паршин¹, А.А. Набережнов^{3,4}, Ю.А. Кумзеров³

¹ НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

² Московский физико-технический институт,
Долгопрудный, Московская обл., Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shikov@isssph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 14 января 2013 г.)

В области низких температур в магнитных полях до 2Т исследована теплоемкость наночастиц олова, внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор ~ 7 нм. Для наноструктурированного в стекле олова определены температуры перехода в сверхпроводящее состояние в различных магнитных полях. Построена фазовая диаграмма $H_c - T_c$. Сделана оценка верхнего критического поля и уточнены значения коэффициента электронной теплоемкости и температуры Дебая. Полученные результаты обсуждаются с привлечением модели строения наночастиц олова в пористом стекле.

Работа поддержана проектами РФФИ № 12-02-12077-ОФИ_М, 10-02-00576, 11-02-00739 и 12-02-00230.

1. Введение

Интерес к исследованию физических свойств нанокompозитных материалов, образованных при внедрении металлов в нанометровые поры диэлектрических матриц, связан, во-первых, с выявлением микроскопических причин различия свойств металлов в таких нанокompозитах и массивных металлов, а во-вторых, обусловлен перспективами их практического применения, основанными, в частности, на возможности модификации сверхпроводящих свойств металлов [1,2].

Среди таких материалов широко известны нанокompозиты на основе пористого стекла, в нанометровых порах которого находятся частицы металла. Для получения этих нанокompозитов широко используется пористое стекло типа vycor^{TM} с нерегулярной системой связанных пор [3], средний диаметр которых в зависимости от условий приготовления может составлять 5–100 нм. Поры в стекле соединяются перешейками и образуют многосвязную случайную систему извилистых каналов, пронизывающих всю толщу стекла, поэтому, когда говорят о размере пор, имеют в виду их средний диаметр, а длина поры не определена.

Нанометровые частицы металла, размещенные внутри этих пор, находятся в условиях так называемой „ограниченной геометрии“, когда их размеры ограничены стенками пор из материала матрицы, а поверхность не является свободной. Известно, что термодинамические и кинетические свойства таких наноструктурированных материалов заметно отличаются от свойств массивных образцов [4–6]. Более того, в этом случае в отличие от ультрадисперсных порошков [7] за счет взаимодействия

со стенками пор диэлектрической матрицы может происходить дополнительное изменение свойств металла, внедренного в нанометровые поры [8].

В наших предыдущих работах были опубликованы результаты исследований динамических [9,10] и сверхпроводящих [11] свойств наночастиц олова, внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор 7 нм. В [10] на основе анализа данных по спектрам тепловых колебаний атомов олова в нанокompозите и массивном образце была предложена модель строения нанокompозита стекло–олово. В [11] эта модель была развита для анализа сверхпроводящих свойств олова, наноструктурированного в пористом стекле. В частности, получил объяснение факт наличия двухступенчатых переходов в сверхпроводящее состояние в температурных и полевых зависимостях сопротивления нанокompозита. Следует заметить, что подобные двухступенчатые переходы в состоянии сверхпроводимости наблюдались и ранее в нанокompозитах на основе пористого стекла с внедренными в него легкоплавкими металлами [12–16].

В рамках предложенного подхода считается, что наночастицы олова в стекле состоят из атомов внутреннего ядра, свойства которого мало отличаются от свойств массивного металла, и атомов поверхностного слоя, для которых характерно измененное по сравнению с массивным металлом окружение. Предполагается, что толщина поверхностного слоя наночастицы олова составляет 0.6 нм [10]. Наночастицы металла соединяются друг с другом узкими контактными перешейками из атомов поверхностного слоя, в результате чего в нанокompозите образуется система гофрированных каналов, заполненных оловом. Здесь следует подчеркнуть, что,

согласно предлагаемой модели, в этих каналах всегда чередуются участки, относящиеся к внутреннему ядру наночастицы и к поверхностному слою. Таким образом, предполагается, что эти участки соединены последовательно.

Поверхностный слой, через который осуществляется контакт между наночастицами, существенно более дефектен, чем внутренняя область (тут и различные нарушения атомной структуры, и изменения локального окружения, и взаимодействие с молекулами SiO_2 и возможными примесными атомами и т.д.). Предполагается, что его удельное сопротивление заметно больше, а параметры перехода в сверхпроводящее состояние (температура T_c и поле H_c) ниже соответствующих величин, характерных для внутреннего ядра наночастицы олова. При понижении температуры образца сначала (при более высокой температуре) в состояние сверхпроводимости переходят внутренние области наночастиц, разделенные еще несверхпроводящими перешейками из атомов поверхностных слоев. При дальнейшем понижении температуры поверхностные слои также становятся сверхпроводящими, и в нанокompозите возникает единая сверхпроводящая фаза. Таким образом, согласно этой модели, сверхпроводящие свойства наноструктурированного в стекле олова определяются возникновением в нанокompозите двух сверхпроводящих фаз: фазы, состоящей только из атомов внутренних ядер наночастиц олова, и макроскопической фазы, объединяющей все атомы олова, наноструктурированного в пористом стекле, в единую сверхпроводящую систему.

Оценка на основе простых геометрических соображений [10] показывает, что 70% атомов олова сосредоточено во внутреннем ядре, а 30% локализовано в приповерхностном слое наночастицы. С другой стороны, трудно рассчитывать на то, что на глубине 0.6 nm 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, опубликованных в [11], мы эту информацию получить не могли.

Поскольку величина скачка теплоемкости при переходе образца в сверхпроводящее состояние пропорциональна объему сверхпроводящей фазы, измерение теплоемкости нанокompозита вблизи T_c и определение положения и величины скачков теплоемкости дают возможность уточнить долю атомов олова, обеспечивающих переход всей системы наночастиц олова в сверхпроводящее состояние.

С этой целью, а также для уточнения фазовой диаграммы $H_{c2}-T$, полученной из измерений сопротивления [11], на том же образце были проведены измерения

низкотемпературной теплоемкости нанокристаллического олова, внедренного в пористое стекло со средним диаметром пор 7 nm, в различных магнитных полях до 2 Т.

2. Эксперимент

Сведения о технологии синтеза образцов, а также их характеристики можно найти в работах [9–11]. Важно отметить, что средний по объему образца размер наночастиц олова, полученный из анализа ширины линий дифракционного спектра [10], составлял $\langle L \rangle = 11.2 \pm 1.7$ nm.

Теплоемкость образцов измерялась в вакуумном адиабатическом калориметре с импульсным нагревом [17] в диапазоне температур 2.2–6 К. Детали выделения теплоемкости наноструктурированного олова из теплоемкости нанокompозита приведены в [9]. 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 соленоидом.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные зависимости теплоемкости наноструктурированного олова в различных магнитных полях представлены на рис. 1, на котором данные для $H > 0$ приведены со сдвигом по оси ординат. Видно, что на температурной зависимости теплоемкости олова, наноструктурированного в порах стекла, при всех значениях магнитного поля экспериментально наблюдается только один скачок, отвечающий переходу в состояние сверхпроводимости, в отличие от данных по сопротивлению [11], полученных на тех же образцах. 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. 2 совместно с данными, полученными для тех же образцов резистивным методом, опубликованными ранее [11].

Оценка верхнего критического поля при нулевой температуре по данным измерения теплоемкости в магнитных полях согласно известному эмпирическому соотношению $H_{c2}(T) = H_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ дает величину $H_{c2}(0) \approx 2.8$ Т которая почти на два порядка превышает значение критического поля для массивного олова ($H_c(0) = 0.0308$ Т).

Наличие экспериментальных данных по теплоемкости в различных магнитных полях дает возможность

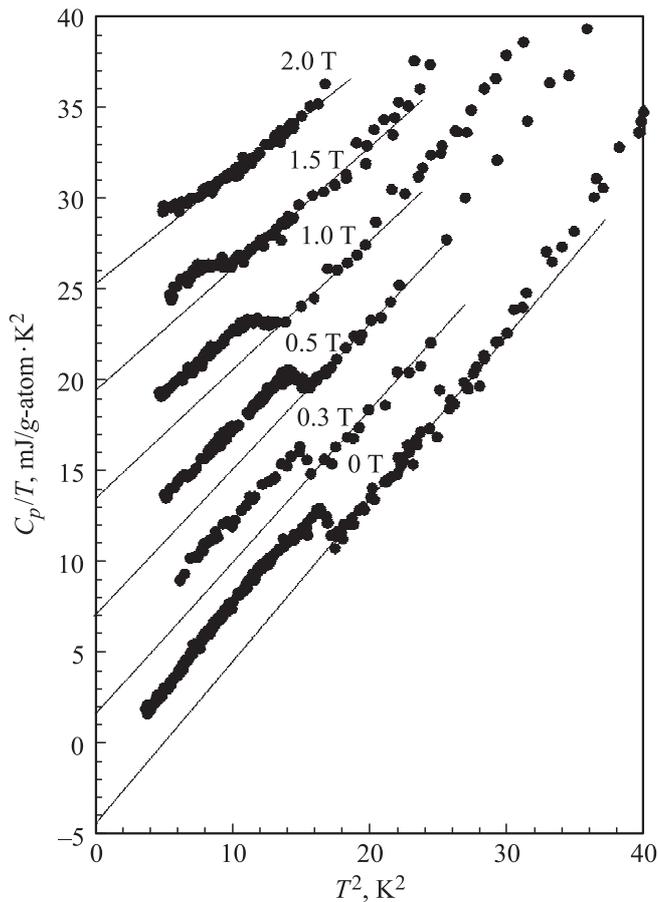


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости наноструктурированного олова в области сверхпроводящего перехода в различных магнитных полях. Числа на оси ординат приведены для температурной зависимости теплоемкости при $H = 0$. Для $H > 0$ данные представлены со сдвигом по оси ординат на $5 \text{ mJ/g-atom} \cdot \text{K}^2$ для каждой последующей зависимости. Сплошные линии для каждого значения магнитного поля H — результаты линейной экстраполяции из области нормального состояния к $T = 0 \text{ K}$.

уточнить предельные (при $T \rightarrow 0$) значения коэффициента электронной теплоемкости $\gamma(0)$ и температуры Дебая (Θ_D) для наноструктурированного олова. С этой целью зависимость C_p/T от T^2 при каждом значении магнитного поля в области нормального состояния при $T > T_c(H)$ аппроксимировалась линейной функцией $C_p(T) = \gamma^* + \beta^* T^2$ (сплошные линии на рис. 1). Поскольку наблюдаемая в эксперименте температурная зависимость теплоемкости в координатах $C_p/T - T^2$ является существенно нелинейной во всем интервале измерений, линейная аппроксимация непосредственно перед скачком возможна только в узком интервале температур. По мере подавления сверхпроводящего состояния магнитным полем область линейной экстраполяции вместе со скачком теплоемкости все более смещается в сторону низких температур, что в силу нелинейности зависимости C_p/T от T^2 приводит к существенной

зависимости коэффициентов γ^* и β^* от величины магнитного поля. С возрастанием поля (рис. 1) наблюдается увеличение отсечки на оси ординат (коэффициент γ^*) и уменьшение тангенса угла наклона аппроксимирующей прямой (коэффициент β^*). При достижении верхнего критического поля $H_{c2}(0)$ сверхпроводимость исчезает,

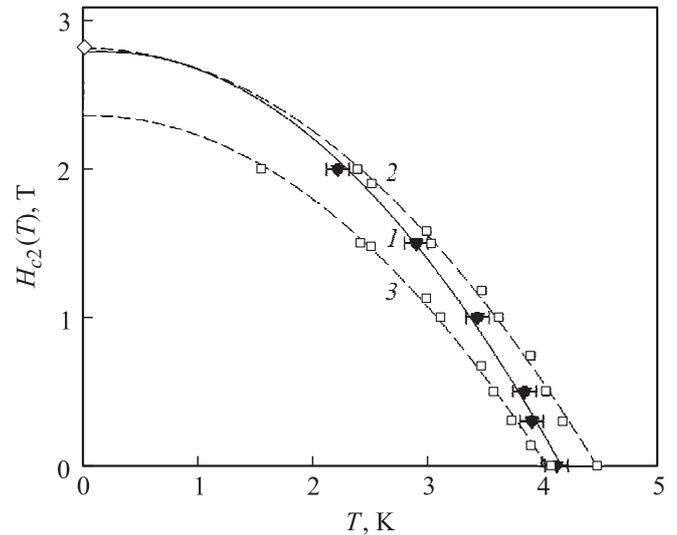


Рис. 2. Фазовые диаграммы $H_{c2}-T$ для наноструктурированного олова. 1 — построенная на основе данных измерения теплоемкости, 2, 3 — полученные резистивным методом [11] и соответствующие переходу в состояние сверхпроводимости только внутренних ядер наночастиц олова (2) и образованию макроскопической сверхпроводящей фазы (3). Светлый ромб на оси ординат соответствует величине $H_{c2}(0)$. Штриховые и сплошные линии проведены для наглядности.

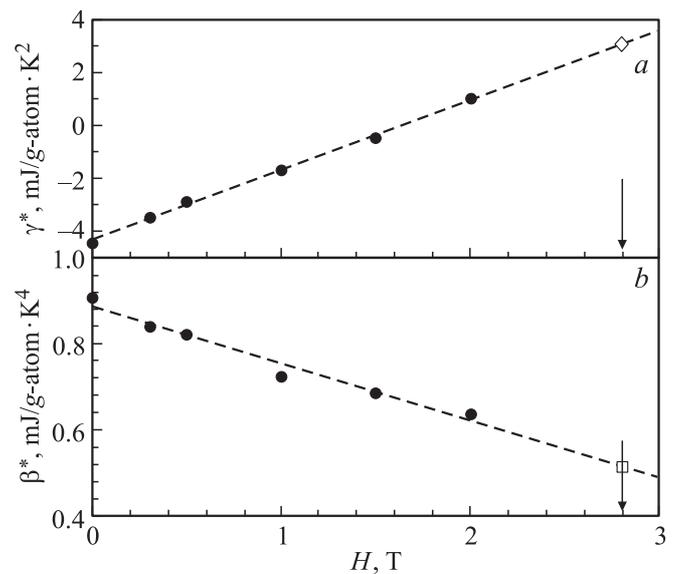


Рис. 3. Зависимость величины отсечки γ^* (a) и коэффициента β^* (b) от магнитного поля. Светлые символы — значения коэффициентов γ^* и β^* , экстраполированные к величине $H_{c2}(0)$, отмеченной стрелкой на оси абсцисс. Штриховые линии проведены для наглядности.

и олово остается в нормальном состоянии при всех температурах. В этом случае параметр $\gamma^*(H_{c2}(0)) = \gamma$ приобретает физический смысл коэффициента электронной теплоемкости, а параметр $\beta^*(H_{c2}(0)) = \beta$ связан с температурой Дебая: $\beta = 12\pi^4 R / (5\Theta_D^3)$, где R — универсальная газовая постоянная. Зависимости $\gamma^*(H)$ и $\beta^*(H)$ представлены на рис. 3, из которого видно, что они хорошо описываются линейными функциями. При экстраполяции коэффициентов $\gamma^*(H)$, $\beta^*(H)$ к величине верхнего критического поля $H_{c2}(0)$ для наноструктурированного олова были получены уточненные предельные значения коэффициента электронной теплоемкости $\gamma(0) = 3.1 \text{ mJ/g-atom} \cdot \text{K}^2$ и температуры Дебая $\Theta_D(0) = 156 \text{ K}$ при $T \rightarrow 0$ (светлые символы на рис. 3).

Как следует из данных измерения теплоемкости, в наноструктурированном в олове экспериментально наблюдается лишь один переход в сверхпроводящее состояние, температура которого (рис. 2) при всех значениях поля лежит между температурами, отвечающими двойным резистивным переходам [11]. Здесь следует отметить хорошо известный экспериментальный факт: температура сверхпроводящего перехода, найденная из измерений теплоемкости, всегда меньше или равна T_c , полученной из резистивных данных. Отсюда следует, что зависимость $H_{c2}(T)$, полученная из данных по теплоемкости и лежащая ниже кривой 2, 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%).

Величина скачка при $T = T_c$ в нулевом магнитном поле составляет $\sim 5\%$ от полной теплоемкости наноструктурированного олова (рис. 1), 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 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. По нашей оценке она составляет не более 15% от общего количества атомов олова. Если исходить из сферической формы наночастиц олова при диаметре $\langle L \rangle = 11.2 \text{ nm}$, то из этой оценки следует, что толщина поверхностного слоя составляет $\sim 0.3 \text{ nm}$. Атомы олова из этого слоя образуют ансамбль, который переходит в состояние сверхпроводимости при более низкой температуре, чем это имеет место во внутреннем ядре наночастицы, и объединяет все наночастицы металла в единую сверхпроводящую систему.

4. Заключение

1. В интервале температур $2.2 < T < 6 \text{ K}$ в магнитных полях до 2Т экспериментально исследована теплоемкость нанокompозита на основе пористого стекла с внедренным в него оловом. На температурных зависимостях теплоемкости наноструктурированного олова в различных магнитных полях в отличие от обнаруженных ранее [11] на тех же образцах двойных резистивных переходов в сверхпроводящее состояние обнаружены „одинарные“ переходы.

2. Построена фазовая диаграмма $H_c - T_c$. Определена величина верхнего критического поля $H_{c2}(0) = 2.8 \text{ T}$, которая в случае наноструктурированного олова почти на два порядка превышает значение критического поля для массивного олова.

3. Для наноструктурированного олова проведено уточнение предельных (при $T \rightarrow 0$) значений коэффициента электронной теплоемкости $\gamma(0) = 3.1 \text{ mJ/g-atom} \cdot \text{K}^2$ и температуры Дебая $\Theta_D(0) = 156 \text{ K}$.

4. Полученные результаты проанализированы с привлечением развитой ранее модели строения наночастиц олова в пористом стекле. На основе данных о величине скачка теплоемкости при сверхпроводящем переходе в наноструктурированном олове сделан вывод, что реальная доля атомов, локализованных в поверхностных слоях наночастиц и ответственных за возникновение в образце макроскопической сверхпроводящей фазы, не превышает 15% от общего количества атомов олова.

Список литературы

- [1] P. Mohanty, J.Y.T. Wei, V. Ananth, P. Morales, W. Skocpol. *Physica C* **408–410**, 666 (2004).
- [2] *Fundamentals of superconducting nanoelectronics* / Ed. A. Sidorenko. Springer-Verlag, Berlin (2011). 326 p.
- [3] P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake. *J. Chem. Phys.* **95**, 6151 (1991).
- [4] B. Fultz, C.C. Ahn, E.E. Alp, W. Sturhahn, T.S. Toellner. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 937 (1997).
- [5] S.V. Pan'kova, V.V. Poborchii, V.G. Solov'ev. *J. Phys: Cond. Matter* **8**, L203 (1996).
- [6] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Naberezhnov, S.B. Vakhruhev, I.V. Golosovsky, A.J. Kurbakov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175 503 (2002).
- [7] L. Pasquini, A. Barla, A.I. Chumakov, O. Leupold, R. Ruffer, A. Deriu, E. Bonetti. *Phys. Rev. B* **66**, 73 410 (2002).
- [8] I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **69**, 132 301 (2004).
- [9] А.А. Шиков, Г.Х. Панова, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, Д.С. Шайтура. *ФТТ* **53**, 12, 2389 (2011).
- [10] 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).

- [11] А.А. Шиков, М.Г. Землянов, П.П. Паршин, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров. *ФТТ* **54**, 12, 2026 (2012).
- [12] H.M. Jaeger, D.V. Haviland, B.G. Orr, A.M. Goldman. *Phys. Rev. B* **40**, 182 (1989).
- [13] M.J. Graf, T.E. Huber, C.A. Huber. *Phys. Rev. B* **45**, 3133 (1992).
- [14] E.V. Charnaya, C. Tien, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. *Physica C* **269**, 313 (1996).
- [15] E.V. Charnaya, C. Tien, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **58**, 467 (1998).
- [16] C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **61**, 14 833 (2000).
- [17] М.Н. Хлопкин, Н.А. Черноплеков, П.А. Черемных. Препринт ИАЭ № 3549/10. М. (1982).