

05.4;12

Эффект Джозефсона в структуре металл–полиимидная пленка–металл

© А.Н. Ионов, В.А. Закревский, И.М. Лазебник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, Гатчина

Поступило в Редакцию 27 мая 1999 г.

Показано, что в сэндвич-структуре металл–полиимидная пленка–металл проводящее состояние возникает в нулевом электрическом поле при установлении надежного электрического контакта между металлом и пленкой полиимида. При сверхпроводящих электродах в слабых магнитных полях наблюдается эффект Джозефсона, однозначно свидетельствующий о наличии сверхпроводимости в полиимидной пленке.

В работе [1] впервые сообщалось, что в сэндвич-структуре металл–полимерная пленка–металл (Me–ПП–Me) регистрируется технический нуль сопротивления, если металлические электроды находятся в сверхпроводящем состоянии. Был сделан вывод о том, что полимерная прослойка сама по себе обладает проводимостью, превышающей проводимость несверхпроводящих металлов. В качестве объекта исследования использовался атактический полипропилен, подвергнутый предварительно облучению ультрафиолетовым светом при повышенной температуре. Вследствие протекания в этих условиях интенсивной фототермоокислительной деструкции молекулярная структура органической прослойки была неопределенной. К тому же высокопроводящее состояние регистрировалось при напряженности электрического поля $E = 10^2 - 10^3$ V/cm, т.е. в условиях, когда некоторые авторы допускают прорастание металлического дендрита от электрода к электроду, связанное с ионным транспортом [2]. Эти обстоятельства, а именно невозможность надежно характеризовать объект и действие сравнительно сильного поля в совокупности, делали результат работы [1] не вполне убедительным.

Эти сомнения были сняты в работе [3]. В ней было установлено, что для тонкой пленки полифталидилиденбифенилена толщиной около 1 мкм, помещенной между двумя металлическими электродами, харак-

терно существование высокопроводящего состояния без приложения электрического поля. Для этого полимера, так же как и в случае, описанном в [1], при переходе электродов из нормального в сверхпроводящее состояние регистрировался технический нуль сопротивления. Было показано, что высокопроводящее состояние — собственное свойство структур металл–полимерная пленка–металл.

Стала очевидной необходимость получения новых данных об условиях возникновения проводящего состояния в структурах Ме–ПП–Ме и определения величины их проводимости.

В качестве объекта исследования был выбран полиимид. Полиимиды представляют собой широкий класс полимеров, для которых характерны высокая термостойкость (до 700 К), высокая радиационная стойкость и жесткость (модуль упругости до 1000 кг/мм²). В структурах Ме–Полиимид–Ме, так же как и в работе [1]: 1) проводящее состояние возникало после приложения электрического поля $E < 10^3$ В/см; 2) при низких, гелиевых температурах наблюдался технический нуль сопротивления после перехода электродов в сверхпроводящее состояние [4].

Пленки толщиной 0.7–3.0 μm готовились путем нанесения на полированную поверхность одного из электродов капли 20%-ного раствора сульфоксианилина и последующего центрифугирования, в результате чего раствор равномерно растекался на поверхности металла. Затем пленка выдерживалась 2 h при $T = 330$ К для удаления растворителя, после чего проводилась имидизация при $T = 450$ К.

В качестве материала для электродов использовались массивные олово и ниобий с чистотой по примесям не хуже, чем 99.99%. Качество полировки поверхности контролировалось с помощью интерференционного микроскопа типа МИИ-4. Степень неровности поверхности не превышала 0.08 μm . Диаметры электродов равнялись 10 и 3 mm. Исследуемая полиимидная пленка наносилась на электрод с большим диаметром. Второй электрод с меньшим диаметром прижимался к полимерной пленке с небольшим усилием. Для более равномерного прижима и исключения перекоса прижимной электрод был впрессован в шайбу из диэлектрического материала с внутренним диаметром 3 и внешним 10 mm таким образом, что электрод и непроводящая внешняя шайба составляли единую прижимную поверхность. Ряд сэндвич-структур имел ограничительную шайбу из непроводящего материала толщиной 0.7–1.4 μm . Внутреннее отверстие с диаметром 2 mm было заполнено исследуемым полиимидом. Используемые конструкции сэндвич-

структур полностью исключали непосредственный контакт электродов между собой.

Регистрация возникновения проводящего состояния в сэндвич-структуре осуществлялась с помощью цифрового вольтметра с большим входным сопротивлением, т.е. так же, как это делалось в [3]. При подключении проводящего полимера к входу цифрового вольтметра резко падало его шумовое напряжение. В этих условиях можно говорить о регистрации проводящего состояния в нулевом электрическом поле.

Экспериментально установлено, что проводящее состояние в структурах Me–ПП–Me возникает при толщине пленок $d < 1.5 \mu\text{m}$, в широком температурном интервале от 77 до 500 К. Это исключает модель образования металлического дендрита между электродами за счет ионного механизма [2], поскольку: 1) в отсутствие электрического поля ионный ток отсутствует; 2) нет электролитов, которые не замерзли бы при температуре кипения жидкого азота.

В ряде публикаций [5,6] отмечалось, что проводящее состояние в полимерных пленках возникает только после приложения одноосного механического давления. Теоретическая модель, где механическое давление играет ключевую роль в образовании проводящего состояния, была предложена в [7]. Однако здесь необходимо отметить, что во всех экспериментальных работах отмечалась небольшая величина порогового давления — меньше, чем 10^5 Pa . Вряд ли такое слабое давление может привести к изменениям в молекулярной и надмолекулярной структурах пленки или сколь-нибудь существенной деформации. В этой связи в [3] было высказано предположение, что роль механического давления заключается только в обеспечении надежного электрического контакта между полимерной пленкой и электродом. Для проверки этого предположения были проведены следующие эксперименты.

На свободную поверхность полимера в структуре металл–полимер наносилась капелька жидкого галлия¹ объемом не более 1 mm^3 , которая смачивала поверхность полимера на площади не менее чем $10^4 \mu\text{m}^2$. Как только игольчатый электрод с помощью микрометрического манипулятора вертикального перемещения касался верхней части галлиевой капельки, электрическая цепь (металл–полиамидная пленка–капля жидкого галлия–игольчатый электрод) замыкалась и вольтметр

¹ Эксперимент проводился при температуре, превышающей температуру плавления галлия (29°C), и в условиях, исключающих образование окисных пленок галлия.

мгновенно регистрировал проводящее состояние. Нагрузка на полимер в этих опытах была так мала, что говорить о ее влиянии на свойства пленки не имеет смысла. С другой стороны, жидкий металл обеспечивал хороший электрический контакт с пленкой. Отметим также, что когда в качестве нижнего электрода использовалось олово, жидкий галлий являлся также хорошим индикатором качества полимерного покрытия, ибо при наличии сквозных пустотелых каналов в полимерной пленке галлий будет смачивать нижний Sn-электрод и образовывать с ним эвтектический сплав Sn–Ga. После удаления органическим растворителем полимерного покрытия на полированной поверхности оловянного электрода должны наблюдаться кратеры в местах расположения каналов в полимерном покрытии. В нашем случае после такой процедуры качество поверхности электрода не изменялось, что говорит о хорошей однородности полимерной пленки.

В некоторых опытах вместо прижимного, массивного электрода использовался электрод толщиной $0.4 \mu\text{m}$ и диаметром $2\text{--}3 \text{mm}$, полученный напылением золота в вакууме на поверхность полиимида. Напыленный электрод, весом которого можно было пренебречь, также обеспечивал хороший электрический контакт, и проводимость структуры регистрировалась без приложения механического давления.

Полученные данные подтверждают ранее высказанное в [3] предположение о роли механического давления лишь как о средстве обеспечения надежного электрического контакта между электродом и полимером.

Обратимся теперь к исследованию низкотемпературных явлений в структуре Me–ПП–Me. Измерения напряжения (V) на сэндвич-структурах проводились 4-зондовым методом цифровыми вольтметрами типа Ц300 и В2-36 при постоянном токе, задаваемом большим нагрузочным сопротивлением. Температура ниже 4.2K получалась откачкой паров гелия, а фиксировалась с помощью моностата с точностью до 0.01K . Температура выше 4.2K получалась путем нагрева паров гелия микронагревателем, а ее изменение производилось с помощью образцового германиевого термометра типа ТСГ-1.

На рис. 1, *a*, *b* представлены низкотемпературные зависимости сопротивлений (R) для структур Sn–ПП–Sn (*a*) и Nb–ПП–Nb (*b*). Известно, что олово переходит в сверхпроводящее состояние при температуре $T_c = 3.72 \text{K}$, а ниобий — при $T_c = 9.2 \text{K}$. Как видно из рисунка, с охлаждением у наших сэндвич-структур, начиная с T_c , наблюдается

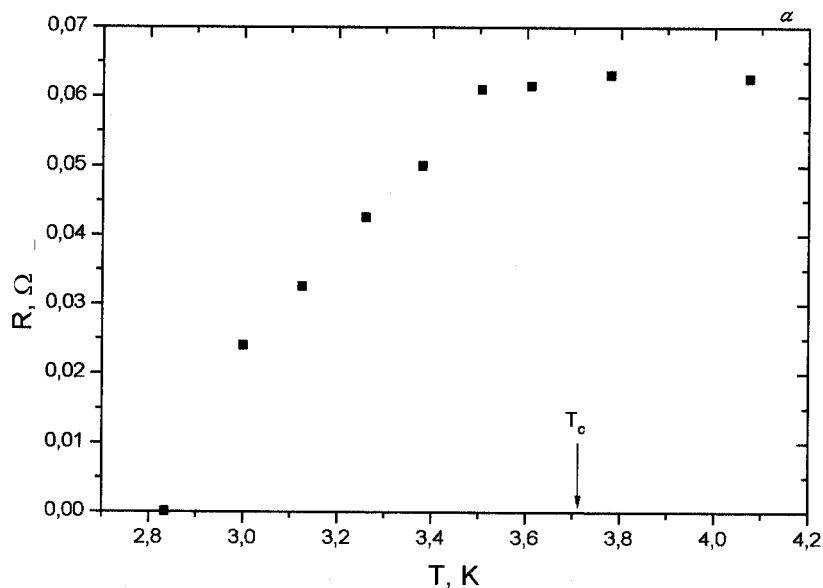


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивлений сэндвич-структур Sn-ПП-Sn (*a*) и Nb-ПП-Nb (*b*) при токе через структуры не более чем $100 \mu\text{A}$.

заметное уменьшение сопротивления вплоть до технического нуля, определяемого пределом разрешения используемой аппаратуры. Из рисунка также видно, что для Sn-ПП-Sn (*a*) и Nb-ПП-Nb (*b*) переход в технический нуль наблюдается в интервалах температур 0.9 и 4 К соответственно. В том случае, когда между металлическими электродами полиимид отсутствовал и электроды непосредственно касались друг друга, переход в технический нуль сопротивления при охлаждении происходил чрезвычайно резко, что подтверждает достаточно высокую чистоту металлов, используемых в качестве электродов. В рамках классической теории сверхпроводимости размытость перехода может указывать на флуктуационные явления в окрестности критической температуры T_c . Согласно теории (см., например, [8]), в окрестности T_c флуктуации параметра порядка вызывают появление сопротивления в сверхпроводящем состоянии при $T < T_c$ и сверхпроводящих электронов при

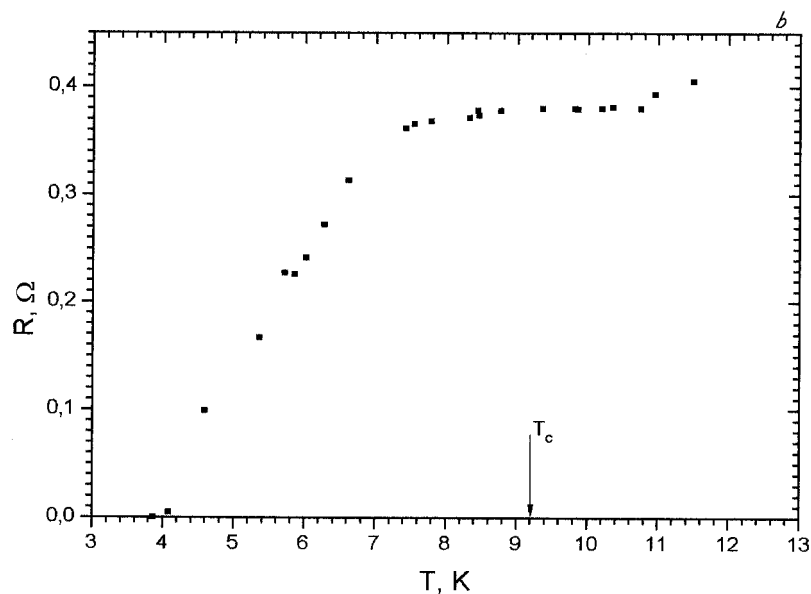


Рис. 1 (продолжение).

$T > T_c$. В чистых массивных сверхпроводниках учет таких флуктуаций не влияет заметным образом на характер сверхпроводящего перехода. В отличие от этого в двумерных и одномерных сверхпроводниках учет таких флуктуаций должен приводить к размыванию перехода по температуре. Такое поведение, действительно, наблюдается в тонких сверхпроводящих нитях и частицах, диаметр которых $d \ll \xi_0$ — длины когерентности.

В случае олова и ниобия $\xi_0 \cong 2500$ и $\xi_0 \cong 600 \text{ \AA}$ соответственно. Отсюда следует, что если наблюдаемый нами нерезкий по температуре переход в технический нуль сопротивления обусловлен существованием сверхпроводящих электронов в полиимиде, то эффективный диаметр всех сверхпроводящих полимерных каналов должен быть много меньше, чем 2500 \AA для Sn электродов и 600 \AA для Nb электродов. В этом случае исследуемые сэндвич-структуры должны представлять собой разновидность систем под общим названием "слабые звенья". Как из-

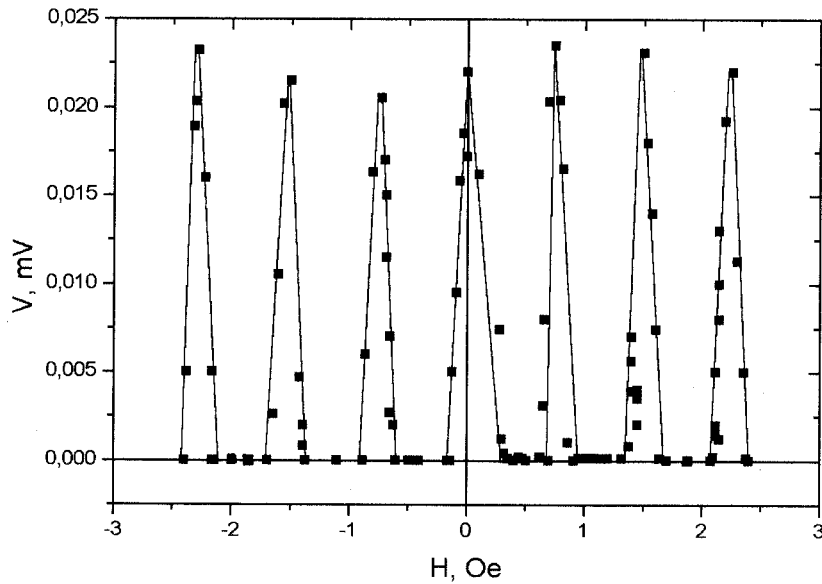


Рис. 2. Зависимость падения напряжения (V) от магнитного поля (H) для структуры Nb-ПП-Sn при температуре $T = 2.83$ К и токе через сэндвич-структуру $I \geq I_c = 163 \mu\text{A}$.

вестно, слабым звеном называется область², в которой критический ток значительно меньше, чем в соединяемых ею сверхпроводниках. В нашем случае низкий критический ток может быть связан либо с наведенной сверхпроводимостью в полимерном канале, как это имеет место в структурах сверхпроводник–нормальный металл–сверхпроводник [9], либо с точечными контактами между концами сверхпроводящего полимерного канала и сверхпроводящими электродами. В последнем случае сверхпроводимость полимерного канала может быть не связана со сверхпроводимостью металлических электродов, а механизм ее возникновения может быть отличным от классической сверхпроводимости, обусловленным слабым взаимодействием. А наблюдаемое размытие перехода обусловле-

² Эта область может быть образована мостиком с малым сечением из сверхпроводника, точечным контактом между двумя сверхпроводниками или нормальным металлом, в котором из-за эффекта "близости" появилась сверхпроводимость.

но свойствами полимерной пленки. Однако в любом случае при наличии слабой связи должен наблюдаться стационарный эффект Джозефсона, т.е. осцилляция критического тока в слабых магнитных полях [см., например, [10]]. Для проверки этого предположения мы исследовали зависимость $V(H)$ в слабых магнитных полях при такой величине тока, поперечного к магнитному полю, протекающего через структуру Nb-ПП- Sn , при которой регистрируется падение напряжения на сэндвич-структуре. На рис. 2 показана наблюдавшаяся зависимость $V(H)$, ясно указывающая на осцилляцию критического сверхпроводящего тока.

Таким образом, установлено, что: 1) в тонкой пленке полиимида, помещенной между двумя металлическими электродами, проводящее состояние возникает в нулевом электрическом поле при установлении надежного электрического контакта между металлом и пленкой полиимида; 2) в случае перехода электродов в сверхпроводящее состояние в Me-ПП-Me структурах наблюдается эффект Джозефсона, однозначно свидетельствующий о сверхпроводимости тонкой полиимидной пленки.

В заключение авторы выражают благодарность В.М. Сарыгиной и В.А. Ионову за помощь в работе.

Список литературы

- [1] Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. В. 1. С. 56–61.
- [2] Agrinskaya N.V., Kozub V.I. // Solid State Commun. 1998. V. 106. N 2. P. 111–114.
- [3] Закревский В.А., Ионов А.Н., Лачинов А.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 13. С. 89–94.
- [4] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Ривкин М.М., Тучкевич В.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. В. 11. С. 3457–3464.
- [5] Zharebov A.Yu., Lachinov A.N. // Synth. Metals. 1991. V. 44. P. 99–102.
- [6] Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Кудрявцев В.В. и др. // ВМС. 1993. Т. 35. № 1. С. 50.
- [7] Пономарев О.А., Шиховцева Е.С. // ЖЭТФ. 1995. Т. 107. В. 2. С. 637–648.
- [8] Хоэнберг П. // УФН. 1970. Т. 102. В. 2. С. 239–246.
- [9] Hsiang T.Y., Finnemore D.K. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 1. P. 154–163.
- [10] Solymar L. Superconductive Tunneling and Applications. 1972. Chapman and Hall Ltd. London. (Рус. пер. Л. Солимар. Туннельный эффект в сверхпроводниках и его применение. М.: Мир, 1974. С. 428.)