

*Письма в ЖЭТФ, том 15, вып. 8, стр. 464 - 467*

*20 апреля 1972 г.*

## **ПОВЫШЕНИЕ $T_c$ В МЕЛКОДИСПЕРСНОМ ОЛОВЕ**

*И. Г. Науменко, В. И. Петинов*

Известно, что в гранулированном олове  $T_c$  возрастает. Это наблюдалось на тонких пленках, напыленных на диэлектрические подложки [1], и гранулах олова, внедренных в пористые стекла [2]. Характерным недостатком таких образцов является то, что учесть влияние подложки на повышение  $T_c$  очень трудно. Кроме того, такие образцы не удобны для исследования влияния различных диэлектрических покрытий на повышение  $T_c$ . Способ приготовления образцов гранулированного олова прессованием мелкодисперсных частиц, который использован в настоящей работе, в значительной мере избавлен от указанных недостатков.

Нами исследовалось влияние размера частиц мелкодисперсного олова на температуру сверхпроводящего перехода. Исследования проводились на образцах, имеющих форму дисков  $\phi 8 \text{ мм}$ ,  $\delta = 1 \text{ мм}$  и приготовленных прессованием частиц под давлением 8 кбар. Плотность образцов не превышала  $5 \text{ г/см}^3$  (плотность олова  $7,29 \text{ г/см}^3$ ). Частицы были получены аэрозольным методом [3]. Размер частиц и их структура определялись с помощью электронного микроскопа. Распределение частиц по размерам для каждого образца было сравнительно небольшим, что характерно для аэрозольного метода получения частиц [3]. Форма частиц была сферической, структура соответствовала решетке  $\beta$ -олова. Частицы с поверхности окислялись на воздухе. Степень окисления и состав окисла определялись по количеству поглощенного кислорода и с помощью эффекта Мессбауэра.  $T_c$  определялось по изменению сопротивления и магнитной восприимчивости образцов. При уменьшении размера частиц и увеличении степени их окисления проводимость прессованных образцов ухудшалась. Например, при окислении частиц на глубину двух монослоев  $\sigma_{300 \text{ K}} = 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для  $r_{\text{ср}} = 500 \text{ \AA}$  и  $\sigma = 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для  $r_{\text{ср}} = 50 \text{ \AA}$ . Температурная зависимость  $\sigma$  была слабой, но указывала на металлический характер проводимости.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости  $T_c$  от  $r_{cp}$  и  $\ln(T_c/T_{c0})$  от  $1/r_{cp}$  для частиц, покрытых двумя слоями окисла: 1 -  $T_c$  определялась по зависимости  $\chi(T)$ , 2 -  $T_c$  определялось по изменению сопротивления образцов, когда  $R = 0,5R_n$ . Ширина перехода  $R/R_n$  существенным образом зависела от размера частиц; она изменялась от  $\Delta T \sim 0,11^\circ\text{K}$  для  $r_{cp} = 500 \text{ \AA}$  до  $\Delta T \sim 3^\circ\text{K}$  для  $r_{cp} = 50 \text{ \AA}$ .  $T_c$ , определенное по зависимости  $\chi(T)$ , с точностью до погрешности эксперимента совпадало с температурой, при которой сопротивление образцов обращалось в нуль (см. рис. 2). Чтобы определить влияние окисной оболочки частиц на  $T_c$ , нами проводились исследования на образцах с различной степенью окисления частиц. На рис. 2 в качестве примера приведены кривые перехода  $R/R_n$  и  $\chi(T)$  для образцов со степенью окисления менее 5% (кривые 1 и  $1'$ ) и  $\sim 20\%$  (кривые 2 и  $2'$ ). Средний радиус частиц  $r_{cp}$  был равен  $100 \text{ \AA}$ . Видно, что появление двух монослоев окисла приводит к заметному увеличению  $T_c$ .

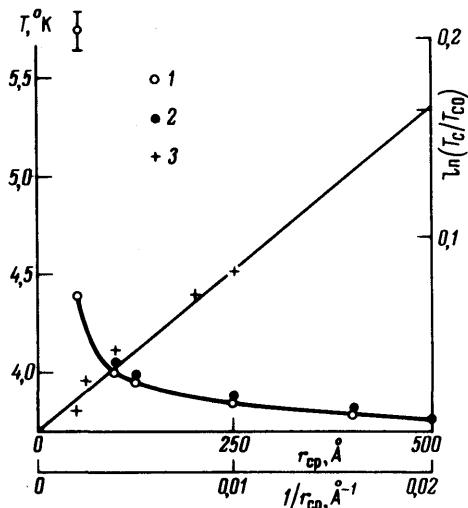


Рис. 1. Зависимость  $T_c$  от радиуса частиц и  $\ln(T_c/T_{c0})$  от  $1/r_{cp}$ :  
1 -  $T_c$  измерялось по зависимости магнитной восприимчивости образцов от  $T$ , 2 -  $T_c$  определялось по зависимости сопротивления от  $T$ , 3 - зависимость  $\ln(T_c/T_{c0})$  от  $1/r_{cp}$

Обычно, повышение  $T_c$  в гранулированных сверхпроводниках объясняется особенностями фононного спектра в частицах малого размера [2, 4]. В образцах, приготовленных прессованием мелкодисперсных частиц, частицы имеют тесный контакт друг с другом и поэтому маловероятно, что особенности фононного спектра индивидуальных частиц могут проявиться в таких системах.

Представляет большой интерес сравнить наши экспериментальные данные с выводами работы Гинзбурга [5], в которой предполагается проявление экситонного механизма сверхпроводимости в частицах металлов, покрытых соответствующим диэлектриком. Из работы [5] следует, что  $T_c$  таких систем можно оценить из выражения

$$\frac{T_c}{T_{c0}} \approx \left( \frac{\Theta_e}{\Theta_D} \right)^{\frac{g_s \eta}{g_b (1-\eta) + g_s \eta}} \exp \left( \frac{(g_b - g_s) \eta}{g_b [g_b (1-\eta) + g_s \eta]} \right), \quad (1)$$

где  $\Theta_e = \hbar\Omega_e/k$ ,  $\eta = 3a/r$ ,  $g_b = N(0)|V_b|$ ,  $g_s = N(0)|V_s|$ ,  $T_{co}$  – критическая температура массивного сверхпроводника,  $\Theta_D$  – температура Дебая металла,  $\Omega_e$  – характерная частота экситонов в диэлектрике,  $r$  – радиус частиц,  $a$  – слой металла, в который проникает влияние диэлектрика,  $|V_b|$  и  $|V_s|$  – эффективные потенциалы взаимодействия в металле и слое  $a$  соответственно,  $N(0)$  – плотность состояний вблизи поверхности Ферми.

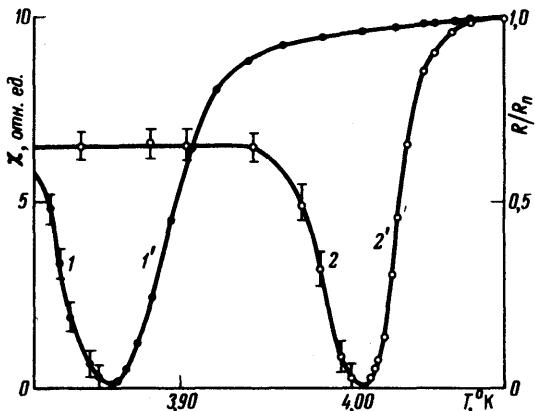


Рис. 2. Зависимости  $R/R_n$  и  $\chi$  от  $T$  в области сверхпроводящего перехода для образцов с различной степенью окисления частиц: 1, 1' – степень окисления  $< 5\%$ , 2, 2' – степень окисления  $\sim 20\%$ , 1', 2' –  $R/R_n$ , 1, 2 –  $\chi(T)$

Сделав вполне разумные предположения:  $\eta \ll 1$  и  $g_s \sim g_b$ , выражение (1) можно значительно упростить:

$$\ln\left(\frac{T_c}{T_{co}}\right) \approx -\frac{3a}{r} \frac{g_s}{g_b} \ln\left(\frac{\Theta_e}{\Theta_D}\right). \quad (2)$$

Сравнивая выражение (2) с экспериментальной зависимостью  $\ln(T_c/T_{co})$  от  $1/r_{cp}$  (рис. 1), можно увидеть, что экспериментальные данные качественно согласуются с теорией. Причем, если предположить:  $\hbar\Omega_e \sim 1 \text{ эв}$  и  $g_s \approx 1/4$  [6], то из наклона прямой получим  $a \approx 1,5 \text{ \AA}$ . В общем, учитывая приближенный характер вычислений, можно считать, что полученное значение находится в соответствии с  $a \lesssim 5 - 3 \text{ \AA}$ , приведенным в работе [5]. Однако, из вышеизложенного, по-видимому, нельзя делать однозначный вывод о том, что повышение  $T_c$  в наших образцах связано с проявлением экситонного механизма сверхпроводимости. Для осуществления этого механизма сверхпроводимости необходимо, чтобы диэлектрики, используемые в качестве покрытия частиц, имели выраженные экситонные зоны, лежащие существенно ниже поверхности Ферми ( $\hbar\Omega_e \lesssim 1 - 2 \text{ эв}$ ) [5]. Существуют ли такие экситонные зоны в окисле олова, состоящем из  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}$ , нам неизвестно. Кроме того, повышение  $T_c$  в наших образцах, возможно связано со спариванием электронов проводимости на поверхности частиц за счет фононов диэлектрика [7]. В этом случае зависимость (2), по-видимому, сохраняет свой вид, только вместо  $\Theta_e$  следует подставить  $\Theta_D$  диэлектрика (окись олова).

В заключение мы выражаем искреннюю благодарность А.Д.Макрушину за исследования степени окисления частиц методом Мессбауэра, а также В.Т.Верховинину, А.С.Ковалеву и В.В.Шевченко за помощь в работе.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
2 марта 1972 г.

### Литература

- [ 1 ] B.Abeles, R.W.Cohen, G.W.Cullen. Phys. Rev. Lett., 17, 632, 1966;  
Б.М.Голянов, А.П.Демидов, М.Н.Михеева, А.А.Теплов. ЖЭТФ, 58,  
528, 1970.
  - [ 2 ] I.H.P.Watson. Phys. Rev., 2B, 1282, 1970.
  - [ 3 ] М.Я.Ген, М.С.Зискин, Ю.И.Петров. ДАН СССР, 127, 366, 1959;  
И.Г.Науменко, В.И.Петинов, М.Я.Ген. ФТТ, 13, 3260, 1971.
  - [ 4 ] I.W.Garland, K.H.Benneman, F.M.Muller. Phys. Rev. Lett., 21,  
1315, 1968.
  - [ 5 ] В.Л.Гинзбург. Письма в ЖЭТФ, 14, 572, 1971.
  - [ 6 ] В.Л.Гинзбург. УФН, 101, 185, 1970.
  - [ 7 ] V.L.Ginzbyrg. Phys. Lett., 13, 101, 1964.
-