

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:538.945

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК АЛЮМИНИЯ

© 2023 г. К. Ю. Арутюнов^{a, b, *}, Е. А. Седов^{a, c}, В. В. Завьялов^{a, b}, А. Ставренидис^{d, e},
Г. Ставренидис^{d, e}, З. Чатзопулос^{d, e}, А. Адикиминакис^{d, e}, Г. Константинидис^{d, e}, Н. Флорини^f,
П. Чатзополоу^f, Т. Кехагис^f, Г. П. Димитракопулос^f, Ф. Комнину^f

^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

^bИнститут физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина, 2, стр. 4, Москва, 119334 Россия

^cФизический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Ленинский просп., 53, Москва, 119991 Россия

^dИнститут электронных структур и лазеров, Фонд исследований и технологии Греции (FORTH),
Ираклион, GR-700 13 Греция

^eДепартамент физики, Университет Крита, Ираклион, GR-700 13 Греция

^fДепартамент физики, Университет Аристотеля Салоники, Салоники, GR-541 24 Греция

*e-mail: karutyunov@hse.ru

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 20.11.2022 г.

Экспериментально исследованы $R(T)$ зависимости тонких сверхпроводящих пленок алюминия, изготовленных на подложках из лейкосапфира и арсенида галлия методом электронно-лучевого распыления и молекулярно-лучевой эпитаксии. Безотносительно к морфологии, был обнаружен заметный рост критической температуры сверхпроводящего перехода с уменьшением толщины пленки. Эффект интерпретируется как проявление квантового размерного эффекта.

Ключевые слова: сверхпроводимость, критическая температура, тонкие пленки, квантовый размерный эффект

DOI: 10.31857/S001532302260157X, **EDN:** KRKNMQ

ВВЕДЕНИЕ

Первые исследования свойств сверхпроводящих пленок относятся к концу тридцатых годов прошлого века. Пионерской можно считать работу Шальникова, в которой он обнаружил в достаточно толстых пленках свинца и олова отклонение критических параметров от их объемного значения [1]. Дальнейшие исследования показали, что в ряде материалов с уменьшением толщины пленки наблюдается уменьшение критической температуры T_c (например, в ниобии), а в других – увеличение (например, в алюминии). Было также замечено, что на величину T_c влияет размер гранул, из которых состоит пленка, и различные дефекты, присутствующие в образце. Стоит сказать, что из всех материалов наибольшее увеличение T_c показал алюминий и галлий. Несмотря на достаточно обширный экспериментальный материал и изобилие теоретических моделей, до настоящего времени в научном сообществе нет единого мнения на природу этого явления. Од-

ним из “объяснений”, долгое время считавшихся правильным, является утверждение Гинзбурга о неудовлетворительном качестве экспериментально исследуемых квазидвумерных сверхпроводников [2]. Наличие неизбежных дефектов в реальных тонкопленочных образцах приводит к формированию сложной системы слабосвязанных зерен, и, как следствие – к радикальному отклонению параметров сверхпроводника от своих “массивных” значений. Но, если изготовить квазидвумерный монокристалл идентичной толщины, то его критическая температура должна соответствовать табулированным значениям для сверхпроводников макроскопических размеров [2]. С учетом того, что речь идет о характерных толщинах ~ 10 нм, полноценная экспериментальная проверка справедливости утверждения представляется проблематичной [2].

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование температуры сверхпроводящего перехода в тонких пленках алюминия на предмет присутствия (или отсутствия) универсальной за-

висимости критической температуры от толщины безотносительно к морфологии образца.

ОСНОВНЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И СУЩЕСТВУЮЩИЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Суть эффекта заключается в том, что с уменьшением размеров системы, в том числе и тонкой пленки, квазиимпульсная составляющая, соответствующая движению электронов поперек пленки, начинает квантоваться. В результате энергетический спектр электронов в таком низкоразмерном объекте расщепляется на несколько энергетических подзон ε_n :

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2md^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

где d — характерный размер (например, толщина пленки), m — масса частицы. Уменьшение толщины d приводит к сдвигу этих подзон относительно уровня Ферми (рис. 1), в результате пересечения которого происходит скачкообразное изменение различных электронных характеристик металла. Именно эта особенность и является следствием возникновения квантового размерного эффекта.

Влияние уменьшения характерного размера на изменение электрических свойств сверхпроводников рассмотрели в своих работах Томас и Блатт [3, 4]. Им удалось теоретически показать в своей модели резонансов формы (shape resonances) пилообразную зависимость величины энергетической щели сверхпроводника от толщины тонкой пленки, качественно соответствующую вхождению каждого размерноквантованного энергетического уровня в “окно Дебая” (рис. 1). Более поздние работы качественно подтвердили справедливость модели резонанса формы [5–7].

Пилообразную зависимость критической температуры от толщины удалось зарегистрировать в сверхтонких пленках олова [8] и свинца [9], состоящих из всего лишь нескольких монослоев. При этом период осцилляций составлял доли нанометра (т.е. был порядка одного межатомного расстояния). Однако в большинстве экспериментов со сверхпроводящими пленками с толщинами уже порядка нескольких десятков нанометров наблюдали монотонные зависимости $T_c(d)$, выходящие на значение для массивного материала с увеличением толщины. По всей видимости, в таких относительно толстых пленках пилообразная зависимость “замазывается” неизбежными вариациями толщины по площади образца, и остается только монотонная огибающая. Следует заметить, что качественно аналогичный эффект также наблюдали и в сверхпроводящих нанопроводах [10].

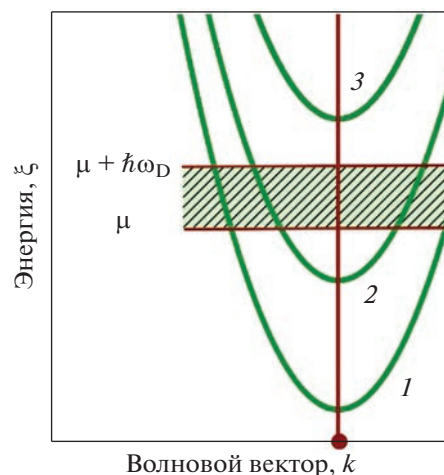


Рис. 1. Зонная структура одноэлектронных состояний. Штриховкой обозначена “энергетическое окно” порядка энергии Дебая $\hbar\omega_D$ в области энергии Ферми μ .

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки алюминия толщиной от 5 до 100 нм на подложках из GaAs и лейкоапира Al_2O_3 были изготовлены как “традиционным” методом электронно-лучевого испарения в вакууме $\sim 10^{-9}$ мБар на подложку при комнатной температуре, так и молекулярно-лучевой эпитаксией при давлении остаточных паров $\sim 10^{-12}$ мБар. Анализ образцов при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволил установить, что средний размер гранул и граница раздела металл-подложка радикальным образом зависят от метода формирования пленки (рис. 2). Все образцы формально являются поликристаллами. Однако напыленные структуры в плоскости пленки имеют размер гранул, сравнимый с толщиной пленки (рис. 2а), в то время как эпитаксиальные — существенно больше (рис. 2в). Граница раздела первых содержит аморфный промежуточный слой (рис. 2б), в то время как эпитаксиальные характеризуются атомарно гладким переходом (рис. 2г).

Экспериментальное исследование $R(T)$ зависимостей проводили в четырехконтактной конфигурации как на постоянном, так и переменном токах. Измерительный ток от 0.1 до 10 мкА выбирали таким образом, чтоб его увеличение на порядок не приводило к заметному смещению температуры фазового перехода. Все измерения проводили в криостате прямой откачки ^4He . Термометры были прокалбированы по давлению паров ^4He и по реперным точкам сверхпроводящих переходов чистых массивных сверхпроводников (Ti, Al, Sn, In). Результирующая абсолютная погрешность определения температуры со-

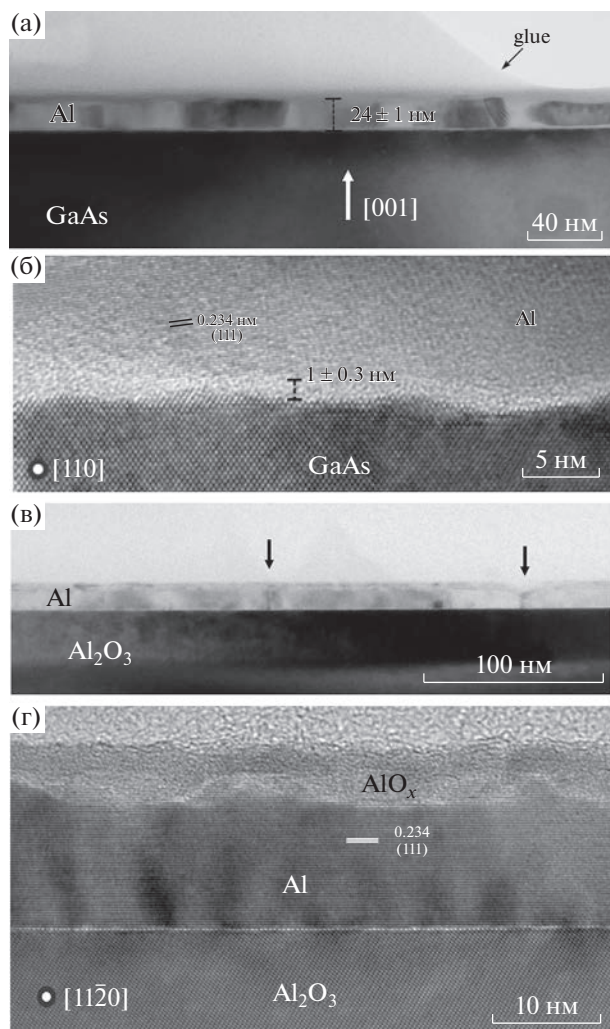


Рис. 2. Микрофотографии пленок алюминия, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. (а, б) Термически напыленные на GaAs; (в, г) эпитаксиальные на сапфире Al_2O_3 . На панели (в) стрелками обозначены границы кристаллита с характерным размером 110 нм.

ставляла ~ 10 мК, в то время как относительная — менее 1 мК. Повторные измерения T_c одного и того же образца совпадали с точностью до нескольких мК. Был проведен анализ деградации образцов со временем. Разница между двумя измерениями образца 10 нм составила 3 мес., при этом сдвиг критической температуры был минимален $\delta T_c \approx 0.008$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как и следовало ожидать, все образцы показали металлическое поведение: в нормальном состоянии сопротивление пленок линейно уменьшалось с понижением температуры. Характер

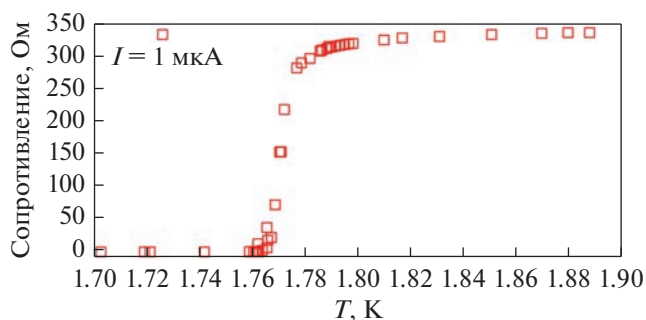


Рис. 3. Типичная зависимость сопротивления (Ом) от температуры (К) алюминиевой пленки с толщиной 25 нм.

одинаков как для поликристаллических, так и для эпитаксиальных пленок на всех видах подложек.

Типичная зависимость сопротивления алюминиевых пленок от температуры $R(T)$ в области сверхпроводящего перехода приведена на рис. 3. Все исследованные образцы продемонстрировали достаточно резкие $R(T)$ зависимости с шириной перехода ≤ 10 мК. Большинство $R(T)$ измерений проводили в магнитном поле Земли без экранировки. В специальном эксперименте сравнительные измерения $R(T)$ одного и того же образца (эпитаксиальная 10 нм пленка на Al_2O_3) проводили с наличием защитного антимагнитного экрана (пермаллой). Обнаруженное смещение нижней части перехода составило примерно $\delta T_c \approx 0.004$ К, что говорит о том, что влиянием магнитного поля Земли на критическую температуру в этих экспериментах можно пренебречь.

Определяя критическую температуру сверхпроводящего перехода как точку, при которой сопротивление падает в 2 раза по отношению к нормальному состоянию, можно построить зависимость T_c от толщины пленки d (рис. 4). Четко прослеживается зависимость: чем тоньше пленка, тем выше критическая температура как для поликристаллических, так и для эпитаксиальных образцов. Стоит заметить, что разница между T_c пленок с толщинами 5 и 15 нм как для образцов на GaAs, так и на Al_2O_3 , практически одинакова и составляет 0.47 и 0.42 К соответственно. Однако при увеличении толщины пленок разница становится меньше. В целом, образцы, изготовленные на подложке из сапфира, показали количественно меньшую тенденцию, чем пленки на GaAs. Более того, разница между тем, как были изготовлены пленки, не оказала значительного влияния на изменение T_c .

Анализируя полученные данные, можно заключить, что предположение о решающем вкладе в сдвиг T_c размера гранул [11–14] не соответствует действительности. Разница в T_c между напылен-

ными пленками, где размер гранул значительно меньше (порядка толщины пленки), и эпитаксиальными пленками, в которых размер гранул в плоскости образца существенно больше и может достигать сотен нанометров (рис. 2), не настолько велик, как предсказывали ранее.

В то же время влияние подложки на величину T_c достаточно заметно. В зависимости от подложки и вне зависимости от метода изготовления, значения T_c , полученные на алюминиевых пленках на GaAs подложках, примерно в 1.1 раза больше, чем у пленок на сапфире. Наблюдается увеличение на 8–11% и в числовом эквиваленте от 0.1 К для самых толстых пленок, до 0.7 К у самых тонких. Можно предположить, что это влияние не только самого материала подложки, но и наличия шероховатостей на поверхности пленок. Из анализа структуры методом сканирующей силовой микроскопии атомного разрешения было получено, что на GaAs пленки алюминия имеют значительно более шероховатую поверхность. Однако, как известно [8], шероховатости на поверхности вносят вклад в итоговое значение T_c только на достаточно малых толщинах < 5 нм, в то время как здесь разница сохраняется и на значительно более толстых образцах. Так что, по всей видимости, для пленок одинаковой толщины это увеличенное значение T_c на GaAs по сравнению с Al_2O_3 , в большей мере есть влияние материала подложки. Наблюдение хорошо согласуется с теми работами, в которых влияние материала подложки на изменение T_c оценивали в 0.1–0.3 К [15, 16], и несопоставимо с другими, где утверждали большее численное изменение вследствие неидеальности совпадения периодов решеток подложки и изучаемого материала [17]. Однако обсуждаемые выше эффекты влияния материала подложки и шероховатости на T_c малы и не меняют однозначного вывода: чем тоньше пленка алюминия, тем выше критическая температура.

Интерес к вопросу критической температуры тонких сверхпроводящих пленок повысился с открытием высокотемпературных сверхпроводников. В настоящий момент нет однозначной и принятой широким научным сообществом микроскопической модели этого явления, однако можно считать надежно установленным, что в широком классе таких материалов сверхпроводимость “заключена” в атомарно тонких плоскостях. Согласно классическим представлениям, учитывающим перенормировку константы электрон-фононного взаимодействия сверхрешетки, состоящей из тонких чередующихся слоев сверхпроводников, как в чистом [18], так и в грязном [19] пределах, результирующая критическая температура всегда лежит между соответствующими значениями исходных материалов и убывает с толщиной слоев. Более поздние работы [20, 21],

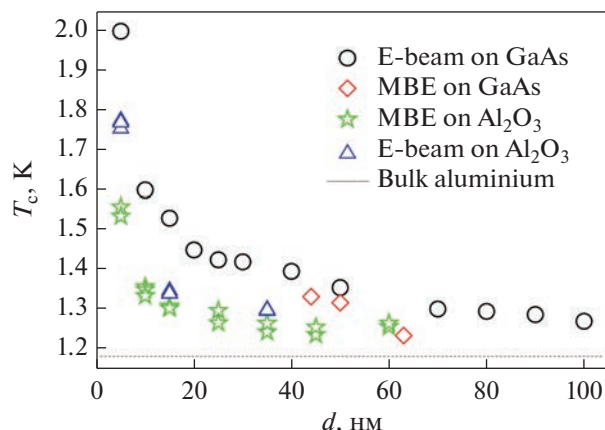


Рис. 4. Зависимость критической температуры T_c от толщины алюминиевой пленки d для различных методов изготовления и на различных подложках. Горизонтальной линией обозначена величина критической температуры массивного алюминия $T_c(\text{bulk}) = 1.19$ К. (E-beam — (нагрев) электронный луч; MBE — МЛЭ (молекулярно-лучевая эпитаксия); bulk aluminium — массивный алюминий).

учитывающие различные поверхностные и плоские дефекты в сверхпроводниках, качественно дают тот же результат. Когерентное взаимодействие плоских дефектов формально может привести к росту T_c . Однако величина эффекта $\delta T_c/T_c \sim (\mu/T_c)(a/L)$, где μ — энергия Ферми, a — межатомное расстояние, L — расстояние между плоскими дефектами [22], по абсолютной величине не так уж и велика за счет члена μ/T_c и существенна для объектов со специфическими (линейными) дефектами. Из сказанного можно сделать вывод, что обнаруженное в настоящей работе увеличение T_c в пленках алюминия в достаточно широком диапазоне толщин (рис. 4) не может быть объяснено на базе представлений [18–22]. В то же время учет квантового размерного эффекта, приводящего к перенормировке плотности состояний и константы электрон-фононного взаимодействия, дает разумное согласие с экспериментом [7]. Результаты настоящей работы, где исследованы образцы, различающиеся по морфологии, чистоте и материалу подложки, позволяют сделать качественно идентичные работе [7] выводы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы температурные зависимости электрического сопротивления $R(T)$ пленок алюминия, изготовленных на подложках GaAs и лейкосапфира Al_2O_3 различной методикой: методом электронно-лучевого испарения в вакууме $\sim 10^{-9}$ мБар на подложку при комнатной температуре, и молекулярно-лучевой эпитаксией

при давлении остаточных паров $\sim 10^{-12}$ мБар. Все исследованные образцы продемонстрировали резкие $R(T)$ зависимости, что говорит о высокой однородности материала.

Безотносительно к методу изготовления и материалу подложки, прослеживается четкая закономерность: чем тоньше пленка, тем выше температура сверхпроводящего перехода. Можно сделать вывод, что наблюдается истинный размерный эффект, который интерпретируется как проявление квантового размерного эффекта [7].

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shalnikov A.* Superconducting thin films // *Nature*. 1938. V. 142. P. 74.
2. *Ginzburg V.L.* Concerning Surface Superconductivity // *JETP*. 1964. V. 47. P. 2318–2320.
3. *Thomson C.J., Blatt J.M.* Shape Resonances in Superconductors – Simplified Theory // *Phys. Letters*. 1963. V. 5. № 1. P. 6–9.
4. *Blatt J.M., Thomson C.J.* Shape Resonances in Superconducting Thin Films // *Phys. Rev. Letter*. 1963. V. 10. № 8. P. 332–334.
5. *Shanenko A.A., Croitoru M.D., Peeters F.M.* Quantum-size effects on T_c in superconducting nanofilms // *Europhysics Letters*. 2006. V. 76. № 3. P. 498–504.
6. *Shanenko A.A., Croitoru M.D., Peeters F.M.* Oscillations of the superconducting temperature induced by quantum well states in thin metallic films: Numerical solution of the Bogoliubov–de Gennes equations // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 014519–014529.
7. *Arutyunov K.Yu., Zavialov V.V., Sedov E.A., Golokolenov I.A., Zarudneva A.A., Shein K.V., Trun'kin I.N., Vasiliev A.L., Konstantinidis G., Stavrinidis A., Stavrinidis G., Croitoru M.D., Shanenko A.A.* Nanoarchitecture: Toward Quantum-Size Tuning of Superconductivity // *Phys. Status Solidi RRL*. 2019. V. 13. № 1800317. P. 1–5.
8. *Orr B.G., Jaeger H.M., Goldman A.M.* Transition-Temperature Oscillations in Thin Superconducting Films // *Phys. Rev. Lett*. 1984. V. 53. № 21. P. 2046–2049.
9. *Yang Guo, Yan-Feng Zhang, Xin-Yu Bao, Tie-Zhu Han, Zhe Tang, Li-Xin Zhang, Wen-Guang Zhu, E.G. Wang, Qian Niu, Z.Q. Qiu, Jin-Feng Jia, Zhong-Xian Zhao, Qi-Kun Xue.* Superconductivity modulated by quantum size effects // *Science*. 2004. V. 306. P. 1915–1917.
10. *Shanenko A.A., Croitoru M.D., Zgirski M., Peeters F.M., Arutyunov K.Yu.* Size dependent enhancement of superconductivity in nanowires // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. № 052502. P. 1–4.
11. *Parmenter R. H.* Size Effect in a Granular Superconductor // *Phys. Rev*. 1968. V. 166. № 2. P. 392–396.
12. *Roger W., Abeles B.* Superconductivity in Granular Aluminum Films. // *Phys. Rev*. 1967. V. 168. № 2. P. 444–450.
13. *Deutscher G., Fenichel H., Gershenson M., Grünbaum E., Ovadyahu Z.* Transition to Zero Dimensionality in Granular Aluminum Superconducting Films // *J. Low Temp. Phys*. 1973. V. 10. № 1/2. P. 231–243.
14. *Matsuo S., Sugiura H., Noguchi S.* Superconducting Transition Temperature of Aluminum, Indium, and Lead Fine Particles // *J. Low Temp. Phys*. 1974. V. 15. № 5/6. P. 481–491.
15. *Wells G.L., Jackson J.E., Mitchell E.N.* Superconducting Tunnelling in Single-Crystal and Polycrystal Films of Aluminum // *Phys. Rev. B*. 1970. V. 1. № 9. P. 3636–3644.
16. *Chubov P.N., Eremenko V.V., Pilipenko Yu.A.* Dependence of The Critical Temperature and Energy Gap on The Thickness of Superconducting Aluminum Films // *Soviet Physics JETP*. 1969. V. 28. № 3. P. 389–395.
17. *Lock J.M.* Penetration of Magnetic Fields into Superconductors III. Measurements on Thin Films of Tin, Lead and Indium // *Proc. R. Soc. Lond*. 1951. V. A 208. P. 391–408.
18. *Cooper L.N.* Superconductivity in the Neighborhood of Metallic Contacts // *Phys. Rev. Lett*. 1961. V. 6. P. 869–873.
19. *De Gennes P.G.* Boundary Effects in Superconductors // *Rev. Mod. Phys*. 1964. V. 36. P. 225–238.
20. *Суслов И.М.* “Переход Андерсона” в сверхпроводящих сверхрешетках // *СФХТ*. 1991. Т. 4 № 6. С. 1065–1072.
21. *Суслов И.М.* Поверхностные эффекты в сверхпроводниках // *СФХТ*. 1991. Т. 4. № 11. С. 2093–2106.
22. *Кротов Ю.А., Суслов И.М.* О возможном пути повышения T_c оксидных сверхпроводников // *ЖЭТФ*. 1993. Т. 103 № 4. С. 1394–1403.