Физика низких температур, 1995, т. 21, № 8, с. 816–820 УДК 538.9

Протекание в композитных пленках висмута и ванадия с NS-границами

В. М. Кузьменко, В. А. Шкловский, Ю. В. Навозенко

Национальный научный центр. «Харьковский физико-технический институт»
Украина, 310108, г. Харьков, ул. Академическая, 1.

Статья поступила в редакцию 20 февраля 1995г.

Исследованы перколяционные свойства частично кристаллизованных аморфных пленок Bi и V, полученных низкотемпературной конденсацией. В таких аморфно-кристаллических пленках при определенной температуре имеет место сосуществование сверхпроводящей (S) и нормальной (N) фаз, концентрационное соотношение которых может произвольно изменяться. Определены значения порога протекания p_c и критического показателя s в выражении для проводимости (σ) NS-систем, даваемом теорией протекания: $\sigma \propto (p_c - p)^{-s}$. Полученные значения p_c и s хорошо согласуются с теоретическими моделями «Swiss cheese» и «inverse Swiss cheese» для двумерных систем.

Досліджено перколяційні властивості частково кристалізованих аморфних плівок Bi та V, одержаних низькотемпературною конденсацією. В таких аморфно-кристалічних плівках при певній температурі існують надпровідна (S) і нормальна (N) фази, концентраційне співвідношення яких може довільно змінюватися. Установлено значення порога протікання p_c і критичного показника s в формулі для провідності (σ) NS-систем, яка дається теорією протікання: $\sigma \propto (p_c - p)^{-s}$. Одержані значення p_c і s добре погоджуються з моделями «Swiss cheese» та «inverse Swiss cheese» для двовимірних систем.

Введение

Изучение зависимости сверхпроводящих свойств композитов нормальный металл (N)–сверхпроводник (S) от концентрации сверхпроводящей фазы (p) является одной из актуальных задач в теории протекания. Наибольший интерес представляет область «критических» значений $p = p_c$, где в соответствии с представлениями теории исчезают макроскопические сверхпроводящие «протекательные» характеристики NS-композита. В настоящее время большинство экспериментальных работ связаны с такой морфологией образцов, которая не исследовалась теоретически [1,2]. Имеется ряд теоретических работ, основанных на перколяционном подходе, в которых исследовались весьма идеализированные случаи, не сравнивавшиеся с экспериментом [3,4]. В настоящей работе предпринята попытка сопоставить известные теоретические исследования NS-композитов (при перколяционном подходе) и экспериментальные результаты с целью выяснения степени соответствия этого подхода наблюдаемым ситуациям.

Методика

Основным методическим моментом, обеспечивающим новизну нашего подхода при реализации замысла данного исследования, является выбор объектов, позволяющих провести корректные измерения величины критических параметров теории протекания вблизи порога протекания. В отличие от многочисленных экспериментальных исследований перколяционных свойств гранулированных композитов изолятор–сверхпроводник [5], где нет возможности для одного и того же образца плавно изменять концентрацию и морфологию S-выделений, мы использовали в качестве «модельных» исходных образцов аморфные сверхпроводящие пленки чистых металлов (Bi, V), концентрацию N-фазы в которых можно изменять с любой необходимой степенью точности путем их медленной кристаллизации в процессе отогрева. Аморфные пленки Bi толщиной $D =$ 25–40 нм и V толщиной 15–30 нм, полученные конденсацией их паров в сверхвысоком вакууме на подложки, охлаждаемые жидким гелием, исследовались резистивным методом. Методика получения и исследования электронных свойств аморфных слоев чистых металлов подробно описана в работах [6,7].

Аморфные пленки Bi переходят в сверхпроводящее состояние при температуре $T_c \simeq 6$ K. Отогрев таких пленок до температуры $T_{cr} = 14$–20 K приводит к их кристаллизации, сопровождаемой полной потерей сверхпроводимости. Кристаллизация аморфных пленок ванадия при $T_{cr} \simeq 40$ K (для $D \simeq 30$ нм) сопровождается существенным увеличением значения T_c (с 2,8–3 K до 4,0–4,5 K). Изме-

© В. М. Кузьменко, В. А. Шкловский, Ю. В. Навозенко, 1995

няя путем ступенчатого отогрева при $T = T_{cr}$ концентрацию кристаллической (x) и, следовательно, сверхпроводящей (p) фазы в пленке*, мы получили возможность по кривым сверхпроводящего перехода судить о моменте исчезновения (в случае Bi) или появления (при более высокой T_c в случае V) непрерывного сверхпроводящего пути в каждом образце. Это позволило определить значения порога протекания p_c и критического параметра s в выражении для проводимости NS-системы, даваемом теорией протекания [8,9]:

$$\sigma = \sigma' \left(p_c - p\right)^{-s}, \qquad (1)$$

где σ' — значение удельной проводимости более высокорезистивной в нормальном состоянии фазы.

Значения x в процессе кристаллизации аморфной пленки при $T = T_{cr}$ мы определяли по формуле [10]

$$x = \frac{\rho_a - \rho}{\rho_a - \rho_c}, \qquad (2)$$

где ρ_a, ρ_c и ρ — соответственно значения удельного электросопротивления образца в аморфном, кристаллическом и смешанном состояниях.

Справедливость выражения (2) для аморфного сплава $Cr_{62,5}Si_{37,5}$ подтверждена экспериментально [11].

Поскольку значение T_{cr} гиперболически зависит от толщины пленки ($T_{cr} - C \sim 1/D$ [6]**, где C = = const), очень важно строгое соблюдение следующих двух условий при получении образцов для исследования перколяционных явлений.

1. Необходимо свести к минимуму влияние более тонких краевых участков пленки, образующихся в процессе ее получения из-за неплотного прилегания маски, определяющей форму пленки, к подложке (см. [6,7]). Действительно, пренебрежение этим условием в случае пленок Bi может привести к тому, что непрерывные сверхпроводящие пути в образце (вдоль более стабильных тонких краевых участков) могут сохраняться, даже если весь остальной объем образца (имеющий более низкое значение T_{cr}) перейдет в несверхпроводящее кристаллическое состояние. В этом случае говорить об определении порога протекания образца некорректно. Поэтому при исследовании протекания в пленках Bi мы использовали дисковую геометрию пленок [12] или же при использовании «ленточной» геометрии [12] конденсировали Bi на предварительно осажденную тончайшую ($\lesssim 3$ нм) пленку Fe, подавляющую сверхпроводимость в тонких краевых участках образца Bi [13].

2. Необходимо обеспечить строгое постоянство толщины по длине l измеряемого участка пленки. Это достигалось уменьшением величины l и достаточным удалением испарителя металла от подложки. Неоднородность по толщине исследуемых пленок, контролируемая по оптической плотности, не превышала 1%.

Следует отметить, что в случае исследования пленок ванадия первое условие несущественно, так как, в отличие от висмута, кристаллическая фаза ванадия имеет более высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Второе же условие должно соблюдаться всегда, чтобы процесс кристаллизации при отогреве начинался одновременно и проходил равномерно по всему образцу.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 показано изменение электросопротивления R пленки Bi (в районе перехода в сверхпроводящее состояние) по мере увеличения в ней кон-

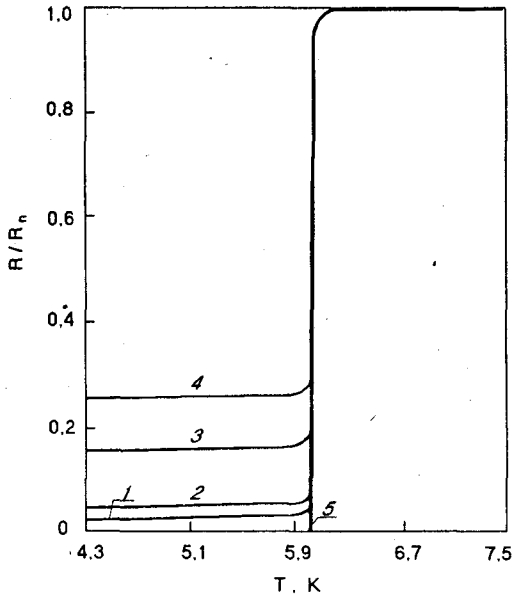

Рис. 1. Изменение зависимости электросопротивления от температуры для пленки Bi толщиной $\approx$ 29 нм при увеличении в ней концентрации кристаллической (несверхпроводящей) фазы x. R_n — значение R при $T > T_c$. Кривые *1*, *2*, *3*, *4* соответствуют x = 0,34; 0,35; 0,40; 0,45 соответственно. Кривая *5* отвечает интервалу $0 < x < 0{,}32$.

* Для висмута $p = 1 - x$; для ванадия $p = x$.

** В обзоре [6] приведены ссылки на оригинальные работы, в которых наблюдалась эта зависимость.

центрации кристаллической (несверхпроводящей) фазы. Появление почти горизонтального участка на кривой *1* (при $x \simeq 0{,}34$)* свидетельствует о том, что непрерывных сверхпроводящих путей в образце уже нет, т.е. пройден порог протекания.

Вольт-амперная характеристика этого *NS*-образца непосредственно перед порогом протекания (при $x \simeq 0{,}31$ и $T = 4{,}2$ K) практически линейна в интервале $I = 10^{-4}$–10^{-3} A ($dI/dU \simeq 0{,}02$ Ом$^{-1}$). При $I < 5 \cdot 10^{-5}$ A (что соответствует плотности тока $j < 82$ A/см^2) сопротивление рассматриваемого образца было равно нулю, т.е. сверхпроводимость самых узких «мостиков» сверхпроводящей фазы в нем уже не нарушалась. Поэтому кривые, аналогичные представленным на рис. 1, получены при оптимально малых значениях $j = 15$–30 A/см^2.

Зависимость полученных из рис. 1 значений R_0/R_n от p приведена на рис.2. Экстраполяция этой зависимости к $R_0/R_n = 0$ дает значение порога протекания (p_c). Для 12 исследованных образцов Bi величины p_c варьировали от 0,65 до 0,8; значения критического параметра s, вычисленные из уравнения (1), составляли 1,0–1,4.

На рис. 3 показаны кривые перехода в сверхпроводящее состояние пленки ванадия в аморфном (кривая *1*), кристаллическом (кривая *4*) и смешанном (кривые *2* и *3*) состояниях. Очевидно, что, пока существуют ступеньки, как на кривых *2* и *3*, непрерывного пути из кристаллической фазы ванадия, имеющей более высокое значение T_c, не существует. Значения p_c, при которых такие пути появляются, определены из зависимостей R_0/R_n от p (рис. 4). Принято, что значению R_0 соответствует точка пересечения экстраполированных уча-

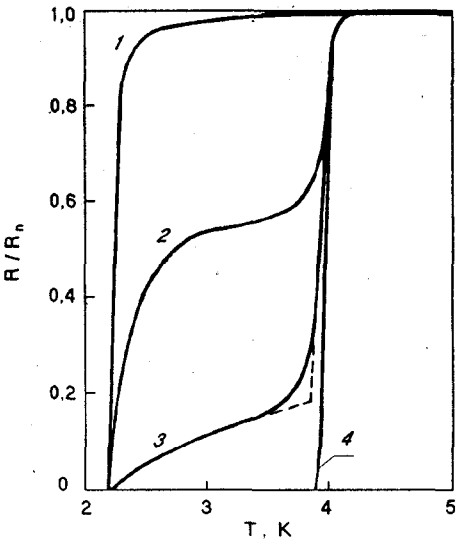

Рис. 3. Кривые перехода в сверхпроводящее состояние пленки V толщиной ≈ 15 нм, содержащей различные количества кристаллической фазы, %: 0(*1*); 45(*2*); 65(*3*); 100(*4*), j = = 30 A/см^2.

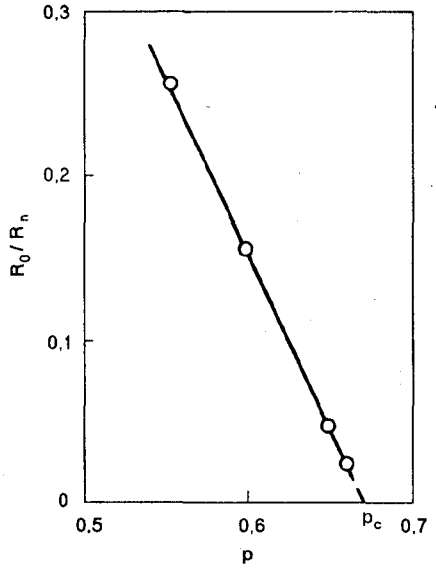

Рис. 2. Зависимость приведенного остаточного сопротивления от параметра p для пленки Bi толщиной ≈ 29 нм. R_0 — значение R при $T = 4{,}2$ K.

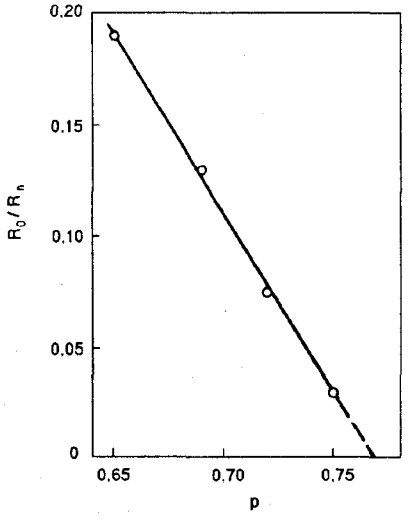

Рис. 4. Зависимость приведенного остаточного электросопротивления от p для пленки V толщиной ≈ 15 нм.

* Этот участок простирается до предельно низкой температуры (~ 1,5 K), достижимой с помощью применяемой методики.

стков зависимости $(R/R_n)(T)$ в районе перегиба (показано штрихами на рис. 3, кривая *3*).

Найдено, что для восьми образцов ванадия значения p_c находятся в интервале 0,7–0,8; а значения s — в интервале 1–1,3*. Усредненные значения p_c и s для изученных пленок Bi и V представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры протекания в *NS*-композитах

Металл	p_c	s
Bi	0,73 ± 0,07	1,2 ± 0,2
V	0,75 ± 0,05	1,15 ± 0,15

Обсуждение результатов

Согласно теории, значения p_c и s существенно зависят от того, двумерной ($d = 2$) или трехмерной ($d = 3$) является *NS*-система, и от способа реализации беспорядка в ней. Ранее [14] мы исследовали кинетику кристаллизации аморфных пленок Bi и V. Анализ выражений, базирующихся на уравнении Аврами, которыми описывается кинетика изотермической кристаллизации изученных пленок, свидетельствует о преимущественном двумерном росте кристаллов в них. Этот вывод подтверждается и электронномикроскопическими исследованиями. Было показано [15], что средний размер зерен в наиболее чистых пленках V и Bi при комнатной температуре в несколько раз превышает толщину пленок, и приведены аргументы в пользу незначительного роста зерен в интервале температур от T_{cr} до 300 К. Полученный результат говорит о том, что для описания перколяционных свойств частично кристаллизованных аморфных пленок V и Bi следует использовать двумерную модель теории протекания.

Если предположить, что зародыши кристаллической фазы в исследуемых пленках имеют круговую форму, что наблюдалось, например, при кристаллизации аморфной сурьмы (рис. 5,*а*) и аморфного сплава $Co_{70}B_{30}$ (рис. 5,*б*), то следует также считать, что по способу реализации беспорядка изучаемые пленки должны описываться известной моделью кругов со случайно расположенными центрами (рис. 5,*в*). В теории континуальной перколяции известны две модели этого

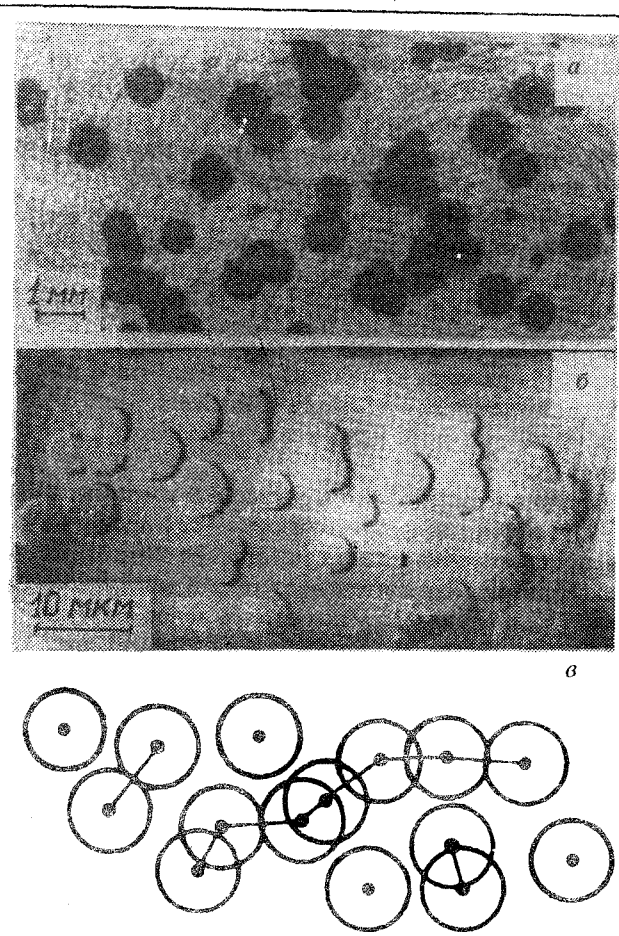

Рис. 5. Круговой рост кристаллической фазы в аморфных пленках Sb [16] (*а*) и сплава $Co_{70}B_{30}$ [17] (*б*), модель случайных кругов [18]. Ломаная линия соответствует части пути протекания по «новой» фазе (*в*).

класса — «Swiss cheese» и «inverse Swiss cheese» [19,20], представляющие собой соответственно набор случайно расположенных круговых ($d = 2$) или сферических ($d = 3$) *N*-гранул в *S*-матрице и набор *S*-гранул в *N*-матрице.

Поэтому естественно предположить, что при кристаллизации аморфного Bi в исследуемых пленках ниже T_c реализуется «Swiss cheese»-модель, а в пленках аморфного V выше T_c — «inverse Swiss cheese»-модель. Более того, мы считаем, что с точки зрения величины критической площади протекания указанные модели являются наиболее адекватными для описания перколяции в изучаемых пленках.

Величина порога протекания в обеих «Swiss cheese»-моделях для $d = 2$ составляет 0,7 ± 0,02 [19]**. Сравнивая это значение p_c с эксперимен-

* Близость значений s к единице для изученных пленок Bi и V очевидна из линейности зависимости R_0/R_n от p (см. рис. 3 и 4).

** Решеточная модель дает для $d = 2$ значение $p_c \approx 0{,}5$–$0{,}59$ [9]

тальными величинами для Bi и V (см. табл. 1), мы констатируем хорошее согласие теории и эксперимента. Для величины s теоретически показано [20], что в двумерной перколяции критические показатели s для «Swiss cheese»- и «inverse Swiss cheese»-моделей одинаковы и, более того, совпадают со значениями s для решеточной модели с одинаковыми связями и равны индексу нормальной проводимости $t = 1{,}297^{+0{,}007}_{-0{,}004}$ [21]. Таким образом, можно констатировать, что значения критического параметра s, найденные в настоящей работе для пленочных NS-систем, так же хорошо согласуются с теорией, как и значения порога протекания.

Следует отметить, что в случае NS-композитов из-за наличия эффекта близости [22] величина порога протекания может существенно зависеть от температуры, измерительного тока и магнитного поля [1]. В случае исследованных пленок висмута эффектом близости, по-видимому, можно пренебречь, так как разница в плотностях состояний кристаллической и аморфной фаз этого металла составляет более двух порядков [13]. Незначительность эффекта близости в NS-пленках Bi подтверждается отсутствием зависимости T_c аморфной части этих пленок от концентрации в них кристаллической фазы (см. рис. 1). Для пленок ванадия проявление эффекта близости уже наблюдается (сравните рис. 1 и 3), хотя существенного влияния на полученные результаты он, по-видимому, не оказал и в этом случае.

Итак, из представленных нами данных следует вывод, что согласие экспериментальных значений p_c и s, полученных в настоящей работе для NS-систем висмута и ванадия, с теорией [19,20] свидетельствует о соответствии теоретических моделей «Swiss cheese» и «inverse Swiss cheese» ситуации, наблюдаемой в этих системах экспериментально. Решеточная модель протекания [9] по параметру p_c хуже согласуется с экспериментом.

В заключение следует отметить, что, несмотря на возможность непрерывного изменения концентрации кристаллической фазы в данном образце (что является, по нашему мнению, несомненным достоинством использованной методики), величину этой концентрации мы могли определить лишь косвенным методом (формула (2)). Поэтому представляется весьма желательным прямое электронномикроскопическое определение величин x_c, которое должно дать информацию о форме и дисперсии размеров кристаллических зародышей, что позволило бы более обоснованно сопоставить результаты различных теоретических моделей протекания и эксперимента.

1. C. J. Lobb, M. Tinkham, and W. J. Skocpol, *Solid State Commun.* 27, 1273 (1978).
2. C. C. Tsuei, *J. Appl. Phys.* 45, 1385 (1974).
3. Л. Б. Иоффе, А. И. Ларкин, *ЖЭТФ* 81, 707 (1981).
4. Л. Г. Асламазов, А. А. Дьячков, С. В.Лемпицкий, *ЖЭТФ* 91, 1776 (1986).
5. B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, *Adv. Phys.* 29, 407 (1975).
6. В. М. Кузьменко, Б. Г. Лазарев, В. И. Мельников, А. И. Судовцов, *УФЖ* 21, 883 (1976).
7. V. M. Kuz'menko, A. N. Vladychkin, and Yu. I. Navozenko, *J. Non-Cryst. Solids* 163, 195 (1993).
8. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *УФН* 117, 401 (1975).
9. J. P. Straley, *Phys. Rev.* B15, 5733 (1977).
10. S. Mader and A. S. Nowick, *Acta Metall.* 15, 215 (1967).
11. B. Z. Weiss, K.-N. Tu, and D. A. Smith, *Scripta Met.* 21, 1055 (1987).
12. В. М. Кузьменко, В. И. Мельников, *ФММ* 49, 311 (1980).
13. G. Bergmann, *Phys. Rev.* B7, 4850 (1973).
14. В. М. Кузьменко, В. И. Мельников, в сб.: *Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации*, Свердловск (1987), стр. 111.
15. В. М. Кузьменко, Т. П. Черняева, А. Н. Владычкин, В. В. Брык, в сб.: *Тепловые процессы и метастабильные состояния*, Свердловск (1990), стр. 92.
16. Л. С. Палатник, В. М. Косевич, *Кристаллография* 3, 709 (1958).
17. U. Köster, *Zeit. für Metallkunde* 75, 691 (1984).
18. G. E. Pike and C. H. Seager, *Phys. Rev.* B10, 1421 91974).
19. J. Kertesz and T.Viesek, *Z. Phys.* B45, 345 (1982).
20. S. Feng, B. I. Halperin, and P. I. Sen, *Phys. Rev.* B35, 197 (1987).
21. C. J. Lobb and D. I.Frank, *PRB 30*, 4090 (1984).
22. Э. Линтон, *Сверхпроводимость*, Мир, Москва (1971).

Percolation in composite films of bismuth and vanadium with *NS* boundaries

V. M. Kuz'menko, V. A. Shklovskij, and Yu. V. Navozenko

Percolation properties of partially crystallized amorphous Bi and V thin films obtained by a low temperature condensation are investigated. In such amorphous films there is a coexistence of superconducting (S) and normal (N) phases at a certain temperature and the eir concentration ratio may be arbitrarily changed. Experimental values of the percolation threshold p_c and the critical exponents in the expression for conductivity σ of the SN composite $\sigma \propto (p_c - p)^{-s}$ given by the percolation theory are in a good agreement with theoretical predictions of two-dimensional «Swiss cheese» and «inverse Swiss cheese» models.