

二维颗粒膜超导电性

王 炜 余 正 孙元善 姚希贤

(南京大学物理系)

1985 年 7 月 1 日收到

提 要

我们对二维排列的 Sn 颗粒膜进行了低温 $R-T$ 特性研究。样品是在充有氧气的真空室内用热蒸发方法制备的。因为颗粒尺寸、颗粒分布和颗粒间距的随机性,使得颗粒之间的 Josephson 耦合和热激发电子的 hopping 过程的强弱,在不同的样品中不同,观测到的结果可以理解为以下三类: 1) 向零电阻的 K-T 转变; 2) 电阻极小转变; 3) 金属-绝缘转变。

一、引 言

近几年来,人们对颗粒超导电性很感兴趣^[1]。颗粒超导体由小颗粒组成,颗粒与颗粒之间为氧化层、绝缘材料或半导体材料。视其颗粒的空间特性,分为颗粒空间堆积的三维颗粒超导体和颗粒平面排列的二维、准二维的颗粒膜超导体。特别是对后者的研究,因为从理论上,当膜满足一定的尺寸要求和微结构时,系统可为 K-T 相变系统^[2]。并且由于微结构的不同而又表现出一些与 K-T 系统所不同的转变特性,如电阻极小转变^[3],金属-绝缘转变^[4]。

由于颗粒的小尺寸性,带来三个尺寸效应: 1) 表面效应; 2) 电子能级间距 δ 增加; 3) 静电能。对于这样的小尺寸固体,人们发展了许多理论,普遍的方法是借用大块固体的理论框架,再加以上述效应的修正来描述和研究它的物理特性^[5]。理论和实验表明,小颗粒存在超导电性,其机制还是 BCS 理论,但必须加以小尺寸效应修正^[5]。

颗粒膜的超导电性是指颗粒本身的超导电性和颗粒之间的超导耦合,普遍认为这种耦合为 Josephson 耦合,但必须考虑到静电能效应。静电能的存在意味着: 从颗粒中取出或放入一个电子需要或增加 E_c 的能量,系统的哈密顿量为^[6]

$$H = \sum_{ij} w_{ij} n_i n_j + \sum_{i \neq j} E_{ij} [1 - \cos(\phi_i - \phi_j)], \quad (1)$$

其中 w_{ij} 为第 i 个颗粒上的一对电子转移到第 j 个颗粒上所需要的静电能, n_i 为第 i 个颗粒上多出的电子对数算符, (1) 式右端第二项为 Josephson 耦合, ϕ_i 为第 i 颗粒的超导位相因子, E_{ij} 为耦合能。

当膜的尺寸满足下式时, K-T 理论对超导颗粒膜描述成立,

$$\lambda_L < \lambda^2/d, \quad (2)$$

其中 d 为膜的厚度, $d < \xi$, λ 为膜材料在大块时的参数。

由于颗粒的小尺寸性引起的静电能和颗粒尺寸、颗粒分布的无规性,使得颗粒之间的 Josephson 耦合和热激发电子的 hopping 过程的强弱,在不同的样品中不同,从而膜在低温下表现出几种不同的转变:(1)向零电阻的 K-T 转变;(2)电阻极小转变;(3)金属-绝缘转变。我们就 Sn 颗粒膜进行了系统的研究。

二、样品制备与特性

我们的样品是在充有氧气(高纯氧 99.99%)的真空腔内,用热蒸发方法制备的^[7]。膜的形成分为三个区域:首先,金属原子堆积成孤立的小岛状(颗粒);其次,随着原子的不断堆积,小岛长大,有的连在一起,有的没有,形成一种迷乱的集团结构;最后,所有的岛、集团连成一片,形成连续的薄膜。我们所要求的是处于前两区域之间的情形。由于氧的存在,颗粒表面将出现氧化层,从而小的颗粒不会由于迁移而向大的颗粒聚集。

此方法制备的颗粒膜,颗粒尺寸分布较均匀,颗粒间距分布狭窄。通过反复实验,发

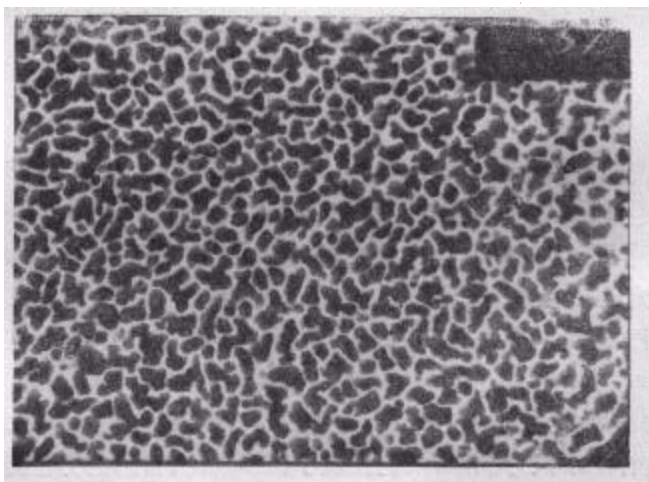


图 1 典型的 Sn 颗粒膜(放大倍数 5 万)

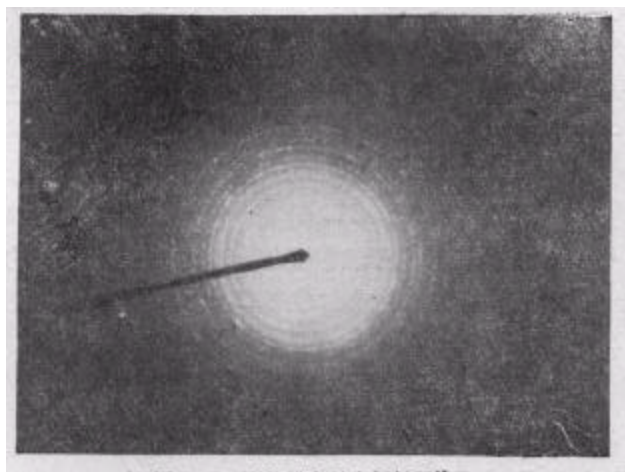


图 2 Sn 颗粒膜电子束衍射照片

现在普通的石英玻璃基板上, 膜的平均质量膜厚约为 $300 \text{ \AA}$ 左右时, 其膜具有颗粒结构. 典型的颗粒膜电镜照片如图 1 所示. 可见膜具有很好的二维特性, 颗粒之间为氧化层. 图 2 为其膜的电子束衍射照片, 可知膜为多晶结构, 并无杂质衍射环.

三、实验结果

用标准的四引线方法, 对 Sn 颗粒膜测量了低温 $R-T$ 特性, 其测量电流为 $1 \mu\text{A}$, 温度计为 Ge 电阻温度计, 抽气降温最低能到 1.8K .

表 1 向零电阻转变的样品特征参数

	$R_{\square}(\text{k}\Omega/\square)$	$T_{c1}(\text{K})$	$T_{c2}(\text{K})$	$\bar{r}(\text{\AA})$	$\bar{d}(\text{\AA})$	沉积率($\text{\AA}/\text{s}$)	充氧量(Torr)
1	5.37	3.68	—	—	240	25	2.7×10^{-4}
2	1.20	3.82	3.10	—	250	32	2.5×10^{-4}
3	0.82	3.86	3.12	—	280	40	2.7×10^{-4}
4	10.6	3.82	2.46	600	380	48	2.5×10^{-4}
5	0.83	3.84	3.28	600	270	52	2.5×10^{-4}
6	0.56	3.84	3.68	—	320	50	2.5×10^{-4}
7	13.4	3.84	—	400	230	36	2.9×10^{-4}
8	14.82	4.04	2.68	—	220	44	2.0×10^{-4}
9	13.3	3.80	—	1000	400	100	2.5×10^{-4}
10	2.98	3.80	3.54	—	300	38	2.4×10^{-4}
11	0.95	3.78	3.52	—	280	42	2.7×10^{-4}

表 1 中 $\bar{r}$ 为颗粒尺寸, $\bar{d}$ 为质量膜厚, T_{c1} 与 T_{c2} 之定义见讨论.

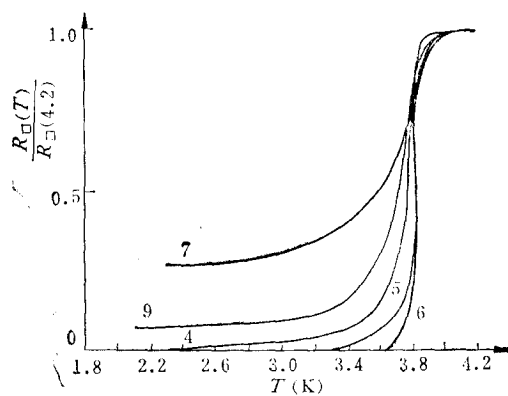


图 3 向零电阻转变 $R-T$ 特性

表 2 电阻极小转变的样品特征参数

	$R_{\square}(\text{k}\Omega/\square)$	$T_{c1}(\text{K})$	$T_{c3}(\text{K})$	$\bar{r}(\text{\AA})$	$\bar{d}(\text{\AA})$	沉积率($\text{\AA}/\text{s}$)	充氧量(Torr)
12	2.74	3.80	3.60	350	210	32	2.5×10^{-4}
13	0.33	3.88	3.26	400	170	38	2.5×10^{-4}
17	1.21	3.84	3.40	400	180	26	2.7×10^{-4}

其中 T_{c3} 为极小处温度

表 3 金属-绝缘转变样品的特征参数

	$R_{\square}(\text{k}\Omega/\square)$	$r(\text{\AA})$	$\bar{d}(\text{\AA})$	沉积率($\text{\AA}/\text{s}$)	充氧量(Torr)
14	29.6	400	280	25	2.5×10^{-4}
15	82.4	100	140	18	9.0×10^{-3}
16	36.2	—	300	31	1.2×10^{-4}

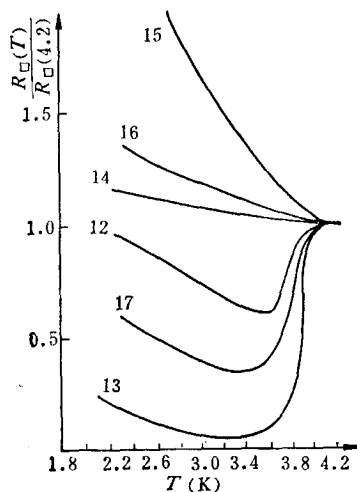


图 4 电阻极小与金属-绝缘转变结果

四、讨 论

1. 向零电阻转变

从实验结果(见图 3)来看,随着温度的下降,先是其电阻不变,当温度达到 T_{c1} 时,电阻急剧地下降。然后,经过一长长的尾巴,在 T_{c2} 处其电阻达到零。

当温度降到 T_{c1} 时,许多小颗粒进入超导状态(从实验结果来看, T_{c1} 都高于 3.72K, 即小颗粒的 T_c 比大块有所提高^[5]),因为膜中有许多颗粒连在一起,形成超导集团,从而在 T_{c1} 时,样品出现部分超导短路,对应于膜的电阻急剧地下降^[5]。

长长的转变尾巴,从 K-T 描述来看,是颗粒之间通过超导耦合形成 K-T 系统,因 K-T 系统中,在 $T > T_{KT}$ 时,存在着分开的自由涡旋与反涡旋,在测量电流的推动下,向膜的两边蠕动,从而产生电阻,当 T 达到 T_{c2} 时,膜中已没有自由的涡旋。

T_{c2} 定义为膜在 4.2K 时的方块电阻的 1% 处温度, T_{c1} 为膜的电阻下降最陡时的温度,即 $R-T$ 曲线的拐点^[2]。

从图 5 可见,在低 $R_{\square}$ 时,有几个点偏离 K-T 结果较远,而在高 $R_{\square}$ 时,实验点很好地符合 K-T 结果。

在表 1 中有曲线 1, 7, 9 在所能达到的最低温度,没有转变到零电阻,而是其电阻很

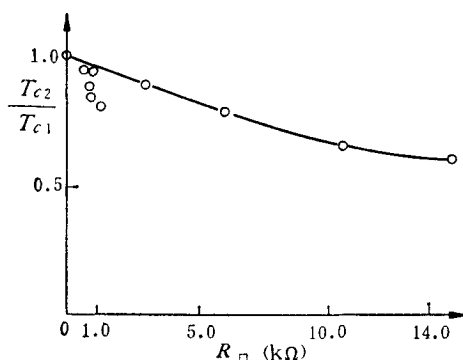
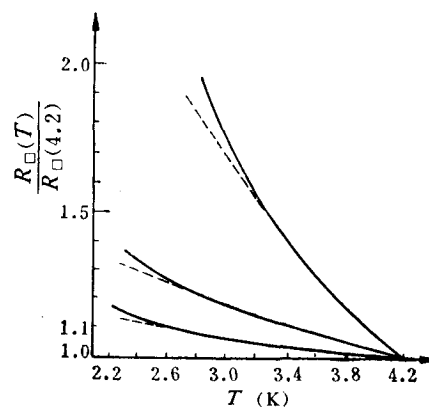
图5 T_{c1}/T_{c2} - $R_{\square}$ 的关系

图6 实验结果与 Mott 结果的比较

缓慢地随 T 的降低而减少。其实验的 $R_{\square}$ 较大,我们认为,膜经过集团超导短路后,由于颗粒或集团之间的间距较大,从而膜内不能形成 K-T 系统,也就不出现零电阻的转变。样品的微结构观察说明了这一点。

2. 电阻极小转变

如图 4 中曲线 12, 13, 17 所示,随着温度的降低,在 T_{c3} 时电阻达到极小,再随温度的降低,电阻反而增加。其样品特征参数如表 2 所示。

对于这种电阻极小转变,理论上对其机制还很不清楚,存在三种解释:(1)Simanek 规则的 Josephson 耦合排列模型^[8],认为由静电能所引起的从一种“位相有序”的超导态进入到另一种正常的“位相不相干”状态;(2)Efetov^[9]提出,随温度的降低,热激发的载流子的 Debye 屏蔽的影响,其静电能增加破坏超导;(3)Percolation 模型^[10],在无序的颗粒排列中,“位相无序”与“位相有序”之间的竞争。

我们用上述理论检验发现:(1)极小温度实验值比理论值高许多;(2)理论曲线形状与实验结果偏差太大;(3)实验结果中没有转变的第一个台阶^[3]。我们认为不符的原因是:膜中颗粒较大,颗粒之间间距较大,颗粒的无规性较弱,从而静电效应减弱,超导的 Percolation 因子却大大增加。因此,上述理论不能描述实验结果。

3. 金属-绝缘转变

如图 4 中曲线 15, 14, 16 所示,电阻随温度的降低而增加,其电阻温度系数为负,为金属-绝缘转变^[4]。样品的特征参数如表 3 所示。

对于这种结构,实验和理论讨论得较少,一般认为,颗粒的孤立性和静电效应非常强,从而电子的局域性非常强,以致当颗粒成为超导后,颗粒之间还不能形成耦合,电子在膜中的输运过程,靠热激发隧道从一个颗粒跳跃到另一个颗粒,当温度越低时,其过程发生的几率越小,故电阻越大^[4]。

理论上对这种过程比较成功的描述是 Sheng 等的 hopping 模型,而 Mott 模型实验证实较少^[11]。

对于实验结果,我们发现较好地符合 Mott 规律,只有在低温时才有偏差,而 Sheng 的结果偏差太远,这与近年来结果不一致^[11]。如图 6 所示。进一步的结论还有待于研究。

参 考 文 献

- [1] "Inhomogenous Superconductors-1979". edited by T. L. Francavilla, D. V. Gubser, AIP. Cont. Proc. No. 58.
- [2] B. I. Halperin *et al.*, *J. Low Tem. Phys.*, **36** (1979) 599; M. R. Beasley *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1165.
- [3] Shun-ichi Kobayashi *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **49** (1980), 2075.
- [4] P. Sheng *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973), 44.
- [5] J. A. Perenboom *et al.*, *Phys. Reports.*, **78** (1981), 173.
- [6] E. Simanek, *Solid State Comm.*, **31**(1979), 419.
- [7] R. W. Cohen *et al.*, *Phys. Rev.*, **168** (1968), 444.
- [8] S. Maekawa *et al.*, *Solid State Comm.*, **37**(1980), 45.
- [9] K. B. Efetov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **78**(1980), 2017.
- [10] E. Simanek, *Phys. Rev.*, **B25** (1982), 237.
- [11] R. C. Dynes *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981), 137.

THE SUPERCONDUCTIVITY OF 2-DIMENSIONAL GRANULAR FILMS

WANG WEI YU ZHENG SUN YUAN-SHAN YAO XI-XIAN

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

We measured R - T characterization of various Sn granular film samples at low temperatures. The samples were prepared by using thermovaporization method in a vacuum chamber containing oxygen.

Because of the grains and the grain sizes and the distance between the grains are randomly distributed, the Josephson coupling and the thermal excited electrons of hopping process between the grains are not identical for different samples. So the experimental results may be recognized as the following three kinds of processes: (1) transition to zero resistance; (2) minimum resistance; (3) metal-insulator transition.