

# РЕЗОНАНСНОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ КУПЕРОВСКИХ ПАР В ДЖОЗЕФСОНОВСКОМ ПЕРЕХОДЕ СВЕРХПРОВОДНИК–ПОЛИМЕР–СВЕРХПРОВОДНИК

*А. Н. Ионов\**

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Статья написана по материалам доклада  
на 36-м Совещании по физике низких температур  
(Санкт-Петербург, 2–6 июля 2012 г.)

Показано, что протекание сверхпроводящего тока сквозь полимер в джозефсоновской структуре сверхпроводник–полимер–сверхпроводник обусловлено резонансным туннелированием куперовских пар. Величина критического тока и толщина полимера, в котором наблюдается сверхпроводящий ток, зависят от длины когерентности куперовской пары сверхпроводника, контактирующего с полимером.

DOI: 10.7868/S0044451013050200

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени синтеза первых полимерных материалов долгое время принято было считать, что полимеры могут представлять интерес для радиоэлектронной и электротехнической промышленности только в качестве изолирующего материала. Открытие эффекта проводимости в полимерах при их химическом допировании значительно расширило область их применения в первую очередь благодаря следующим свойствам: 1) высокая проводимость, сравнимая с проводимостью металлов при комнатной температуре; 2) гибкость; 3) легкость; 4) низкие энергетические затраты при их изготовлении; 5) несложный технологический процесс и, следовательно, их низкая стоимость [1]. В настоящее время общепризнанной является следующая модель возникновения высокопроводящего состояния в полимере. В результате химического допирования полимерные цепочки получают дополнительный заряд в виде электрона или дырки. Экспериментально доказано, что полимер обладает сильным электрон-фононным взаимодействием, в результате чего полимерная цепочка испытывает упругую деформацию, т. е. образуется поляронное состояние. С увеличением уровня допирования полимера отдельным

поляроном энергетически выгоднее объединяться в пары — биполароны. При высоком уровне допирования возникают биполаронные зоны, которые могут сливаться как с зоной проводимости, так и с валентной зоной [2–5]. Необходимо отметить, что химически допированный полимер представляет собой сильно разупорядоченную систему из-за того, что большое количество допанта вносит свою деструктивную роль, пространственно разделяя между собой полимерные цепочки. Возможно, что этот эффект ограничивает проводимость на таком уровне, который не позволяет наблюдать в допированных полимерах наведенной сверхпроводимости.

Кроме химического допирования полимера, высокопроводящие каналы в полимере можно создать при его электризации [6–12]. Как известно, степень электризации полимера определяется концентрацией дефектов, способных захватывать заряд с контактирующего с ним металла [13–15]. Это происходит как при самоинжекции заряда в полимер из металлических электродов в нулевом электрическом поле, так и в допробойном внешнем электрическом поле. Количество дефектов в полимере зависит от многих факторов, связанных с технологией его приготовления. Например, ловушечные состояния могут быть связаны с такими дефектами, как пустоты, ненасыщенные связи, определенные химические группы, молекулярный кислород и т. д. [16, 17]. Кроме того, концентрация дефектов возрастает со вре-

\*E-mail: ionov@tuch.ioffe.ru

менем при старении полимера, а также под действием ультрафиолетового света. В этой связи необходимо отметить, что ранее сделанные попытки использовать полимерные материалы в качестве туннельного барьера в джозефсоновских контактах SIS-типа (здесь S — сверхпроводник, I — изолятор) не привели к желаемым результатам: тонкая пленка полимера, помещенная между двумя металлами, по непонятной в то время причине часто оказывалась проводящей [18–20].

Согласно модели, предложенной в работе [13], поляризация полимерной матрицы хаотически расположенными в пространстве локализованными зарядами может привести к тому, что какая-то часть НОМО-уровней<sup>1)</sup> будет по энергии выше уровня Ферми металла ( $E_F$ ), а какая-то часть LUMO — ниже  $E_F$ . Это приведет к тому, что электроны из металла будут перетекать на LUMO-уровни ближайших макромолекул и, соответственно, электроны из НОМО-уровней — перетекать в металл. Отдельные макромолекулы удерживаются вместе в полимере из-за сравнительно слабых сил Ван дер Ваальса. Протекание заряда между отдельными макромолекулами с модифицированными таким образом энергетическими спектрами вблизи уровня Ферми металла может осуществляться за счет туннелирования. Таким образом, создаются условия для дальнейшего распространения заряда вглубь полимера. Эта стадия процесса распределения заряда неравновесна, так как в результате появившихся новых локализованных зарядов может произойти изменение карты внутренних электростатических полей. Из-за этого может возникнуть новая сетка каналов для протекания заряда дальше вглубь полимера. На основании такого динамического процесса можно объяснить наблюдаемое в эксперименте распространение заряда на глубину до 4 мкм [14]. В результате электризации появляются проводящие каналы от одного электрода до другого с энергией вблизи уровня Ферми металла. Заслуживающим отдельного внимания является тот факт, что в структурах сверхпроводник–полимер–сверхпроводник (СПС) во многих случаях наблюдается протекание сверхпроводящего тока через полимер толщиной более одного микрона [6–12, 21]. В настоящей работе будет дан ответ на вопрос — каким условиям должна соответствовать СПС-структура, чтобы в ней наблюдался сверхпроводящий ток.

<sup>1)</sup> НОМО — верхняя заполненная молекулярная орбиталь, LUMO — нижняя незаполненная молекулярная орбиталь.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В качестве объекта исследований использовался сополимер — имид-силоксан толщиной около одного микрона [7], помещенный между сверхпроводящими электродами с различными значениями критической температуры  $T_c$ . Технология приготовления образцов ранее была описана в работах [7–11, 21]. Наличие сверхпроводящего тока в СПС-структуре контролировалось по наличию ступенек Шапиро при облучении структуры высокочастотным излучением [22]. Для этой цели нами использовался клистронный генератор, создающий излучение частотой  $f = 9.3$  ГГц и мощностью 0.1 Вт. Стабильность по частоте составляла  $10^{-8}$ . Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследовались с точностью по напряжению до 100 нВ. На рис. 1 представлены ВАХ, которые имеют джозефсоновский вид. При облучении структуры высокочастотным электромагнитным полем возникают резкие ступеньки Шапиро при напряжении

$$V_n = n \frac{h}{2e} f,$$

что соответствует одиночному джозефсоновскому сверхпроводящему переходу.

Исследование СПС-структур при различных внешних одноосных давлениях показало, что ВАХ, а также зависимость критического тока  $I_c$  от температуры (рис. 2) зависят от плотности упаковки

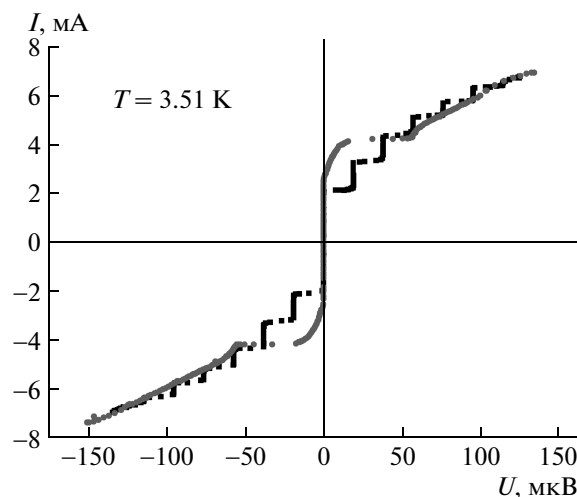


Рис. 1. ВАХ в отсутствие поля (серые линии) и в высокочастотном поле (ступеньки Шапиро) при  $f = 9.3$  ГГц (черные линии) для Sn-имид-силоксан-Sn

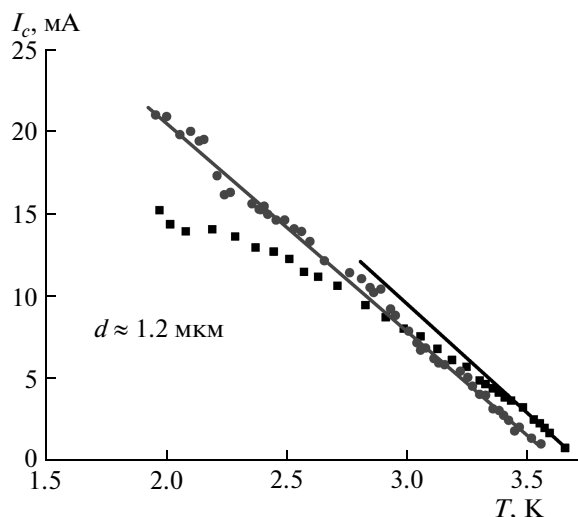


Рис. 2. Зависимости критического тока  $I_c$  от температуры  $T$  для СПС-структуры при высоком (серые кружки) и низком (черные квадраты) давлении

макромолекул в полимере, т. е. от величины емкости проводящего канала, что согласуется с резистивной моделью джозефсоновского перехода [23]. Так, например, при низкой плотности упаковки на ВАХ наблюдается гистерезис, который тем больше, чем меньше плотность упаковки макромолекул. При этом зависимость  $I_c(T)$  при высоких температурах линейна, а при понижении температуры наблюдается тенденция к насыщению (рис. 2). С увеличением давления, когда уменьшается расстояние между макромолекулами, зависимость  $I_c(T)$  становится линейной. Такое поведение  $I_c(T)$  согласуется с моделью резонансного туннелирования [24]. Это означает, что куперовские пары сверхпроводника, контактирующего с полимером, могут транспортироваться полимерным каналом длиной больше одного микрона за счет резонансного туннелирования по состояниям с энергией вблизи  $E_F$  металла. Согласно [25], при резонансном транспорте куперовских пар по периодически расположенным примесным атомам затухание критического тока  $I_c$  должно происходить медленнее с увеличением длины цепочки по сравнению с прямым туннелированием такой же толщины барьера. Более того, транспорт куперовских пар по резонансным состояниям внешне аналогичен транспорту по металлическому каналу в СНС-переходе (здесь Н — нормальный металл), где, как известно, при определенных условиях в нормальном металле возникает наведенная сверхпроводимость [26]. Величина

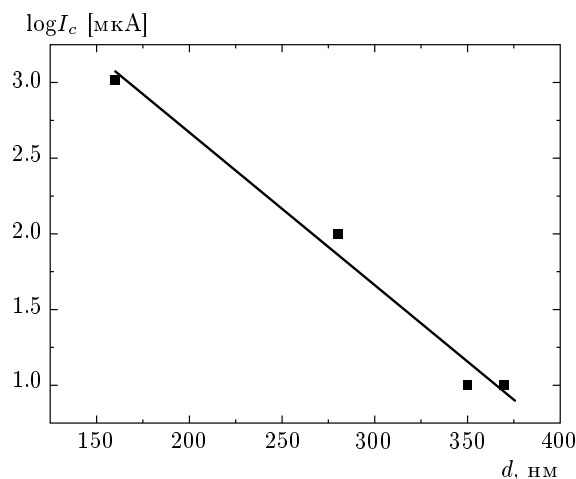


Рис. 3. Логарифмическая зависимость критического тока  $I_c$  от толщины полимерной пленки  $d$  для джозефсоновского перехода  $\text{In}$ –полимер– $\text{In}$  при температуре, близкой к  $T_c$ , и одинаковой площади контактов полимер/сверхпроводник

критического тока наведенной сверхпроводимости  $I_c$  для СНС-перехода определяется следующим образом [26]:

$$I_c \approx \frac{\pi}{2eR_n} \frac{\Delta_i^2}{kT_c} \frac{d}{\xi_n} \exp\left(-\frac{d}{\xi_n}\right). \quad (1)$$

Здесь  $R_n$  — сопротивление металла в нормальном состоянии,  $\Delta_i$  — величина сверхпроводящей щели на интерфейсной границе сверхпроводник–нормальный металл,  $T_c$  — критическая температура сверхпроводника,  $d$  — толщина нормального металла,  $\xi_n$  — длина когерентности куперовской пары в нормальном металле. Согласно (1), с увеличением толщины нормального металла ток  $I_c$  должен уменьшаться по экспоненциальному закону. Здесь необходимо подчеркнуть, что  $I_c$  не зависит от длины когерентности куперовской пары в сверхпроводнике ( $\xi_s$ ), а зависит только от свойств нормального металла.

Проверим справедливость выражения (1) для перехода сверхпроводник–полимер–сверхпроводник. Как видно из рис. 3, при увеличении толщины полимерной пленки критический ток экспоненциально уменьшается, что согласуется с формулой (1). Кроме того, оказалось, что величина критического тока джозефсоновского СПС-перехода зависит еще и от длины когерентности куперовской пары сверхпроводника, контактирующего с полимером (рис. 4). Выражение для  $I_c$  в этом случае качественно согласуется с (1), если величину  $\xi_n$  заменить на

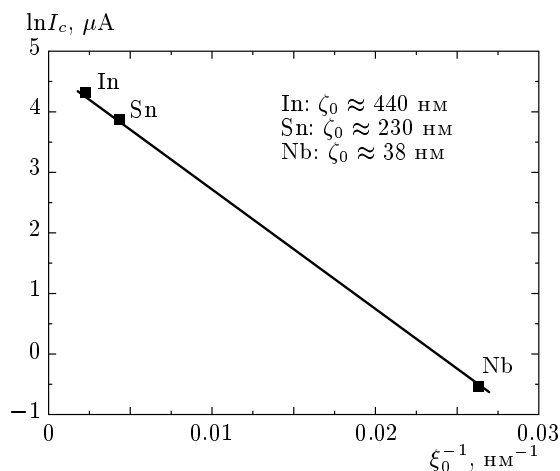


Рис. 4. Зависимость  $\ln I_c$  от обратной величины длины когерентности сверхпроводника в джозефсоновском контакте. Толщины полимерных пленок и контактирующие площади одинаковые.

$$I_c \sim \exp(-d/\xi_0)$$

$\xi_s$ . Таким образом, фундаментальное отличие джозефсоновского перехода с полимером от перехода с нормальным металлом заключается в том, что в первом случае  $\xi_n = \xi_s$ , а во втором случае  $\xi_n$  определяется только свойствами металла и не зависит от  $\xi_s$  сверхпроводника. При этом сверхпроводящий ток наблюдается при толщине полимера  $d_c < 10\xi_s$  ( $T < T_c$ ). При больших толщинах полимерной пленки сверхпроводящего тока не наблюдается. При этом полимер обладает конечным сопротивлением, слабо зависящим от температуры. Так, например, мы не наблюдали сверхпроводящий ток в полимерных пленках даже при толщине, много меньшей одного микрона ( $d \sim 100$  нм), когда в качестве электродов использовались сверхпроводники с небольшой величиной длины когерентности 1–2 нм (ВТСП или железосодержащие сверхпроводники [27]). Во всех этих случаях полимер обладал конечным сопротивлением в СПС-переходах.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Джозефсоновская структура на основе сверхпроводник–полимер–сверхпроводник состоит из большого количества слабо связанных между собой макромолекул. Благодаря эффекту электризации в диэлектрической полимерной матрице<sup>2)</sup> образуются

<sup>2)</sup> Если в структурах СПС полимер обладает проводимостью, то через такой полимер сверхпроводящий ток не протекает.

ся проводящие каналы, состоящие из макромолекул с измененными энергетическими состояниями. Когерентный транспорт куперовских пар происходит благодаря резонансному туннелированию между НОМО–НОМО, LUMO–LUMO, а также, возможно, и между НОМО–LUMO состояниями соседних макромолекул с энергиями вблизи энергии уровня Ферми контактирующего с полимером металла. Длина проводящего канала или, другими словами, толщина полимерной пленки, где наблюдается сверхпроводящий ток, обусловлена длиной когерентности куперовских пар контактирующего с полимером сверхпроводника.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Heeger, Rev. Mod. Phys. **73**, 3 (2001).
2. W. P. Su and J. R. Schrieffer, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **77**, 5626 (1980).
3. С. А. Бразовский, Н. Н. Кирова, Письма в ЖЭТФ **33**, 6 (1981).
4. D. K. Campbell and A. R. Bishop, Phys. Rev. B **24**, 4859 (1981).
5. J. L. Bredas, R. R. Chance, and R. Silbey, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **77**, 319 (1981).
6. В. А. Закревский, А. Н. Ионов, А. Н. Лачинов, Письма в ЖТФ **24**, 89 (1998).
7. A. N. Ionov, V. M. Svetlichnyi, and R. Rentsch, Phys. Stat. Sol. (C) **1**, 156 (2004).
8. A. N. Ionov, V. M. Svetlichnyi, and R. Rentsch, in Proc. 12<sup>th</sup> Int. Symposium «Nanostructures: Physics and Technology», Saint-Petersburg, Russia (2004), p. 350.
9. A. N. Ionov, V. M. Svetlichnyi, and R. Rentsch, Physica B **506**, 359 (2005).
10. A. N. Ionov, M. N. Nikolaeva, and R. Rentsch, Physica C **460**, 641 (2007).
11. A. N. Ionov, R. Rentsch, and M. N. Nikolaeva, Phys. Stat. Sol. (C) **3**, 730 (2008).
12. R. Rentsch and A. N. Ionov, Phys. Stat. Sol. (C) **5**, 735 (2008).
13. C. B. Duke and T. I. Fabish, Phys. Rev. Lett. **37**, 1075 (1976).

14. C. B. Duke, U. R. Salaneck, T. I. Fabish et al., *Phys. Rev. B* **18**, 5717 (1978).
15. J. Lowell and A. C. Rose-Innes, *Adv. Phys.* **29**, 947 (1980).
16. M. M. Perlmann, *Electrochem. Soc.* **119**, 892 (1972).
17. I. Bousted and A. Charlesrury, *Proc. Roy. Soc. A* **316**, 291 (1970).
18. H. Matsuda, K. Sakai, H. Kawada et al., *J. Mol. Electron.* **5**, 107 (1989).
19. M. Iwamoto, S. Shidoh, T. Kubota, and M. Sekine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1224 (1988).
20. M. Iwamoto, T. Kubota, M. Nakagawa, and M. Sekine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 116 (1990).
21. В. М. Архангородский, А. Н. Ионов, В. М. Тучкевич, И. С. Шлимак, *Письма в ЖЭТФ* **51**, 56 (1990).
22. S. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 80 (1963).
23. К. К. Likharev, *Dynamics of Josephson Junctions and Circuits*, Gordon and Breach, New York (1986).
24. A. A. Golubov, M. Yu. Kupriyanov, and E. Pichev, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 411 (2004).
25. Л. Г. Асламазов, М. В. Фистуль, *ЖЭТФ* **83**, 1170 (1982). [L. G. Aslamazov and M. V. Fistul', *Sov. Phys. JETP* **56**, 666 (1982)].
26. P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
27. К. Tanabe and H. Hosono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 010005 (2012).