

02,05

## Существование сверхпроводимости и ферромагнетизма в нанокompозите на основе пористого стекла с включениями никеля и индия

© М.В. Лихолетова<sup>1</sup>, Е.В. Чарная<sup>1</sup>, Ю.А. Кумзеров<sup>2</sup>, А.В. Фокин<sup>2</sup>,  
Н.Р. Григорьева<sup>1</sup>, В.М. Микушев<sup>1</sup>, Е.В. Шевченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: e.charnaya@spbu.ru

Поступила в Редакцию 9 августа 2023 г.

В окончательной редакции 9 августа 2023 г.

Принята к публикации 18 августа 2023 г.

Приготовлен нанокompозит на основе пористого стекла с введенными в поры никелем и индием. Средний размер пор равнялся 4.8 nm по данным азотной порометрии. Проведены измерения статической намагниченности в диапазонах температур от 1.8 до 400 K и полей от  $-70$  до 70 kOe. Сверхпроводящий переход наблюдался при температуре 3.405 K в поле 10 Oe. Бифуркация кривых намагниченности, измеренных в режиме ZFC и FC, и петли гистерезиса намагниченности выше температуры сверхпроводимости демонстрируют ферромагнитное упорядочение. Обнаружено смещение изотерм намагниченности в сверхпроводящей фазе, зависящее от направления изменения поля. Знаки смещения указывают на влияние обратного и/или электромагнитного эффектов близости.

**Ключевые слова:** сверхпроводимость, ферромагнетизм, намагниченность, эффекты близости, нанокompозит.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56315.177

### 1. Введение

Сверхпроводимость и ферромагнетизм являются антагонистами. В сверхпроводящем состоянии спины куперовских пар антипараллельны, тогда как обменное взаимодействие в ферромагнетиках стремится упорядочить спины в одном направлении. Несмотря на эти противоположные тенденции, сверхпроводимость и ферромагнетизм могут сосуществовать в наногетерогенных структурах [1–3]. В настоящее время уникальным свойствам гетероструктур сверхпроводник-ферромагнетик уделяется большое внимание как с точки зрения фундаментальной физики, так в плане возможных практических применений. Сверхпроводящие корреляции могут индуцироваться в ферромагнитных областях за счет эффекта близости, как и нормальном металле. Вследствие этого возникают особенности поведения гетероструктур, такие как немонотонная зависимость температуры сверхпроводящего перехода от геометрических параметров ферромагнитных слоев [4] и изменение фазы на  $\pi$  в слоистой структуре сверхпроводник-ферромагнетик-сверхпроводник [5]. Наблюдалось переключение между двумя значениями критического тока, связываемое с полями рассеяния ферромагнетика в сверхпроводящих магнитных структурах [6,7]. Рассмотрение спин-триплетного состояния сверхпроводящей пары электронов в гибридных структурах сверхпроводник-

ферромагнетик привело к возникновению новой области — сверхпроводниковой спинтроники [8,9].

Относительно менее регулярную, но имеющую макроскопический общий объем гибридную структуру, содержащую сверхпроводящие и ферромагнитные наноэлементы, можно получить путем введения малых частиц в нанопористые матрицы. Благодаря интегральному отклику большого числа элементов гибридная структура на основе пористой матрицы должна иметь высокую стабильность характеристик. Сверхпроводимость пористых силикатных матриц (синтетических опалов и пористых стекол) с введенными наночастицами ряда легкоплавких металлов изучалась ранее, например, в [10–16]. Было показано, что такие нанокompозиты проявляют свойства грязных сверхпроводников II рода с величиной верхнего критического поля, превышающего на несколько порядков величину критического поля для соответствующих объемных металлов. Сильный пиннинг вихрей обусловлен их закреплением на неоднородностях структуры, сопровождаемым преодолением поверхностных барьеров. Отмечались особенности критических линий на фазовых диаграммах композитных сверхпроводников, имеющих положительную кривизну в температурном интервале ниже сверхпроводящего перехода. Наблюдалась также термомагнитная неустойчивость, вызванная лавинообразными процессами в системе вихрей. С другой стороны, сверхпроводящие нанокompозиты на

основе заполненных металлами пористых матриц можно представлять как совокупность большого числа джозефсоновских переходов [17]. Внедрение в поры, наряду с металлами, частиц ферромагнитных материалов должно привести к образованию большой площади межфазных границ и сказаться на сверхпроводящих свойствах за счет эффектов близости.

В настоящей работе приведены результаты исследований магнитных свойств нанокompозита, представляющего собой пористое силикатное стекло с внедренными в поры никелем и индием.

## 2. Образцы и эксперимент

В качестве матрицы использовалось пористое стекло, полученное в результате ливкации в натрий-боросиликатном стекле и последующего выщелачивания обогащенной натрием и бором фазы [18]. Размер пор определялся методом азотной порометрии на Quadrasorb SI. Средний диаметр пор равнялся 4.8 nm.

Наночастицы никеля были синтезированы в порах следующим образом. На первом этапе пористое стекло заполнялось расплавом гептогидрата нитрата никеля, нагревалось до 130°C для удаления воды и медленно нагревалось до температуры 400°C, что приводило к разложению нитрата никеля с образованием Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и выделением двуоксида азота. Затем пористое стекло с оксидом никеля помещалось в стальную ампулу, через которую при температуре 600°C пропусклся водород в течение 8 часов. В результате реакции оксида никеля с водородом образовывался металлический никель и вода, которая испарялась. Объем частиц никеля контролировался по весу образца и составлял около 10% общего объема пор. Порошковая дифракция рентгена подтвердила формирование никеля в порах.

В оставшийся незаполненным объем пористого пространства был введен индий в расплавленном состоянии под давлением до 10 kbar. Индий кристаллизовался в порах при охлаждении, что подтверждается спектрами дифракции рентгена при комнатной температуре. Для измерений вырезался образец в виде тонкой плоскопараллельной пластинки массой 82.65 mg.

Измерение статической (dc) намагниченности проводилось на СКВИД-магнитометре MPMS 3 производства Quantum Design. Температурный диапазон измерений составлял 1.8–400 K. Зависимости намагниченности от температуры в различных приложенных магнитных полях были получены в режиме нагрева образца после предварительного охлаждения до 1.8 K в нулевом внешнем поле (режим zero field cooled, ZFC) и в процессе последующего охлаждения в поле (режим field cooling, FC). Изотермы полевых зависимостей намагниченности снимались в диапазоне полей от –70 до 70 kOe. Поверхности пластинки были ориентированы параллельно внешнему магнитному полю.

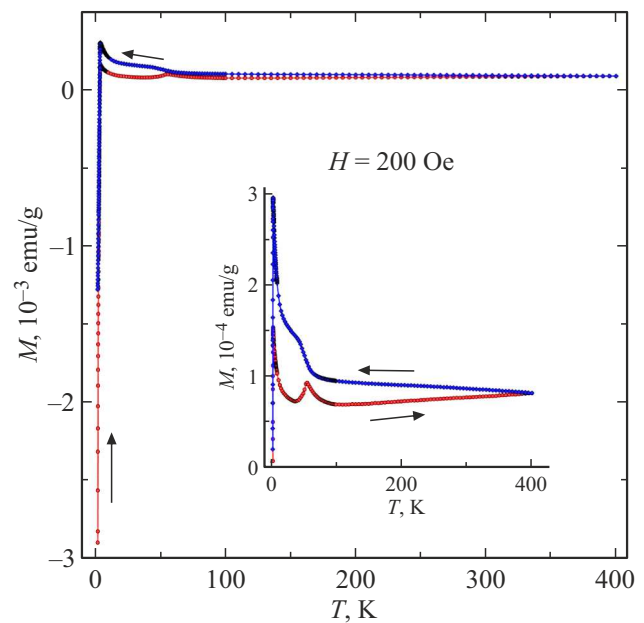


Рис. 1. Температурные зависимости ZFC (красные кружки) и FC (синие ромбы) намагниченностей в магнитном поле 200 Oe. На вставке изображен участок графика в увеличенном масштабе. Стрелки показывают направление изменения температуры.

## 3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости намагниченности продемонстрировали бифуркацию кривых ZFC и FC, свидетельствующую о наличии слабого ферромагнетизма в исследуемом образце, незначительный рост кривых ZFC и FC при понижении температуры, связанный с парамагнитным эффектом, и переход в сверхпроводящее состояние. Пример изменений намагниченности в приложенном поле 200 Oe показан на рис. 1. (Рисунки в цветном изображении см. в электронной версии журнала).

На вставке к рис. 1 приведены кривые в увеличенном масштабе, в котором лучше видно расхождение зависимостей ZFC и FC. Аномалии намагниченности между 40 и 70 K вызваны присутствием молекулярного кислорода. Намагниченность в температурной области ниже 4.3 K, измеренная при приложении поля 10 Oe в режимах ZFC и FC, показана на рис. 2. Сверхпроводящий переход виден при температуре  $T_c = 3.405 \pm 0.015$  K, в пределах погрешности совпадающей с температурой сверхпроводимости чистого металлического индия (3.414 K).

На рис. 2 видно, что при приближении к нижнему пределу температурного диапазона экспериментальной установки кривые намагниченности почти выходят на плато. Максимальное значение экранирования в режиме ZFC достигает значительной величины, близкой к экранированию в сплошном сверхпроводнике. В режиме FC модуль намагниченности около 1.8 K всего примерно в два раза меньше модуля намагниченности, полученного

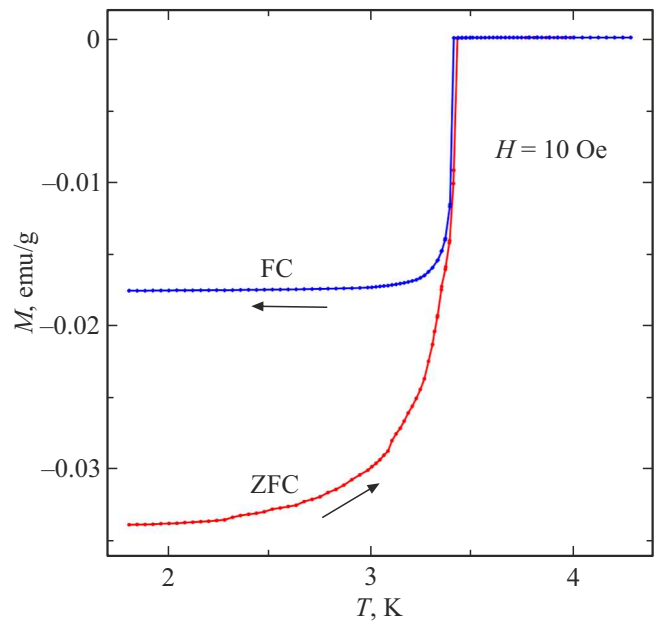
в режиме ZFC, что свидетельствует о слабом пиннинге, в отличие от ранее опубликованных результатов для нанокompозитов только с металлическими наночастицами в порах [11–17].

Изотермы намагниченности  $M(H)$  снимались при увеличении магнитного поля от 0 до 70 kOe и последующем изменении поля до  $-70$  kOe и увеличении до 70 kOe. Выше температуры сверхпроводимости на изотермах намагниченности проявляются петли гистерезиса, типичные для ферромагнитных материалов. В качестве примера на рис. 3 представлена центральная часть изотермы, полученная в слабых полях при температуре 200 K. Полная кривая  $M(H)$  приведена на вставке к рис. 3.

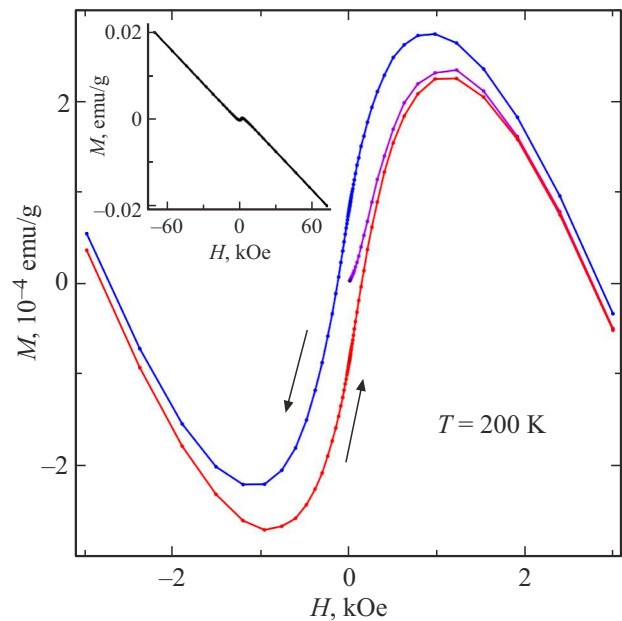
Видно, что при 200 K основные вклады в магнитные свойства нанокompозита вносят диамагнетизм матрицы и ферромагнетизм никеля в порах. Следует подчеркнуть, что гистерезисное поведение намагниченности свидетельствует о том, что никель в порах не переходит в суперпарамагнитное состояние, несмотря на малый размер пор. Такая ситуация может возникнуть из-за того, что описанная выше методика синтеза никеля приводит не к формированию отдельных малых частиц металлического никеля, а к образованию дендритоподобной морфологии, например, при кристаллизации никеля на стенках пор. Такое предположение согласуется с бифуркацией кривых ZFC и FC (рис. 1) и отсутствием максимумов на кривых ZFC, проявляющихся при температуре блокировки суперпарамагнитных частиц. При этом размеры монокристалличности дендритных кластеров значительно превышают размеры пор, так как уширение пиков на рентгеновских дифрактограммах сравнимо с аппаратным уширением. Оценки для коэрцитивной силы и полей, при которых закрываются петли гистерезиса, дают величины, несколько превышающие соответствующие величины для полых микросфер из никеля [19].

Пример петель гистерезиса в сверхпроводящем состоянии показан на рис. 4 для температуры 2 K. Если не учитывать сдвиги ветвей по горизонтальной оси, форма гистерезиса имеет вид, характерный для сверхпроводников II рода со слабым пиннингом.

Обращает на себя внимание воспроизводимое смещение вторичной и третичной ветвей намагниченности, полученных при уменьшении и увеличении поля соответственно, относительно друг друга и относительно первичной намагниченности. Вторичная ветвь намагниченности сдвигается в сторону больших полей, а третичная ветвь намагниченности сдвигается в сторону отрицательных полей. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сообщения о таких наблюдениях. Однако в последнее время активно обсуждаются сдвиги максимумов критических токов, регистрируемые в гетероструктурах, содержащих слои сверхпроводника и ферромагнетика [2,20,21]. Поскольку для совокупности джозефсоновских переходов, которой моделируется

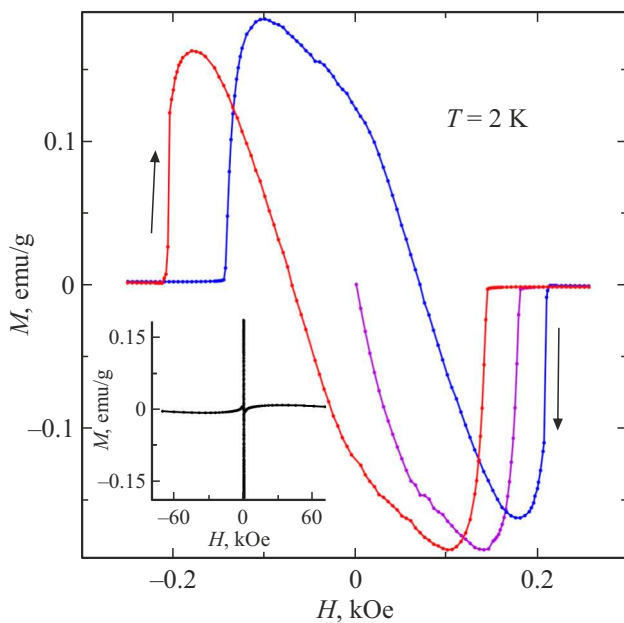


**Рис. 2.** Температурные зависимости ZFC (красные кружки) и FC (синие ромбы) намагниченностей в магнитном поле 10 Oe при низких температурах. Стрелки показывают направление изменения температуры.



**Рис. 3.** Изотермы первичной (фиолетовые символы), вторичной (синие символы) и третичной (красные символы) намагниченности в области малых полей при температуре 200 K. Стрелки показывают направление изменения поля. На вставке показана полная зависимость  $M(H)$ .

нанокompозит на основе пористой матрицы с включениями сверхпроводящих металлов [17], критический ток пропорционален разности вторичной и третичной намагниченностей, то для интерпретации поведения, пример которого показан на рис. 4, можно применять



**Рис. 4.** Изотермы первичной (фиолетовые символы), вторичной (синие символы) и третичной (красные символы) намагниченности в области малых полей при температуре 2 К. Стрелки показывают направление изменения поля. На вставке показана полная зависимость  $M(H)$ .

теоретические модели, предложенные для объяснения сдвигов фраунгоферовых осцилляций критического тока. Направление сдвига максимума критического тока может быть разным, в зависимости от доминирующего механизма сдвига. Наиболее очевидным является влияние полей рассеяния ферромагнетика [22]. В этом случае максимум критического тока, наблюдаемый при уменьшении магнитного поля от положительных значений до отрицательных, должен быть сдвинут в сторону отрицательных полей из-за положительной остаточной намагниченности в ферромагнетике. Аналогичным образом, при возрастании поля максимум тока сдвигается в сторону больших полей. К противоположному знаку сдвига приводят обратный эффект близости [23–26] и электромагнитный эффект близости [27,28]. Обратный эффект близости связан с поляризацией спинов куперовских электронов. Более дальнедействующий электромагнитный эффект близости обусловлен возбуждением сверхпроводящих токов в ферромагнетике за счет эффекта близости и появлением компенсирующих токов в сверхпроводнике. В работе [2] показано, что в зависимости от геометрических параметров гетероструктур могут реализовываться оба знака сдвига фраунгоферовых осцилляций. Экспериментальные результаты на рис. 4 демонстрируют, что для нанокompозита с никелем и индием в порах доминирует обратный и/или электромагнитный эффект близости.

Как предположено в работе [2], влияние обратного и электромагнитного эффектов близости может приводить

к усилению диамагнитного отклика от гетероструктуры с сверхпроводящими и ферромагнитными слоями. Возможно, с этим связана значительная величина диамагнитного экранирования в исследуемом нанокompозите (рис. 2).

Петли гистерезиса в температурной области сверхпроводимости нанокompозита позволяют определить значения критических полей. При  $T = 2$  К критическое поле по первичной ветви намагниченности приблизительно равно 179 Ое, что практически совпадает с критическим полем для чистого индия (177 Ое) [29]. Такой результат сильно отличается от критических полей для пористых матриц, заполненных только индием [12–14]. Так верхнее критическое поле в пределе нулевой температуры для опала с индием превышало 3 кОе, а для заполненного индием пористого стекла превышало 30 кОе.

#### 4. Заключение

Приготовленный нанокompозит на основе пористого силикатного стекла со средним размером пор 4.8 нм с введенными в поры никелем и индием продемонстрировал сосуществование сверхпроводимости с температурой перехода  $3.405 \pm 0.015$  К и ферромагнетизма. Магнитные свойства нанокompозита в сверхпроводящей фазе согласовывались с поведением сверхпроводников II рода со слабым пиннингом. Обнаружены сдвиги ветвей намагниченности на изотермах  $M(H)$ , направление которых зависело от направления изменения поля. Знаки сдвигов соответствовали теоретическим моделям обратного и электромагнитного эффектов близости.

#### Финансирование работы

Исследования финансированы РНФ, грант 21-72-20038. Измерения проводились на оборудовании Ресурсных центров научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.I. Buzdin. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 935 (2005).
- [2] R. Satariano, L. Parlato, A. Vettoliere, R. Caruso, H.G. Ahmad, A. Miano, L. Di Palma, D. Salvoni, D. Montemurro, C. Granata, G. Lamura, F. Tafuri, G.P. Pepe, D. Massarotti, G. Ausanio. *Phys. Rev. B* **103**, 224521 (2021).
- [3] R. Fermin, D. van Dinter, M. Hubert, B. Woltjes, M. Silaev, J. Aarts, K. Lahabi. *Nano Lett.* **22**, 2209 (2022).
- [4] J.S. Jiang, D. Davidovic, D.H. Reich, C.L. Chien. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 314 (1995).
- [5] V.V. Ryazanov, V.A. Oboznov, A.Y. Rusanov, A.V. Veretennikov, A.A. Golubov, J. Aarts. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2427 (2001).

- [6] R. Held, J. Xu, A. Schmehl, C.W. Schneider, J. Mannhart, M.R. Beasley. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163509 (2006).
- [7] A.Y. Aladyshkin, A.A. Fraerman, S.A. Gusev, A.Y. Klimov, Y.N. Nozdrin, G.L. Pakhomov, V.V. Rogov, S.N. Vdovichev. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 406 (2003).
- [8] F.S. Bergeret, A.F. Volkov, K.B. Efetov. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1321 (2005).
- [9] M. Eschrig. *Rep. Prog. Phys.* **78**, 104501 (2015).
- [10] J.H.P. Watson. *Phys. Rev.* **148**, 223 (1966).
- [11] C. Tien, A.L. Pirozerskii, E.V. Charnaya, D.Y. Xing, Y.S. Ciou, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *J. Appl. Phys.* **109**, 053905 (2011).
- [12] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. Properties of indium, gallium, and Ga-In alloys in confined geometry. In *Indium: Properties, Technological Applications and Health Issues*. Nova Sci., N.Y. (2013) P. 1–51.
- [13] C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **61**, 14833 (2000).
- [14] M.K. Lee, E.V. Charnaya, S. Mühlbauer, U. Jeng, L.J. Chang, Yu.A. Kumzerov. *Sci. Rep.* **11**, 4807 (2021).
- [15] M.K. Lee, E.V. Charnaya, C. Tien, L.J. Chang, Yu.A. Kumzerov. *J. Appl. Phys.* **113**, 113903 (2013).
- [16] E.V. Charnaya, C. Tien, M. K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 455304 (2009).
- [17] E.V. Charnaya, C. Tien, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. *Physica C* **269**, 313 (1996).
- [18] Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Отв. ред. Б.Г. Варшал. Наука, Л. (1991).
- [19] Y. Wang, Q. Zhu, H. Zhang. *J. Mater. Chem.* **16**, 1212 (2006).
- [20] L. Parlato, R. Caruso, A. Vettoliere, R. Satariano, H.G. Ahmad, A. Miano, D. Montemurro, D. Salvoni, G. Ausanio, F. Tafuri, G.P. Pepe, D. Massarotti, C. Granata. *J. Appl. Phys.* **127**, 193901 (2020).
- [21] O.M. Kapran, T. Golod, A. Iovan, A.S. Sidorenko, A.A. Golubov, V.M. Krasnov. *Phys. Rev. B* **103**, 094509 (2021).
- [22] A.Yu. Aladyshkin, A.V. Silhanek, W. Gillijns, V.V. Moshchalkov. *Supercond. Sci. Tech.* **22**, 053001 (2009).
- [23] V.N. Krivoruchko, E.A. Koshina. *Phys. Rev. B* **66**, 014521 (2002).
- [24] F.S. Bergeret, A.F. Volkov, K.B. Efetov. *Phys. Rev. B* **69**, 174504 (2004).
- [25] F.S. Bergeret, A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero. *Phys. Rev. B* **72**, 064524 (2005).
- [26] T. Löfwander, T. Champel, J. Durst, M. Eschrig. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 187003 (2005).
- [27] S.V. Mironov, A.S. Mel'nikov, A.I. Buzdin. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 022601 (2018).
- [28] Z. Devizorova, S.V. Mironov, A.S. Mel'nikov, A. Buzdin. *Phys. Rev. B* **99**, 104519 (2019).
- [29] R.W. Shaw, D.E. Mapother, D.C. Hopkins. *Phys. Rev.* **120**, 88 (1960).

*Редактор К.В. Емцев*