

02,10

## Магнитные свойства сверхпроводящего сплава Ga–In–Sn в условиях наноконфайнмента

© М.В. Лихолетова<sup>1</sup>, Е.В. Чарная<sup>1,¶</sup>, О.Д. Шевцова<sup>1</sup>, Ю.А. Кумзеров<sup>2</sup>, А.В. Фокин<sup>2</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 5 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 7 сентября 2024 г.

Принята к публикации 8 сентября 2024 г.

Тройной сплав галлия, индия и олова рассматривается как перспективный материал для создания самовосстанавливающихся сверхпроводящих микро- и наноэлементов. В настоящей работе проведены исследования статической (*dc*) намагниченности сплава Ga–In–Sn, наноструктурированного за счет введения в нанопористую силикатную матрицу, в температурном диапазоне 1.8–10 К и магнитных полях до 70 кОе. Состав сплава был близким к эвтектической точке. Выявлено три сверхпроводящих перехода с температурами 6.24, 5.58 и 3.24 К. Слабая сверхпроводимость наблюдалась ниже 7 К. Переходы соотнесены с формирующимися в порах сегрегатами. Обнаружены магнитные нестабильности на изотермах намагниченности. Построены фазовые диаграммы и обсуждается характер критических линий.

**Ключевые слова:** эвтектический сплав Ga–In–Sn, наноконфайнмент, сверхпроводимость, статическая намагниченность.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59071.231

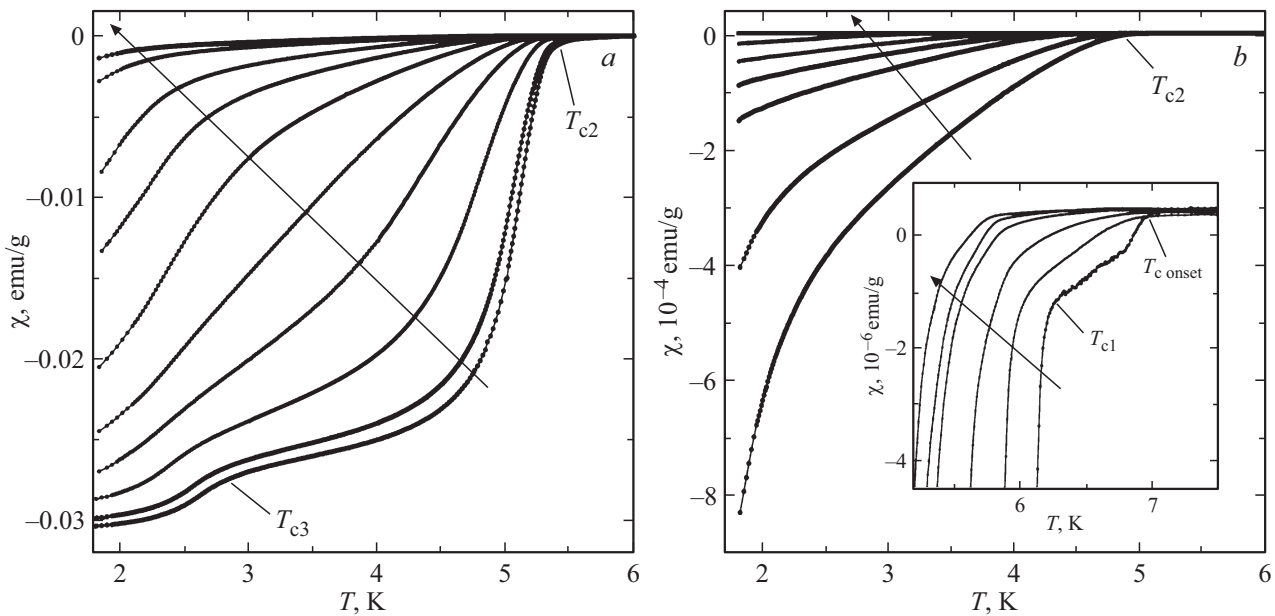
### 1. Введение

Благодаря своим уникальным свойствам наноструктурированные сверхпроводники являются перспективными материалами в микро- и нанoeлектронике, робототехнике и информационной технике [1]. Активно исследуются различные типы наносверхпроводников: от изолированных наночастиц до трехмерных нанокомпозитов [2]. Особое внимание уделяется изучению сверхпроводимости металлов и металлических сплавов, введенных в нанопористые матрицы с различной геометрией сетки пор. В качестве матриц используются силикатные пористые стекла, цеолиты, опалы и пористая керамика. Таким образом, можно создавать нанокомпозиты различной морфологии с определенным размером и формой сверхпроводниковых включений, а также контролировать их взаимное расположение и связность. Проведенные в последнее время исследования показали, что сверхпроводящие свойства металлов и сплавов в условиях наноконфайнмента значительно отличаются от сверхпроводящих свойств соответствующих объемных материалов [2–4].

Среди металлических сплавов особо выделяются галлий-содержащие сплавы. Они нетоксичны, обладают высокой проводимостью и способностью выдерживать большие механические деформации [5], а также имеют низкие температуры плавления. Перечисленные характеристики обеспечивают использование галлий-содержащих сплавов в мягкой робототехнике, гибкой электронике, датчиках и т.д. [6]. Кроме того, они рас-

сматриваются для применения в качестве сверхпроводящих контактов, обладающих способностью самовосстанавливаться при нагреве до комнатной температуры [7]. Такие контакты могут повысить долговечность многих нанoeлектронных устройств.

Одним из наиболее перспективных сверхпроводящих сплавов, содержащих галлий, является тройной сплав галлия, индия и олова. Ранее были проведены некоторые исследования сверхпроводимости этого сплава. В работе [8] изучался объемный сплав Ga–In–Sn с составом, близким к эвтектическому, и был обнаружен сверхпроводящий переход при температуре 6 К. Сверхпроводимость нанокapель Ga–In–Sn со средним диаметром 110 nm и с различным соотношением компонент в сплаве исследовалась в работе [9]. Максимальная полученная критическая температура равнялась 6.6 К. Для наночастиц сплава Ga–In–Sn с диаметром 500 nm наблюдался сверхпроводящий переход при температуре 6.28 К [10]. Влияние наноконфайнмента на сверхпроводимость сплава Ga–In–Sn эвтектического состава изучалось в работе [11]. Проводились измерения температурных зависимостей динамической (*ac*) намагниченности сплава, введенного в пористое силикатное стекло, при приложении различных полей смещения. Были обнаружены два сверхпроводящих перехода при температурах 5.6 и 3.1 К. Кроме того, исследовалась динамика сверхпроводящих вихрей и доказан термоактивационный характер их движения. В настоящей работе представлены результаты исследований статической (*dc*) намагниченности для такого же нанокомпозита,



**Рис. 1.** Температурные зависимости  $dc$ -восприимчивости, полученные в режиме ZFC в магнитных полях с разной напряженностью:  $a$  — 5, 7, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 1500 Oe;  $b$  — 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40 kOe. На вставке показаны зависимости  $\chi(T)$  для магнитных полей 7, 50, 100, 200, 300, 500 Oe в увеличенном масштабе в области начала перехода в сверхпроводящее состояние. Стрелками указано направление увеличения напряженности магнитного поля.

предпринятых с целью получения более детальной информации об особенностях сверхпроводимости тройного сплава Ga–In–Sn в условиях наноконфайнмента.

## 2. Образец и эксперимент

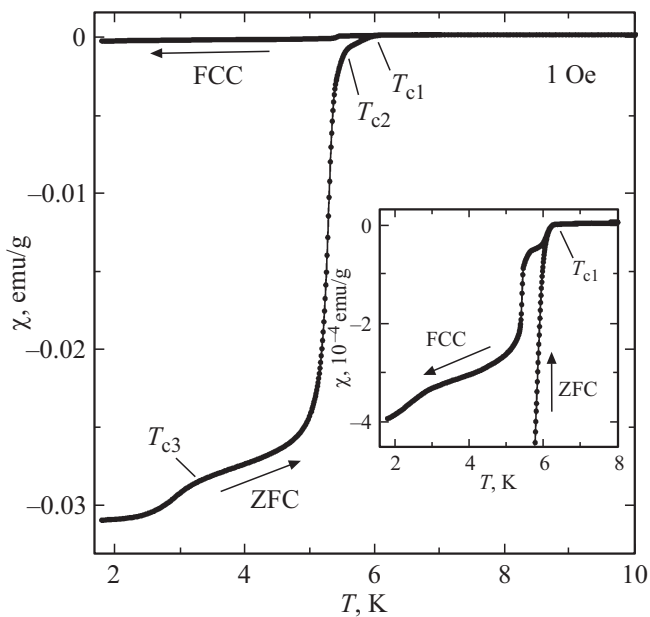
Силикатная пористая матрица была получена из двухфазного натрий-боросиликатного стекла путем кислотного выщелачивания. По данным азотной порометрии средний размер пор равнялся 7 nm. Сплав Ga–In–Sn вводился в матрицу в расплавленном состоянии под высоким давлением до 10 kBar. Состав сплава был близок к эвтектической точке (77.2 at.% Ga, 14.4 at.% In и 8.4 at.% Sn [12]). Фактор заполнения пор матрицы рассчитывался по весу пустой и заполненной стеклянной матрицы и составлял примерно 80%. Из полученного наноконфайнмента вырезалась пластинка, поверхность которой тщательно очищалась от следов объемного сплава. Масса образца  $m$  равнялась 33.21 mg.

Измерения статической намагниченности  $M$  проводились на SQUID-магнитометре MPMS 3 производства Quantum Design в диапазоне температур от 1.8 до 10 K. Температурные зависимости намагниченности были получены в режиме нагрева в магнитном поле после предварительного охлаждения в нулевом поле (zero-field cooled, ZFC) и в режиме последующего охлаждения в магнитном поле (field-cooled-cooling, FCC) при приложении постоянных магнитных полей  $H$  от 1 Oe до 70 kOe. Полевые зависимости намагниченности измерялись при постоянной температуре в диапазоне магнитных полей от  $-70$  до 70 kOe.

Удельная  $dc$ -намагниченность рассчитывалась как  $M = \mu/m$ , где  $\mu$  — экспериментально полученный магнитный момент образца. Удельная  $dc$ -восприимчивость рассчитывалась как  $\chi = M/H$ .

## 3. Результаты

Температурные зависимости ZFC-восприимчивости для различных магнитных полей представлены на рис. 1 и 2. Переход в сверхпроводящее состояние осуществляется в несколько этапов при критических температурах  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  и  $T_{c3}$ . Сверхпроводящие переходы размыты. С увеличением магнитного поля происходит уменьшение критических температур и усиление размытия сверхпроводящих переходов. Первый и второй переходы наблюдаются выше 1.8 K в магнитных полях до 30 и 20 kOe соответственно, а третий переход смещается ниже границы рабочего диапазона магнитометра в магнитных полях сильнее 100 Oe. Из-за размытия переходов критические температуры для различных полей определялись с помощью первой производной восприимчивости по температуре.  $T_{c1}$  находилась как температура, при которой происходило первое резкое отклонение производной от горизонтальной линии,  $T_{c2}$  рассчитывалась как температура, при которой производная равнялась 1.5% от своего максимального значения,  $T_{c3}$  определялась как температура, при которой первая производная при понижении температуры возрастала ниже локального минимума, находящегося непосредственно выше третьего перехода, на 0.1%. Для магнитного поля  $H = 1$  Oe были получены критические температуры  $T_{c1} = 6.24$  K,



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $dc$ -восприимчивости, измеренные в режимах ZFC и FCC в магнитном поле  $H = 1$  Oe. На вставке показана область начала расхождения кривых ZFC и FCC.

$T_{c2} = 5.58$  K и  $T_{c3} = 3.24$  K. Отметим, что на температурных зависимостях  $dc$ -восприимчивости в слабых полях видно начало установления сверхпроводящего состояния при температуре  $T_{c\text{onset}}$ , которая близка к 7 K.

Степень экранирования внешнего поля в нанокompозите ниже сверхпроводящих переходов значительно отличается (см. рис. 1 и 2). Так, в поле 1 Oe после первого перехода экранируется лишь очень малая доля

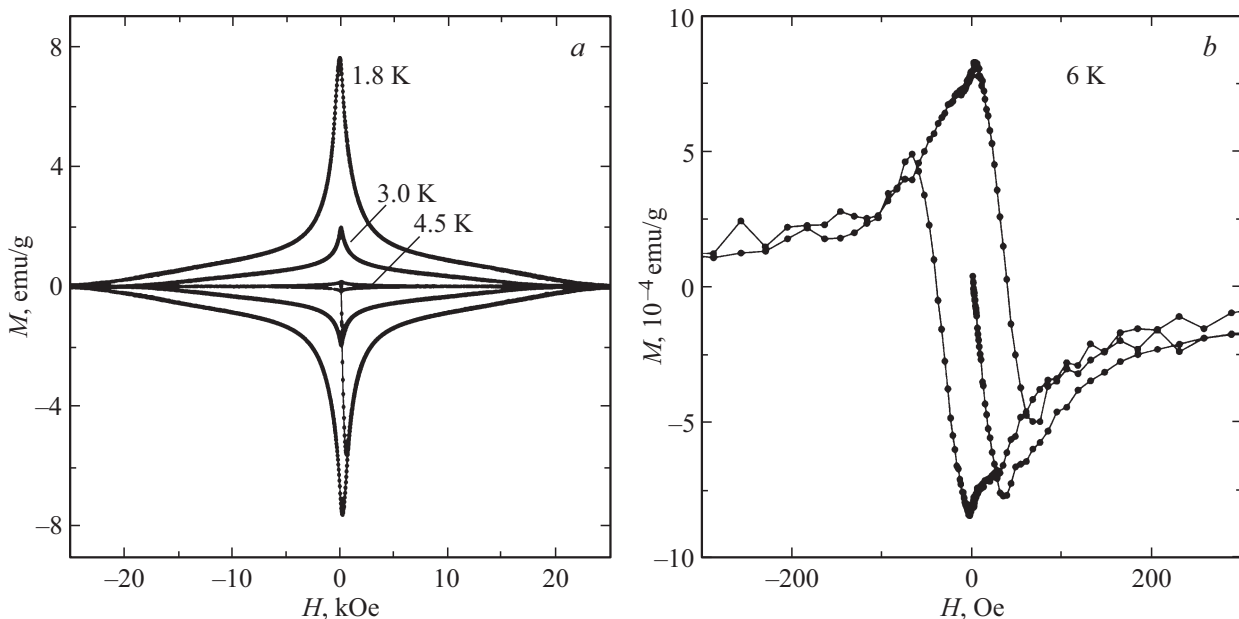
образца ( $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ ). После второго перехода экранируется практически весь образец, а после третьего перехода при температуре 1.8 K наблюдается дополнительное усиление экранирования.

На рис. 2 показаны температурные зависимости  $dc$ -восприимчивости, полученные в режимах ZFC и FCC в поле 1 Oe. Видно, что ZFC- и FCC-кривые начинают расходиться при температурах ниже  $T_{c1}$ , однако существенное расхождение происходит при температурах ниже  $T_{c2}$ . В поле 1 Oe и при температуре 1.8 K ZFC-восприимчивость значительно отличается от FCC-восприимчивости (примерно в 79 раз). Это говорит о наличии сильного пиннинга сверхпроводящих вихрей.

На рис. 3 изображены полевые зависимости  $dc$ -намагниченности при различных температурах. При температурах 1.8, 3 и 4.5 K (рис. 3, a) наблюдается необратимое поведение  $M(H)$ , что демонстрирует сильный пиннинг сверхпроводящих вихрей. При температуре 6 K полевая зависимость намагниченности частично обратима (рис. 3, b), что отражает слабый пиннинг вихрей.

На гистерезисах  $M(H)$  при температуре 1.8 K и при скорости изменения напряженности магнитного поля  $H$  выше 50 Oe/sec в области малых магнитных полей наблюдаются магнитные нестабильности, проявляющиеся как резкие уменьшения намагниченности, за которыми следует ее постепенное восстановление (рис. 4). С увеличением скорости изменения напряженности магнитного поля „скачков“ намагниченности становится больше. При температурах 3, 4.5 и 6 K магнитные нестабильности не наблюдались.

На рис. 5 представлена фазовая диаграмма в плоскости поле–температура, построенная по результатам измерений  $dc$ -намагниченности для трех сверхпроводящих переходов.



**Рис. 3.** Изотермы намагниченности  $M$  при разных температурах, K: a — 1.8, 3 и 4.5; b — 6.

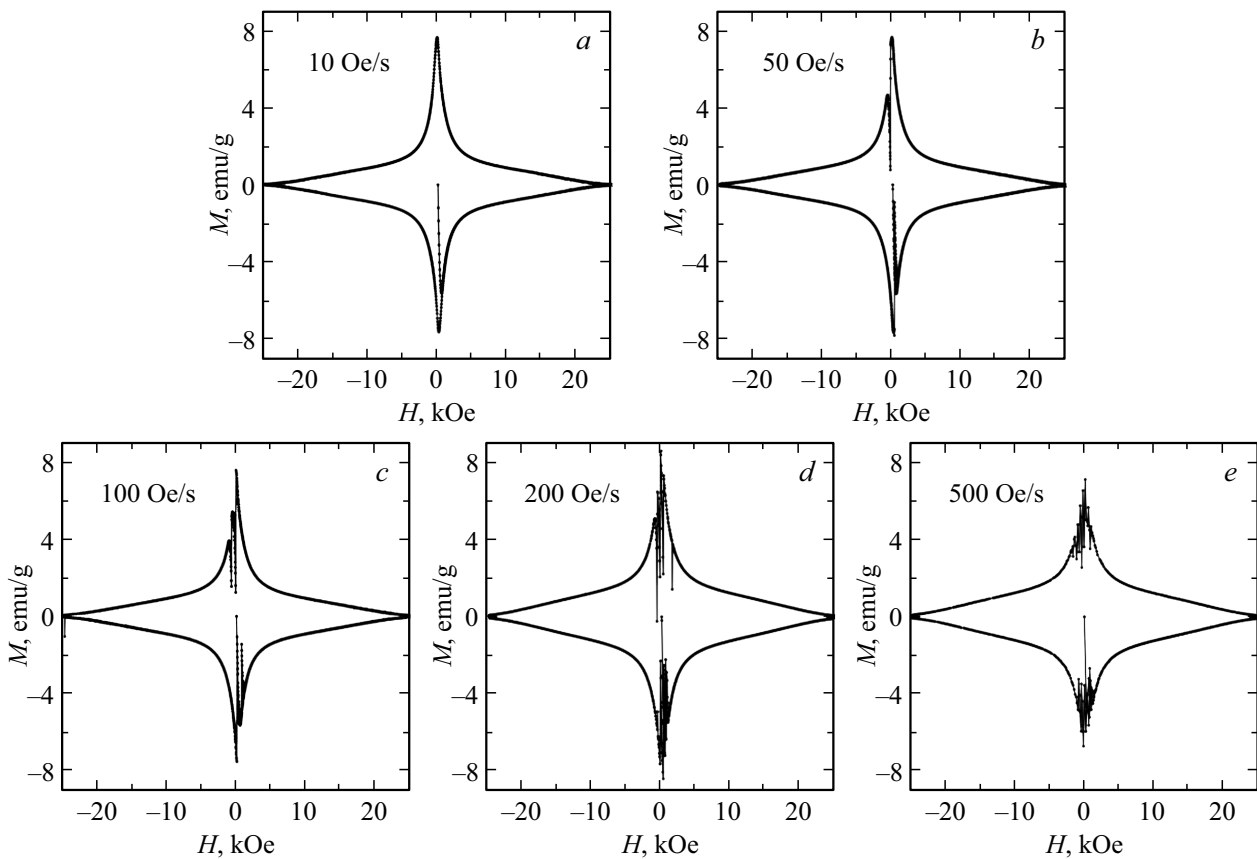


Рис. 4. Изотермы намагниченности  $M$  при температуре 1.8 К для различных скоростей изменения напряженности  $H$  магнитного поля.

#### 4. Обсуждение

В настоящей работе для наноструктурированного эвтектического сплава Ga–In–Sn в пористом стекле обнаружены три сверхпроводящих перехода при температурах  $T_{c1} = 6.24$  К,  $T_{c2} = 5.58$  К и  $T_{c3} = 3.24$  К. При этом начало перехода в сверхпроводящее состояние наблюдалось уже при температуре  $T_{c\text{onset}} = 7$  К.  $T_{c2}$  и  $T_{c3}$  близки по значениям к температурам, полученным в работе [11], на основании измерений магнитной динамической намагниченности для такого же наноконфайнмента. Выявление особенностей  $dc$ -восприимчивости при температурах  $T_{c\text{onset}}$  и  $T_{c1}$  можно объяснить более высокой чувствительностью SQUID-магнитометра по сравнению с измерительным комплексом PPMS-9, на котором проводились измерения  $ac$ -восприимчивости в работе [11].

В работе [8] было показано, что в объемном сплаве Ga–In–Sn, имеющем состав, близкий к эвтектической точке, при кристаллизации из расплава формируются сегрегаты галлия и интерметаллических соединений  $\text{In}_3\text{Sn}$  и  $\text{InSn}_4$ . Интерметаллические соединения  $\text{In}_3\text{Sn}$  и  $\text{InSn}_4$  также были обнаружены при кристаллизации сплава индия и олова [13–16]. В объемном сплаве In–Sn в области существования интерметаллика  $\text{In}_3\text{Sn}$  наблюдался сверхпроводящий переход с критической температурой

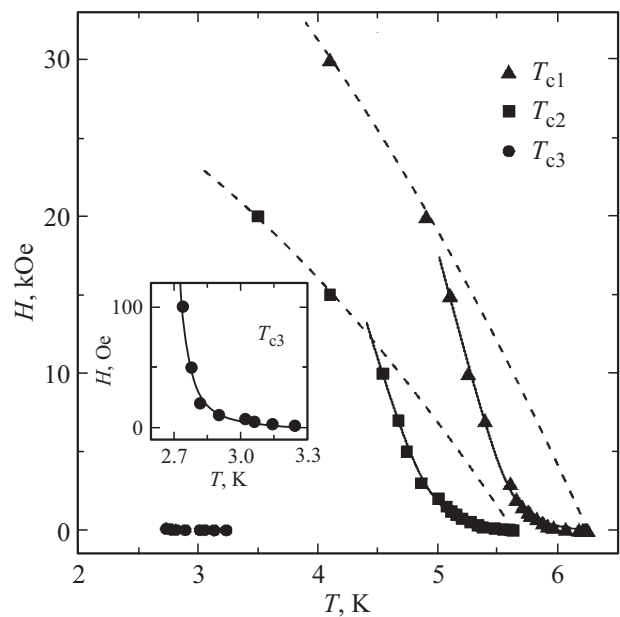


Рис. 5. Фазовая диаграмма  $H-T$ . Штриховыми линиями изображены подгоночные кривые, построенные по двухжидкостной модели по формуле (1), сплошные линии рассчитаны по модели, учитывающей эффект близости. На вставке изображены температуры  $T_{c3}$  в увеличенном масштабе.

выше 5 К [13]. На основании этих данных следует предположить, что обнаруженный в настоящей работе сверхпроводящий переход в наноструктурированном сплаве Ga–In–Sn при температуре  $T_{c2} = 5.58$  К обусловлен формированием в порах сегрегатов со структурой  $\text{In}_3\text{Sn}$ . Аналогичный вывод был сделан в работе [11].

Сверхпроводящий переход с критической температурой  $T_{c3} = 3.24$  К, очевидно, связан с наличием в порах сегрегатов индия. Незначительное отличие от температуры перехода для объемного индия (3.41 К) может объясняться размерными эффектами и присутствием в сегрегатах индия небольшого количества олова и галлия. Отметим, что, хотя в работе [8] не было обнаружено индия на спектрах порошковой дифракции рентгена для объемного тройного сплава Ga–In–Sn, сегрегаты индия могут формироваться в наноструктурированном сплаве за счет влияния наноконфаймента на фазовую диаграмму.

Температуры первого сверхпроводящего перехода  $T_{c1}$  и установления слабой сверхпроводимости  $T_{c\text{onset}}$  намного выше критических температур объемных индия, галлия (1.08 К для  $\alpha$ -галлия) и олова (3.73 К) [13,17]. Однако известно, что наноструктурирование галлия может приводить к появлению кристаллических фаз, отличных от  $\alpha$ -Ga и имеющих сверхпроводящий переход при температурах, превышающих 6 К [18,19]. Таким образом, появление сверхпроводимости при  $T_{c1}$  и  $T_{c\text{onset}}$  можно предположительно связать с полиморфизмом сегрегатов галлия.

Исследуемый наноконкомпозит ведет себя как „грязный“ сверхпроводник второго рода, что подтверждается видом зависимостей на рис. 2–4. При температурах 1.8, 3 и 4.5 К полевая зависимость намагниченности необратима (см. рис. 3, *a*), что говорит о наличии сильного пиннинга вихрей. При температуре 6 К гистерезис носит частично обратимый характер (см. рис. 3, *b*). Из этого следует, что при этой температуре сверхпроводящие вихри слабо закреплены на центрах пиннинга, это подтверждается температурными зависимостями ZFC- и FCC-восприимчивости. Частично необратимые гистерезисы ранее наблюдались у других сверхпроводящих наноконкомпозитов [4,10,16,20].

Наличие магнитных нестабильностей на полевых зависимостях намагниченности (см. рис. 4) ранее экспериментально наблюдались у объемных и наноструктурированных сверхпроводников [21–23]. Согласно теоретическим представлениям, появление таких нестабильностей связано с лавинообразным перераспределением сверхпроводящих вихрей, вызванным температурными флуктуациями [22].

На фазовой диаграмме для всех критических линий наблюдаются температурные области положительной кривизны (рис. 5). Для первого и второго фазового перехода с увеличением магнитного поля кривизна становится отрицательной. Отрицательная кривизна зависимости верхнего критического поля от температуры для сверхпроводников второго рода может быть описана в

рамках двухжидкостной модели [24]:

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_{c0}} \right)^2 \right), \quad (1)$$

где  $H_{c2}(0)$  — верхнее критическое поле при нулевой температуре,  $T_{c0}$  — температура сверхпроводящего перехода в нулевом поле. Аппроксимация критических линий в области больших магнитных полей для первого и второго сверхпроводящих переходов с помощью формулы (1) дает для верхних критических полей при нулевой температуре оценки 53 и 32.5 кОе соответственно. Эти значения намного выше верхнего критического поля, полученного для объемного сплава Ga–In–Sn [8]. Полученные значения верхнего критического поля дают возможность рассчитать длину когерентности при нулевой температуре  $\xi(0)$  на основе теории Ландау:

$$\xi(0) = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi H_{c2}(0)}}, \quad (2)$$

где  $\Phi_0$  — квант потока.

Полученные значения длины когерентности для первого и второго сверхпроводящих переходов (7.9 и 10.1 нм соответственно) близки к диаметру пор силикатной матрицы. Это дает основание предположить, что уменьшение длины когерентности связано с ограничением свободного пробега электронов в условиях наноконфаймента.

Положительная кривизна критических линий на фазовой диаграмме ранее наблюдалась для многих сверхпроводников второго рода различной природы [2,4,11,20]. В работе [25] для интерпретации положительной кривизны была предложена теоретическая модель материала, представляющего структуру из чередующихся сверхпроводящих и несверхпроводящих слоев, связанных сильными или слабыми джозефсоновскими связями. Учет эффекта близости позволил описать аномальную кривизну критических линий. На рис. 5 сплошными линиями показаны подгоночные кривые, полученные по формуле (13) из работы [25] для трех переходов. С увеличением магнитного поля эффект близости перестает играть существенную роль.

## 5. Заключение

Проведенные измерения  $dc$ -намагниченности для наноконкомпозита на основе пористой силикатной матрицы с введенным в поры тройным сплавом галлия, индия и олова, состав которого близок к эвтектической точке, выявили многоступенчатый характер перехода в сверхпроводящее состояние. В поле 1 Ое были определены три критические температуры 6.24, 5.58 и 3.24 К. Слабая сверхпроводимость наблюдалась ниже 7 К. Температурные и полевые зависимости статической намагниченности показывают, что наноконкомпозит ведет себя как „грязный“ сверхпроводник второго рода. Сверхпроводящие переходы при 5.58 и 3.24 К приписываются формированию

в наноструктурированном сплаве сегрегатов интерметаллического соединения  $\text{In}_3\text{Sn}$  и индия соответственно. Переход при 6.24 К и слабая сверхпроводимость ниже 7 К связываются с полиморфизмом сегрегатов галлия, ранее обнаруженном для галлия в условиях наноконфайнмента. На построенной фазовой диаграмме  $H-T$  на критических линиях для всех трех переходов наблюдалась положительная кривизна в области малых магнитных полей, которая была описана с помощью модели, учитывающей эффект близости. На полевых зависимостях намагниченности при температуре 1.8 К продемонстрированы магнитные нестабильности.

## Благодарности

Измерения были проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-72-20038.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R. Wördenweber, V. Moshchalkov, S. Bending, F. Tafuri. Superconductors at the Nanoscale. From Basic Research to Applications. De Gruyter, Berlin (2017). 494 p.
- [2] E.V. Shevchenko, E.V. Charnaya, M.K. Lee, L.-J. Chang, M.V. Likholetova, I.E. Lezova, Y.A. Kumzerov, A.V. Fokin. Physica C **574**, 1353666 (2020).
- [3] S. Bose. Supercond. Sci. Technol **36**, 6, 063003 (2023).
- [4] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, C.S. Wur, Y.A. Kumzerov. Phys. Rev. B **58**, 1, 467 (1998).
- [5] N. Ochirkhuyag, R. Matsuda, Z. Song, F. Nakamura, T. Endo, H. Ota. Nanoscale **13**, 4, 2113 (2021).
- [6] P.S. Banerjee, D.K. Rana, S.S. Banerjee. Adv. Colloid Interface Sci. **308**, 102752 (2022).
- [7] Z. Yao, M. Sandberg, D.W. Abraham, D.J. Bishop. Appl. Phys. Lett. **124**, 26, 264002 (2024).
- [8] T. Mochiku, M. Tachiki, S. Ooi, Y. Matsushita. Physica C **563**, 33 (2019).
- [9] L. Ren, J. Zhuang, G. Casillas, H. Feng, Y. Liu, X. Xu, Y. Liu, J. Chen, Y. Du, L. Jiang, S.X. Dou. Adv. Func. Mater. **26**, 44, 8111 (2016).
- [10] T.-T. Zhang, G.-X. Xie, G.-T. Cheng, S.-H. Chen, D.-Y. Zhu, Y.-R. Zhang, W.-P. Han, D. Chen, Y.-Z. Long. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **33**, 13, 1 (2022).
- [11] О.Д. Шевцова, М.В. Лихолетова, Е.В. Чарная, Е.В. Шевченко, Ю.А. Кумзеров, А.В. Фокин. ФТТ **64**, 1, 40 (2022).
- [12] Y. Plevachuk, V. Sklyarchuk, S. Eckert, G. Gerbeth, R. Novakovic. J. Chem. Eng. Data **59**, 3, 757 (2014).
- [13] M.F. Merriam, M. Von Herzeni. Phys. Rev. **131**, 1, 637 (1963).
- [14] R. Kubiak, M. Wołczyr, W. Zacharko. J. Less-Common Met. **65**, 2, 263 (1979).
- [15] Y. Shu, T. Ando, Q. Yin, G. Zhou, Z. Gu. Nanoscale **9**, 34, 12398 (2017).
- [16] A.S. Gandhi, P.-H. Shih, S.Y. Wu. Supercond. Sci. Technol. **25**, 6, 105006 (2012).
- [17] G. Knapp, M.F. Merriam. Phys. Rev. **140**, 2A, 528 (1965).
- [18] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Y.A. Kumzerov. J. Phys. Condens. Matter **21**, 45, 455304 (2009).
- [19] R.D. Heyding, W. Keeney, S.L. Segel. Phys. Chem. Solids J. **34**, 1, 133 (1973).
- [20] D.V. Smetanin, M.V. Likholetova, E.V. Charnaya, M.K. Lee, L.J. Chang, E.V. Shevchenko, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin. Phys. Solid State **64**, 8, 942 (2022).
- [21] R.G. Mints, A.L. Rakhmanov. Rev. Mod. Phys. **53**, 3, 551 (1981).
- [22] C. Tien, A.L. Pirozerskii, E.V. Charnaya, D.Y. Xing, Y.S. Ciou, M.K. Lee, Y.A. Kumzerov. J. Appl. Phys. **109**, 5, 053905 (2011).
- [23] A. Gerber, J.N. Li, Z. Tarnawski, J.J.M. Franse, A.A. Menovsky. Phys. Rev. B **47**, 10, 6047 (1993).
- [24] М. Тинкхам. Введение в сверхпроводимость. Атомиздат, М. (1980). [M. Tinkham Introduction to Superconductivity. 2nd. ed. Dover Publications (2004)].
- [25] S. Theodorakis, Z. Tešanovic. Phys. Rev. B **40**, 10, 6659 (1989).

Редактор А.Н. Смирнов