

02,10

Магнитные нестабильности в нанокompозите пористое стекло/сплав Bi–Sn

© А.Л. Пирозерский¹, Е.В. Чарная¹, Х.А. Абдуламонов¹, М.В. Лихолетова¹,
Ю.А. Кумзеров², А.В. Фокин²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: e.charnaya@spbu.ru

Поступила в Редакцию 29 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2024 г.

Принята к публикации 30 ноября 2024 г.

В работе представлены исследования терромагнитных нестабильностей в нанокompозите пористое стекло/сплав Bi–Sn в температурной области сверхпроводимости. Измерения температурной зависимости намагниченности в поле 10 Г выявили сверхпроводящий переход с температурой 4.2 К. Изотермы намагниченности ниже температуры перехода соответствовали сверхпроводимости II рода с сильным пиннингом. В центральной области петль гистерезиса наблюдались неполные скачки намагниченности при близких значениях внешнего магнитного поля. Проведено численное моделирование петль гистерезиса с магнитными нестабильностями в рамках адиабатического подхода, модифицированного с учетом конечной скорости релаксации температуры в образце.

Ключевые слова: сверхпроводимость, магнитные нестабильности, нанокompозит пористое стекло/сплав Bi–Sn, изотермы намагниченности.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59975.326

1. Введение

Магнитные нестабильности в сверхпроводниках II рода активно исследуются на протяжении более 50 лет в связи с их важностью для практических применений сверхпроводящих материалов [1–3]. Возникновение магнитных нестабильностей обусловлено перераспределением вихрей Абрикосова, существующих в смешанном состоянии сверхпроводника II рода, под действием слабых возмущений, например, флуктуаций температуры. В условии равновесия во внешнем поле, превышающем нижнее критическое поле, в сверхпроводнике в результате самоорганизации устанавливается критическое состояние, при котором токи, связанные с пространственной неоднородностью магнитного поля в образце, в точности равны критическому току J_c . При этом вихри Абрикосова закреплены на центрах пиннинга. Локальные флуктуации температуры или изменение внешнего поля, которым соответствует другое значение критического тока, приводит к перестройке системы вихрей. Перемещение вихрей связано с выделением энергии и соответствующим повышением температуры. Если увеличение температуры достаточно велико, положительная обратная связь вызывает возникновение вихревых лавин и значительные скачки магнитного потока.

Распространенным методом экспериментального выявления магнитных нестабильностей в сверхпроводниках II рода является наблюдение эволюции намагничен-

ности при циклическом изменении внешнего магнитного поля H_e в условиях постоянной температуры термостата [4–6]. В этом случае первоначальное повышение локальной температуры индуцируется небольшими изменениями магнитного потока в процессе увеличения или уменьшения внешнего поля. На петлях гистерезиса $M(H_e)$ скачки магнитного потока проявляются как резкое уменьшение модуля намагниченности с последующим постепенным восстановлением. В зависимости от конечной температуры образца, установившейся в результате выделения тепла при движении сверхпроводящих вихрей, изменения намагниченности могут существенно различаться, достигая максимальной величины в результате перехода в нормальное состояние. Конкретный вид петль гистерезиса со скачками намагниченности зависит от многих физических параметров, таких как температура, критический ток, теплопроводность, удельная теплоемкость, фактор размагничивания и ряда других.

При теоретическом анализе реакции вихрей на локальный перегрев в объеме образца были предложены два основных приближения [1,7–11]. Динамическое приближение соответствует случаю, когда коэффициент диффузии магнитного потока меньше коэффициента тепловой диффузии, что приводит к распространению тепла через систему фиксированных вихрей и токов. Противоположным случаем является адиабатический нагрев, когда коэффициент термодиффузии меньше ко-

эффициента диффузии магнитного потока и процессом теплопроводности можно пренебречь.

Терромагнитные нестабильности детальнее всего изучены для объемных сверхпроводников, как традиционных, так и нетрадиционных. Примерами являются ниобий и его сплавы [1,7,8,12], YBaCuO и другие высокотемпературные сверхпроводники [4,5], которые имеют низкую теплоемкость и достаточно большую величину критического тока. Скачки намагниченности были найдены и в системах пониженной размерности, например, в тонких пленках Pb [13]. Во многих случаях численные оценки показали обоснованность адиабатического приближения в широком диапазоне скоростей развертки поля. Более общий подход, учитывающий кинетику теплообмена с тепловым резервуаром, был предложен в работе [14].

Наряду с тонкими пленками повышенный интерес вызывают и другие низкоразмерные структуры, представляющие собой наноконпозиты на основе пористых матриц с металлическими наночастицами в порах [15–19]. Такие наноконпозиты имеют перспективы технологических применений в области сверхпроводящих наноприборов. До настоящего времени магнитные нестабильности наблюдались в пористом стекле Vycor с включениями индия [16,17] и в пористом стекле со средним размером пор 7 нм с наночастицами свинца [20,21]. Скачки намагниченности в пористом стекле, поры которого были заполнены свинцом, были интерпретированы в рамках адиабатического приближения [20]. Вопросы о возможности возникновения магнитных нестабильностей в подобных наноконпозитах на основе других металлов, об их природе и закономерностях, а также о правомерности использования для их описания тех же теоретических подходов, которые применяются для объемных сверхпроводников II рода, остаются слабоизученными.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования и численного моделирования магнитных нестабильностей в наноконпозите пористое стекло/сплав Bi-Sn .

2. Образцы и эксперимент

В качестве пористой матрицы было использовано натрий боросиликатное стекло, подвергнутое тепловой обработке для фазового разделения и последующему выщелачиванию в кислоте для получения связанной сетки пор [22]. Размер пор контролировался методом азотной порометрии с помощью *Quadrascorb SI* анализатора производства *Quantachrome Instruments*. Средний размер пор равнялся 15 нм.

Состав сплава висмута и олова был близок к эвтектической точке [23]: 57 wt.% Bi и 43 wt.% Sn . Сплав вводился в пористую матрицу в расплавленном состоянии под давлением до 10 kbar. Образец вырезался из заполненного пористого стекла в виде пластинки массой 5.78 мг.

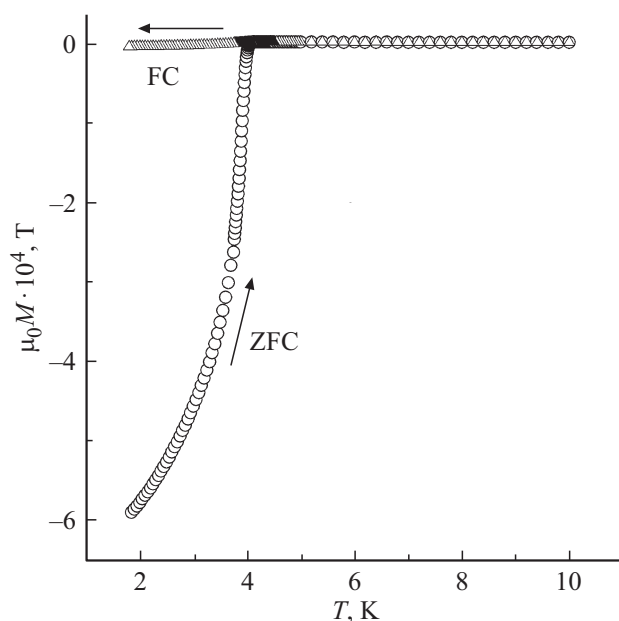


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в режимах ZFC (кружки) и FC (треугольники) во внешнем поле 10 Г. Стрелки показывают направление изменения температуры.

Поверхность образца тщательно очищалась от следов объемного сплава.

Измерения изотерм намагниченности проводились на MPMS SQUID-VSM магнитометре производства Quantum Design при нескольких фиксированных температурах в диапазоне магнитных полей от -1 до $+1$ Т. Перед измерениями образцы охлаждались в нулевом магнитном поле до нужной температуры. Затем намагниченность последовательно измерялась при возрастании поля до 1 Т (первичная намагниченность), уменьшении поля до -1 Т (вторичная намагниченность) и повышении поля до 1 Т (третичная намагниченность). Скорость изменения магнитного поля составляла 5 Г/с. Дополнительно для определения температуры сверхпроводящего перехода в образце измерялась температурная зависимость намагниченности в поле 10 Г в режиме нагрева от 1.8 до 10 К после охлаждения в нулевом магнитном поле (режим ZFC) и затем в режиме последующего охлаждения (FC).

3. Результаты

Температурные зависимости намагниченности в поле 10 Г представлены на рис. 1. Температура сверхпроводящего фазового перехода $T_c = 4.20 \pm 0.03$ К находилась как температура начала заметного отклонения кривых ZFC и FC от практически линейного хода в нормальном состоянии. В поле 10 Г виден только один сверхпроводящий переход, тогда как для объемного сплава Bi-Sn такого же состава в работе [24] были обнаружены два

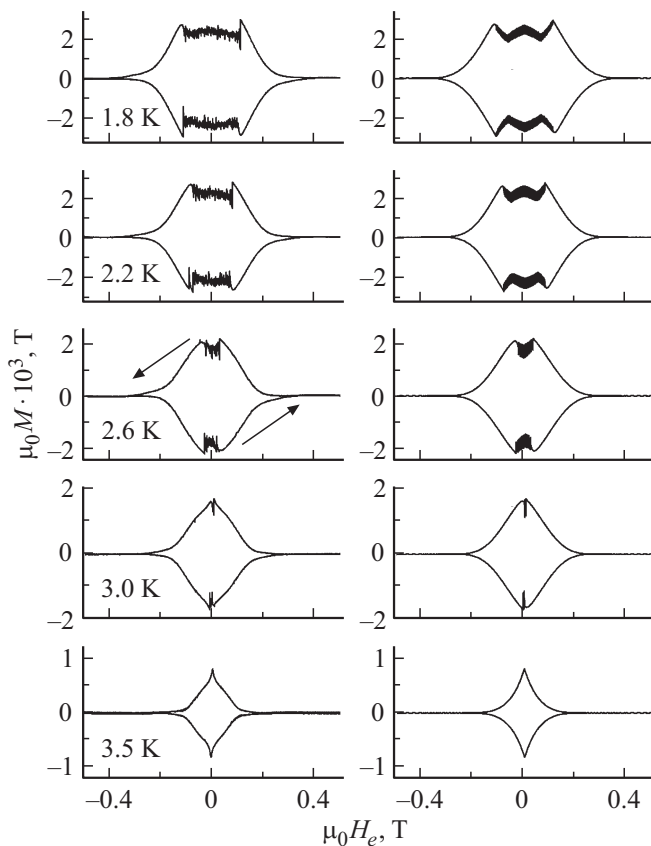


Рис. 2. Экспериментальные (слева) изотермы намагниченности, полученные при температурах, указанных на рисунке, при скорости изменения внешнего магнитного поля 5 G/s. Стрелки указывают направление изменения внешнего поля. Справа показаны расчетные кривые для соответствующих температур.

перехода с температурами установления диамагнетизма 8.55 и 5.1 K. При кристаллизации эвтектического сплава Bi–Sn образуются сегрегаты, обогащенные висмутом и оловом, с симметрией соответствующих объемных металлов. Следует предположить, что наблюдаемый сверхпроводящий переход в образце пористое стекло/сплав Bi–Sn отвечает возникновению сверхпроводимости в сегрегатах со структурой олова. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для объемного олова составляет 3.72 K. Сдвиг перехода в исследуемом нанокompозите, так же как и в объемном сплаве, в сторону больших температур может быть связан с наличием сегрегатов висмута. Тогда как различие температур перехода между наноструктурированным и объемным сплавами предположительно обусловлено влиянием наноконфайнмента.

Сверхпроводящий переход на рис. 1 значительно размыт. При температуре 1.8 K, равной нижнему пределу рабочего диапазона используемого магнитометра, намагниченности, измеренные в режиме ZFC и FC, значительно различаются. Это соответствует сверхпроводимости II рода в исследуемом образце и указывает на сильный пиннинг сверхпроводящих вихрей.

Изотермы намагниченности, полученные при температурах 1.8, 2.2, 2.6, 3.0 и 3.5 K, представлены на рис. 2. Показаны кривые вторичной и третичной намагниченности. На петлях гистерезиса при всех температурах, кроме 3.5 K, наблюдаются неполные скачки. Особенностью этих скачков является то, что они возникают только в центральной части петель гистерезиса и через очень небольшие интервалы изменения внешнего поля. Такой результат указывает на сложную зависимость критического тока от величины магнитного поля.

4. Обсуждение

В настоящей работе для численного моделирования изотерм намагниченности используется модель, описанная в [4,6,7,9,20,25], с модифицированными полевой зависимостью критического тока и динамикой изменения температуры после скачка магнитного потока.

Рассмотрим пластину из сверхпроводника II рода толщиной $2L$, ориентированную вдоль оси x ($x = 0$ соответствует середине пластины) и бесконечную в направлениях y и z . Однородное внешнее магнитное поле приложено параллельно поверхности пластины в направлении z . Магнитное поле H в пластине также параллельно оси z и зависит только от x . Для этой геометрии токи, если они не равны нулю, текут вдоль оси y . Предполагается, что пластина находится в критическом состоянии, поэтому плотность тока J внутри пластины может быть записана в виде:

$$J(x, T, H) = s(x)J_c(T, H), \quad (1)$$

где T — температура, H — магнитное поле в пластине, $s(x) = \pm 1$ в областях, куда проникает магнитное поле, и $s(x) = 0$ там, где поле отсутствует. J_c обозначает абсолютную величину критической плотности тока. Предполагается, что J_c линейно зависит от температуры при температурах меньше критической:

$$J_c(T, H) = J_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \theta(T_c - T) g(H), \quad (2)$$

где θ — тэта-функция Хэвисайда, T_c — критическая температура, J_0 — константа, являющаяся параметром модели. Фактор $g(H)$ описывает зависимость критического тока от поля. В качестве $g(H)$ используются различные функции от простейшей модели Бина [15] с $g(H) \equiv 1$ до достаточно сложных зависимостей, например, модели пикового эффекта [25], в которой

$$g(H) = \frac{1}{(1 + |H|/H_0)} + \frac{K(|H|/H_p)}{(1 + (1 - |H|/H_p)^2)}, \quad (3)$$

где H_0 , H_p и K — численные параметры. Для исследуемого нами нанокompозита применяемые ранее функции не позволили достичь хорошего соответствия результатов численного моделирования с экспериментом, поэтому в настоящей работе мы ввели новую обобщенную

степенную модель:

$$g(H) = \left(1 - \frac{|H|}{H_0}\right)^{\left[K_1 \frac{|H|}{H_0} + K_2 \left(1 - \frac{|H|}{H_0}\right)\right]} \theta(H_0 - |H|). \quad (4)$$

Здесь K_1, K_2, H_0 являются подгоночными параметрами. Отметим, что обычная (с фиксированным показателем) степенная модель

$$g(H) = \left(1 - \frac{|H|}{H_0}\right)^K \theta(H_0 - |H|) \quad (5)$$

рассматривалась ранее в работе [6]. В обобщенной модели показатель степени линейно по полю изменяется от K_2 до K_1 при возрастании поля от нуля до H_0 , которое в данной модели играет роль второго критического поля. Эта модель наилучшим образом соответствовала форме петель гистерезиса.

Профиль магнитного поля в образце при температуре T определяется из уравнения Максвелла, которое для данной геометрии дает следующее уравнение критического состояния:

$$\frac{\partial H}{\partial x} = -s(x)J_c(T, H). \quad (6)$$

На поверхности пластины должны выполняться условия $H(\pm L) = H_e$, где H_e — приложенное внешнее поле. Из соображений симметрии очевидно, что $H(x) = H(-x)$. Заметим, что в общем случае непрерывно дифференцируемое решение подобной граничной задачи может не существовать. Поэтому вместо решения граничной задачи на интервале $[-L, L]$ мы рассматриваем задачу Коши на промежутке $[-L, 0]$ с начальным условием $H(-L) = H_e$ и продолжаем решение на верхнюю половину пластины на основании симметрии.

Намагниченность можно вычислить следующим образом:

$$M = \frac{1}{L} \int_{-L}^0 H dx - H_e. \quad (7)$$

Скачок магнитного потока происходит, когда выполняется условие неустойчивости [9]:

$$\Delta H_s > \Delta H_e, \quad (8)$$

где ΔH_e — небольшое увеличение приложенного внешнего поля, а ΔH_s — ослабление экранирующей способности образца в результате локального повышения температуры, вызванного перестройкой системы сверхпроводящих вихрей.

Для вычисления ΔH_s заметим, что увеличение магнитного поля на ΔH_e приводит к возникновению зависящего от координаты x и времени t электрического поля $E(x, t)$, направленного вдоль оси y (закон Фарадея):

$$E(x, t) = \mu_0 \int_x^{x_0} \frac{dH(x_1, t)}{dt} dx_1, \quad (9)$$

где координата $x_0 \leq 0$ соответствует плоскости, до которой поле проникает в образец ($x_0 = 0$ в случае полного

проникновения). Это приводит к выделению тепла, количество которого на единицу объема в окрестности x в течение короткого времени Δt равно:

$$\begin{aligned} \Delta Q(x) &= J(x) \int_0^{\Delta t} E(x, t) dt \\ &= \mu_0 s(x) J_c(T, H(x)) \int_x^{x_0} \Delta H(x_1) dx_1. \end{aligned} \quad (10)$$

При выводе последнего выражения было учтено уравнение (9). В (10) $\Delta H(x_1)$ — это (небольшое) изменение поля при $x = x_1$ за время Δt . Выделение тепла приводит к локальному повышению температуры:

$$\Delta T(x) = \frac{\Delta Q(x)}{C_V}, \quad (11)$$

где C_V — теплоемкость единицы объема нанокompозита. Повышение температуры, в свою очередь, вызывает уменьшение критического тока:

$$\Delta J_c(x) = \frac{\partial J_c}{\partial T} \Delta T(x) \quad (12)$$

и соответствующее изменение экранирующей способности

$$\Delta H_s = - \int_{-L}^{x_0} s(x) \Delta J_c(x) dx. \quad (13)$$

Учитывая полученные результаты и равенство $s^2(x) = 1$ при $-L \leq x \leq x_0$, запишем условие неустойчивости следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_s}{\Delta H_e} &= - \frac{\mu_0}{C_V} \\ &\times \int_{-L}^{x_0} \left[\frac{\partial J_c(T, H(x))}{\partial T} J_c(T, H(x)) \int_x^{x_0} \frac{\Delta H(x_1)}{\Delta H_e} dx_1 \right] dx > 1. \end{aligned} \quad (14)$$

Рассматривая поле H как функцию внешнего приложенного поля и устремляя ΔH_e к нулю, отношение $\frac{\Delta H(x)}{\Delta H_e}$ можно заменить частной производной

$$\frac{\partial H(x, H_e, T)}{\partial H_e} \equiv \alpha(x, H_e, T). \quad (15)$$

Функция $\alpha(x, H_e, T)$, рассматриваемая как функция переменной x при фиксированных H_e и T , удовлетворяет задаче Коши, которая получается дифференцированием уравнения критического состояния (6) по внешнему полю и условия на поверхности:

$$\begin{cases} \frac{\partial \alpha}{\partial x} = -s(x) \frac{\partial J_c}{\partial H} \alpha, \\ \alpha|_{x=-L} = 1. \end{cases} \quad (16)$$

Задача (16) решается численно с учетом известных на данном шаге вычислений распределений плотности

тока и поля. Полученное решение позволяет найти левую часть уравнения (14) и проверить выполнение неравенства (8).

Обычно при проведении расчетов в рамках адиабатического приближения предполагается, что скачок намагниченности связан с повышением температуры образца выше температуры термостата, в результате чего устанавливается новый профиль тока и поля. Сразу после скачка температура образца возвращается к начальному значению, а установившийся профиль „замерзает“ [4]. Процесс релаксации температуры образца к температуре термостата, таким образом, не рассматривается и считается практически мгновенным. Однако в рамках такого подхода нам не удалось добиться удовлетворительного согласия между расчетными и эксперимен-

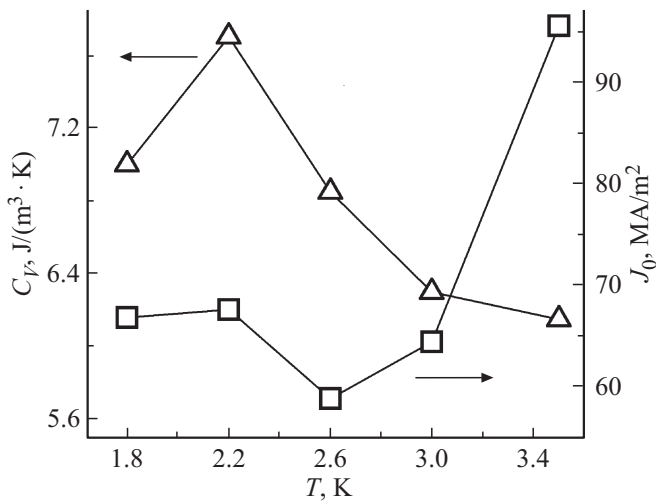


Рис. 3. Зависимость подгоночных параметров C_V (треугольники) и J_0 (квадраты), входящих в соотношения (11) и (2) соответственно, от температуры.

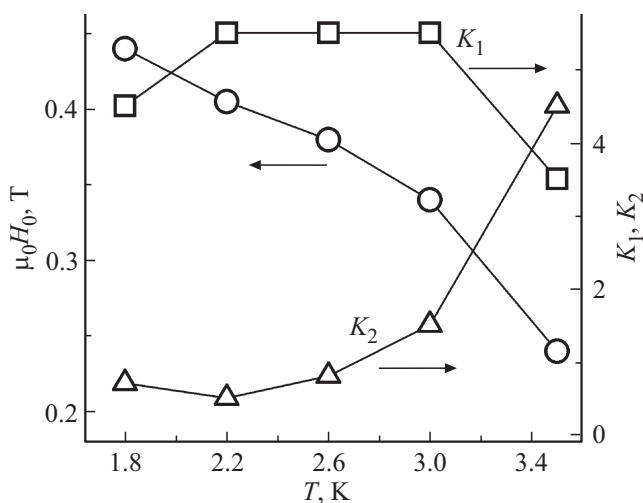


Рис. 4. Зависимость от температуры подгоночных параметров H_0 (кружки), K_1 (квадраты) и K_2 (треугольники), входящих в соотношение (4).

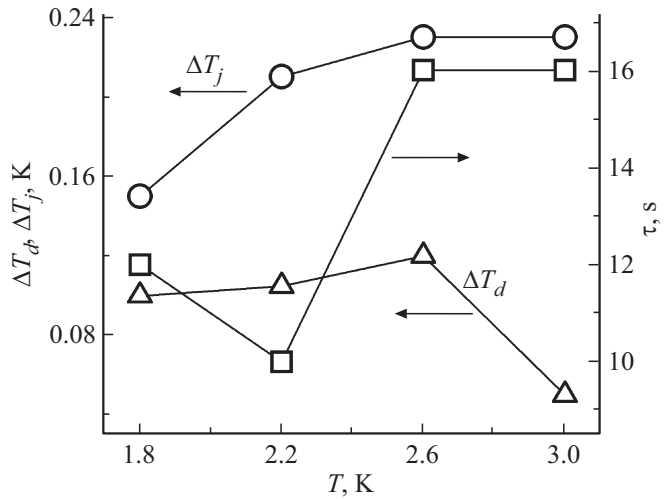


Рис. 5. Температурная зависимость подгоночных параметров ΔT_j (кружки) и ΔT_d (треугольники), равных увеличению температуры при скачке намагниченности и времени релаксации τ , входящего в уравнение (19).

тальными петлями гистерезиса. Проведенный анализ показал, что хорошего результата моделирования можно достичь, предполагая конечную скорость установления теплового равновесия между образцом и термостатом. Примем, что температура образца при скачке возрастает на величину ΔT_j , являющуюся параметром модели, затем быстро уменьшается на величину ΔT_d , меньшую ΔT_j и так же являющуюся подгоночным параметром, после чего релаксирует по экспоненциальному закону с временем релаксации τ пока не происходит следующий скачок намагниченности:

$$\frac{d}{dt}(T_p - T_0) = -(T_p - T_0)/\tau. \quad (19)$$

Температура $T_p(t)$ используется при расчете профилей поля и тока вне скачков намагниченности. Приращения внешнего поля и соответствующие временные интервалы связаны скоростью изменения внешнего поля. При циклировании внешнего поля профили тока и поля постепенно изменяются, начиная с поверхности пластины. При этом $s(x) \geq 0$ ($s(x) \leq 0$) для возрастающего (убывающего) внешнего поля.

Полученные на основании описанной модели петли гистерезиса показаны на рис. 2. Как видно, теоретические петли хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

На рис. 3–5 представлены температурные зависимости использованных при расчете подгоночных параметров.

5. Заключение

Показано, что температура перехода в сверхпроводящее состояние для нанокompозита на базе заполненного

сплавом Bi–Sn эвтектического состава пористого стекла со средним размером пор 15 nm равна 4.2 K. Температурные и полевые зависимости намагниченности свидетельствуют о том, что наноккомпозит относится к грязным сверхпроводникам II рода. Нестабильности, наблюдавшиеся на изотермах намагниченности, допускают количественную интерпретацию в рамках адиабатического подхода с усложненной формулой связи критического тока с магнитным полем и с учетом релаксации температуры образца после скачка магнитного потока.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках инициативного проекта СПбГУ INI_2024. Измерения были проведены на оборудовании Ресурсного центра „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники“ Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.G. Mints, A.L. Rakhmanov. *Rev. Mod. Phys.* **53**, 551 (1981).
- [2] E. Altshuler, T.H. Johansen. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 471 (2004).
- [3] Ch. Huang, Z. Song, Sh. Wang, H. Chen, F. Wang. *Supercond. Sci. Technol.* **36**, 015008 (2023).
- [4] K.-H. Müller, C. Andrikidis. *Phys. Rev. B* **49**, 1294 (1994).
- [5] A. Gerber, J.N. Li, Z. Tarnawski, J.J.M. Franse, A.A. Menovsky. *Phys. Rev. B* **47**, 6047 (1993).
- [6] C. Romero-Salazar, F. Morales, R. Escudero, A. Durán, O.A. Hernández-Flores. *Phys. Rev. B* **76**, 104521 (2007).
- [7] Y.B. Kim, C.F. Hempstead, A.R. Strand. *Phys. Rev.* **129**, 528 (1963).
- [8] L. Wipf. *Phys. Rev.* **161**, 404 (1967).
- [9] P.S. Swartz, C.P. Bean. *J. Appl. Phys.* **39**, 4991 (1968).
- [10] R. Hancox. *Phys. Lett.* **16**, 208 (1965).
- [11] D. Livingston. *Appl. Phys. Lett.* **8**, 319 (1966).
- [12] M.R. Wertheimer, J. le G. Gilchrist. *J. Phys. Chem. Sol.* **28**, 2509 (1967).
- [13] A.V. Silhanek, S. Raedts, V.V. Moshchalkov. *Phys. Rev. B* **70**, 144504 (2004).
- [14] Y.-H. Zhou, X. Yang. *Phys. Rev. B* **74**, 054507 (2006).
- [15] C.P. Bean. *Rev. Mod. Phys.* **36**, 31 (1964).
- [16] J.H.P. Watson. *Phys. Rev.* **2**, 1282 (1970).
- [17] F. Dong, M.J. Graf, T.E. Huber, C.I. Huber. *Solid State Commun.* **101**, 929 (1997).
- [18] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, C.S. Wur, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **58**, 467 (1998).
- [19] C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **61**, 14833 (2000).
- [20] 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).
- [21] C. Tien, E.V. Charnaya, D.Y. Xing, A.L. Pirozerskii, Yu.A. Kumzerov, Y.S. Ciou, M.K. Lee. *Phys. Rev. B* **83**, 014502 (2011).
- [22] Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Ред. Б.Г. Варшал. Л.: Наука, 1991, 275 с.
- [23] M.H. Braga, J. Vizdal, A. Kroupa, J. Ferreira, D. Soares, L.F. Malheiros. *Calphad* **31**, 468 (2007).
- [24] М.В. Лихолетова, Е.В. Чарная, Е.В. Шевченко, Ю.А. Кумзеров. *ФТТ* **63**, 208 (2021).
- [25] V.V. Chabanenko, A.I. D'yachenko, M.V. Zalutskii, V.F. Ruskov, H. Szymczak, S. Piechota, A. Nabialek. *J. Appl. Phys.* **88**, 5875 (2000).

Редактор К.В. Емцев