

PACS: 74.40.+n, 74.45.+c, 72.10.-d

В.В. Кононенко, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Варюхин

## ЭФФЕКТЫ ПЕРКОЛЯЦИИ В КОМПОЗИТАХ СВЕРХПРОВОДНИК–ПОЛОВИННЫЙ МЕТАЛЛ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 1 октября 2012 года

*В широком температурном интервале исследованы транспортные характеристики композита сверхпроводника  $MgB_2$  и нанопорошка манганита  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (LSMO) с различным объемным содержанием магнитной примеси. Обнаружено, что уже 20% примеси манганита нарушают перколяционные пути диборида магния. Это приводит к значительному уширению сверхпроводящего перехода  $MgB_2$  и образованию сетки слабосвязанных контактов через ферромагнитные включения. Полученный результат показывает возможность реализации на границе сверхпроводник–манганит спин-активированной поверхности, допускающей свободное прохождение куперовских пар с s-волновой симметрией параметра порядка через ферромагнетик со 100%-ной спиновой поляризацией носителей.*

**Ключевые слова:** композит, сверхпроводник, манганит, перколяционный кластер, спин-активированная область

*У широкому температурному інтервалі досліджено транспортні характеристики композиту надпровідника  $MgB_2$  і нанопорошка манганіту  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  (LSMO) з різним об'ємним вмістом магнітної домішки. Знайдено, що вже 20% домішки манганітів порушують перколяційні шляхи дебориду магнію, що призводить до значного уширення надпровідного переходу  $MgB_2$  й утворення сітки слабопов'язаних контактів через ферромагнітні включення. Отриманий результат показує можливість реалізації на кордоні надпровідник–манганіт спин-активованої поверхні, яка допускає вільне проходження куперовських пар з s-хвильовою симетрією параметра порядку через ферромагнетик зі 100%-ною спіноюю поляризацією носіїв.*

**Ключові слова:** композит, надпровідник, манганіт, перколяційний кластер, спин-активована область

Исследование эффекта близости в гибридных структурах ферромагнетиков со сверхпроводниками (ФС) вызывает в настоящее время значительный интерес в связи с возможностью реализации необычной «нечетной» (odd) сверхпроводимости, в которой куперовские пары никогда не встречаются вместе. Принципиальная возможность такой необычной сверхпроводимости была показана Березинским [1] и другими авторами [2] еще в прошлом сто-

летию. Однако до настоящего времени убедительное экспериментальное доказательство реализации сверхпроводимости с такими необычными свойствами отсутствует [3–5]. В принципе «нечетная» сверхпроводимость может реализоваться в ферромагнитных материалах или в гибридных ФС-структурах, интенсивное исследование которых обусловлено проблемами нанoeлектроники.

В настоящей работе анализируется возможность протекания сверхтока в композитах сверхпроводник–манганит LSMO, в котором на уровне Ферми присутствуют электроны только с одним направлением спина (так называемый «половинный металл»). Известно, что электрические свойства композитов зависят не только от физических параметров его элементов, но и от структуры перколяционного кластера. Так, при получении металлокерамики для нагревательных элементов матрицей служит диэлектрическая керамика, а электрический ток протекает по металлическим включениям, плотность которых определяет сопротивление композита. Для значительного увеличения токонесущей способности сверхпроводниковых изделий используют эффект объемного пиннинга, который создается включением частиц нормального металла в сверхпроводящую матрицу. Исследование механизма протекания тока в сложных системах представляет интерес и с точки зрения изучения эффектов, возникающих в области контактов, в частности для системы сверхпроводник–ферромагнетик, где может наблюдаться сверхпроводящий эффект близости [6].

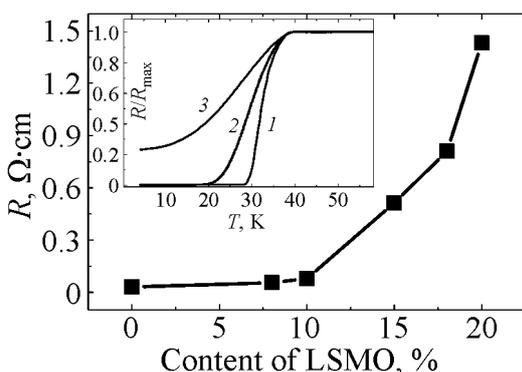
Нами исследованы транспортные характеристики композитов сверхпроводник– $MgB_2$  и манганит– $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  с различным объемным содержанием магнетика. Особенность этих композитов заключается в том, что дигидрид магния представляет собой порошок с размерами гранул  $d = 5–10 \mu m$ , а  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  – нанопорошок, средний размер частиц которого  $d = 8–10 nm$ .

Однородный состав композита получаем смешиванием компонент в спирте с последующей сушкой и дополнительным механическим перемешиванием. Из полученной смеси под давлением  $P = 40–60 kbar$  прессовали пластинки с размерами  $0.2 \times 1 \times 10 mm$ . Токовые и потенциальные измерительные контакты приготавливали при прессовании пластинок с добавлением мелкодисперсного серебра в область предполагаемого контакта. Переходное сопротивление контактных площадок  $R$  составляло  $10^{-3} \Omega$  и практически не зависело от состава композита. В качестве критериев однородного распределения компонент по объему образца приняты равенство сопротивлений различных пластинок одного состава и линейная зависимость сопротивления от длины участка пластинки, полученная с помощью шести потенциальных контактов. Образцы не подвергали спеканию во избежание взаимодиффузии и химических реакций компонент.

Таким образом, композит представляет собой механическую смесь компонент. Электрическая проводимость образца определяется характером перколяционного кластера. Выбор  $MgB_2$  в качестве матрицы обусловлен тем,

что проводимость спрессованного порошка  $\text{MgB}_2$  высока и имеет металлический характер. Кроме того, критическая температура сверхпроводящего перехода  $\text{MgB}_2$  составляет  $T_c = 39$  К, что позволяет исследовать характеристики композита в широком температурном интервале [7].

На рис. 1 приведена зависимость удельного сопротивления композита  $\text{MgB}_2$ –LSMO от объемного содержания LSMO при температуре  $T = 300$  К. Быстрое изменение удельного сопротивления образца происходит в районе 20%-ной объемной концентрации LSMO. Температурный ход сопротивления для чистого  $\text{MgB}_2$  и композита  $\text{MgB}_2$ –LSMO (10 и 26% объемного содержания LSMO) представлен на вставке рис. 1. На рисунке видно, что 10%-ная добавка LSMO существенно уширяет резистивный сверхпроводящий  $R(T)$ -переход композита по сравнению с образцом чистого  $\text{MgB}_2$ . Сопротивление образца с 26% нанопорошка LSMO в  $\text{MgB}_2$  остается конечным во всем исследуемом интервале температур, хотя начало  $R(T)$ -перехода совпадает с началом перехода чистого  $\text{MgB}_2$ . Отметим, что температурные зависимости сопротивления снимали при величинах транспортных токов, не влияющих на форму  $R(T)$ -перехода.



**Рис. 1.** Зависимость удельного сопротивления композита от объемного содержания LSMO. На вставке показаны температурные зависимости сопротивлений: 1 –  $\text{MgB}_2$ ; 2 –  $\text{MgB}_2$ –LSMO (10% LSMO); 3 –  $\text{MgB}_2$ –LSMO (26% LSMO)

Исходя из обычной перколяционной модели [9,10] малые добавки нормальной фазы LSMO не могут повлиять на образование бесконечного кластера по  $\text{MgB}_2$ , поскольку его образование согласно теории перколяции достигается уже при 20% диборида магния. Образование перколяционного пути по  $\text{MgB}_2$  нарушается из-за существенного различия размеров частиц  $\text{MgB}_2$  и LSMO (5–10  $\mu\text{m}$  и 8–10 nm соответственно). В этом случае в результате перемешивания и под действием высоких давлений реализуется обволакивание наночастицами манганита микрокристаллов диборида магния. Оценка толщины прослоек манганита в зависимости от его объемного содержания в композите при характерных размерах кристаллов диборида магния  $5 \times 2 \times 1 \mu\text{m}$  показывает, что при однородном распределении достаточно 18 vol.% LSMO для получения толщины прослойки  $d = 100$  nm. Это приводит к тому, что уже при малых концентрациях все гранулы  $\text{MgB}_2$  могут оказаться покрытыми наночастицами LSMO. В результате прямой контакт гранул  $\text{MgB}_2$  исключается, а сопротивление композита определяется протеканием тока по цепочкам LSMO– $\text{MgB}_2$ –LSMO– $\text{MgB}_2$  и т.д., что и приводит к значительно-

му уширению кривой  $R(T)$  сверхпроводящего перехода. На снимках, полученных с помощью электронного сканирующего микроскопа, наблюдается крупнозернистая структура  $MgB_2$  с прослойками LSMO. Для диборида магния аналогичная электронная фотография демонстрирует однородный фон (рис. 2).

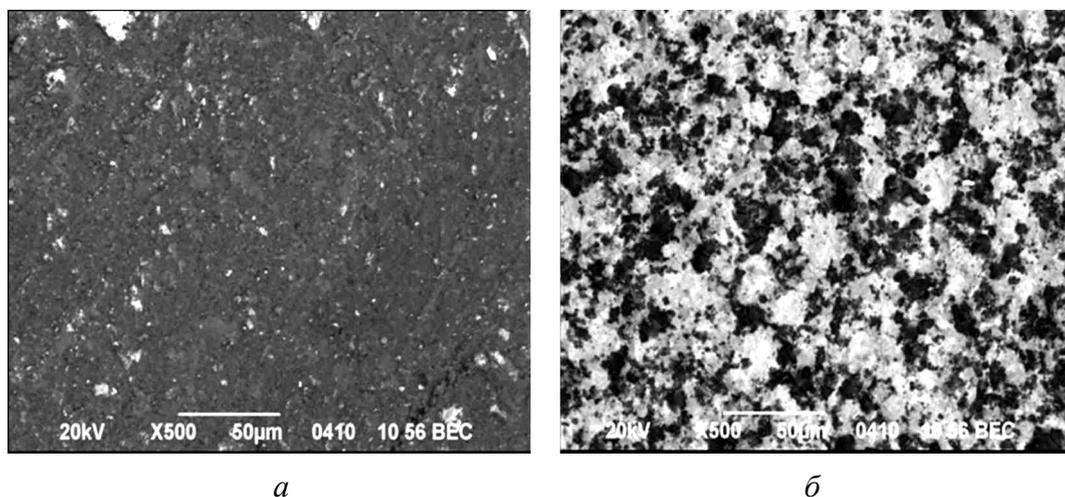


Рис. 2. Фотографии пластинок  $MgB_2$  (а) и  $MgB_2$ -LSMO (26% LSMO) (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

В принципе, размытие сверхпроводящего перехода  $MgB_2$ , т.е. уширение кривой  $R(T)$ , может быть обусловлено и влиянием магнитного поля манганита. Для проверки такой возможности были выполнены дополнительные эксперименты, где в качестве магнитной добавки использовали порошок ферромагнитного диэлектрика  $Fe_3O_4$  с размерами частиц  $d = 1-2 \mu m$ . Композиты  $MgB_2-Fe_3O_4$  были приготовлены таким же образом, как и  $MgB_2$ -LSMO. Рис. 3 демонстрирует изменение удельного сопротивления композита  $MgB_2-Fe_3O_4$  с ростом концентрации  $Fe_3O_4$ . На рисунке видно, что резкий скачок удельного сопротивления композита наступает при концентрации 30 vol.%  $Fe_3O_4$ . С учетом пористости композита, достигающей в данном случае 10%, и квазидвумерного характера протекания тока в тонких пластинках происходит эффективный разрыв перколяционного кластера по высокопроводящим гранулам  $MgB_2$ .

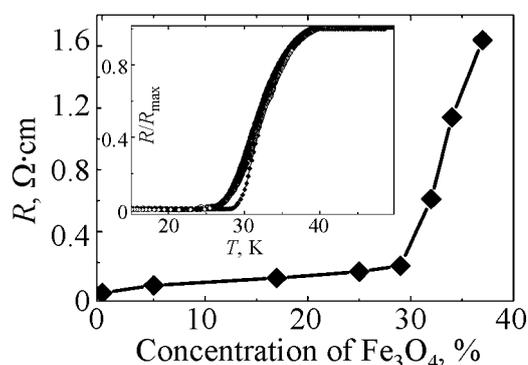


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления композита  $MgB_2-Fe_3O_4$  от концентрации  $Fe_3O_4$ . На вставке  $R(T)$  сверхпроводящий переход для  $MgB_2$  ( $\blacklozenge$ ) и  $MgB_2-Fe_3O_4$  с содержанием  $Fe_3O_4$  17% ( $\square$ ), 29% ( $\circ$ ) и 32% ( $\diamond$ )

Как видим, перколяционный порог  $\text{MgB}_2$  для композита  $\text{MgB}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  значительно выше, чем для композита  $\text{MgB}_2\text{-LSMO}$ , и приближается к расчетным значениям теории перколяций [10]. Для композита  $\text{MgB}_2\text{-LSMO}$  такой эффект не возникал, поскольку при высоких давлениях более пластичная составляющая  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  растекалась, заполняя поры в композите.

Измерения  $R(T)$ -переходов  $\text{MgB}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  показали (вставка на рис. 3), что даже при большом объемном содержании ферромагнитных частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{MgB}_2$  не происходит значительного изменения кривой  $R(T)$  сверхпроводящего перехода композита: начало перехода всегда соответствует критической температуре  $\text{MgB}_2$ . Исключением является незначительное размытие конца  $R(T)$ -перехода, которое обусловлено магнитным полем, создаваемым включениями  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Это подтверждается наблюдением аналогичного уширения кривой перехода при включении внешнего магнитного поля  $H = 0.1$  Т.

Таким образом, нельзя ожидать значительного размытия сверхпроводящего перехода в композитах  $\text{MgB}_2\text{-LSMO}$  за счет влияния магнитного поля ферромагнитных частиц, которое для LSMO составляет единицы килоэрстед.

Существенно различными оказались и формы вольт-амперные характеристик (ВАХ) композитов  $\text{MgB}_2\text{-LSMO}$  и  $\text{MgB}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ . ВАХ композита  $\text{MgB}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , как и  $\text{MgB}_2$  (рис. 4), демонстрирует поведение, характерное для сверхпроводника второго рода с критическим током и выходом ВАХ в область динамического течения вихрей Абрикосова. Величина критического тока композита оказалась обратно пропорциональна его нормальному сопротивлению, что и следует ожидать при протекании тока по цепочкам  $\text{MgB}_2$ . Иная ситуация наблюдается для 26% LSMO. На рис. 5 показаны ВАХ образцов  $\text{MgB}_2\text{-LSMO}$  (10 и 26% LSMO). Если при 10% LSMO наблюдается критический ток, то для 26% LSMO ВАХ его не демонстрирует и имеет форму, характерную для среды из слабосвязанных контактов с избыточным током, т.е. наблюдается превышение тока в сверхпроводящем состоянии над

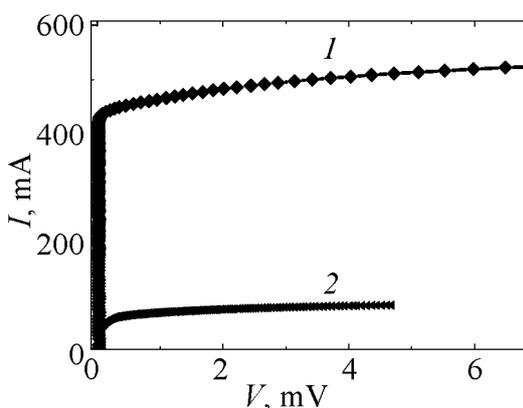
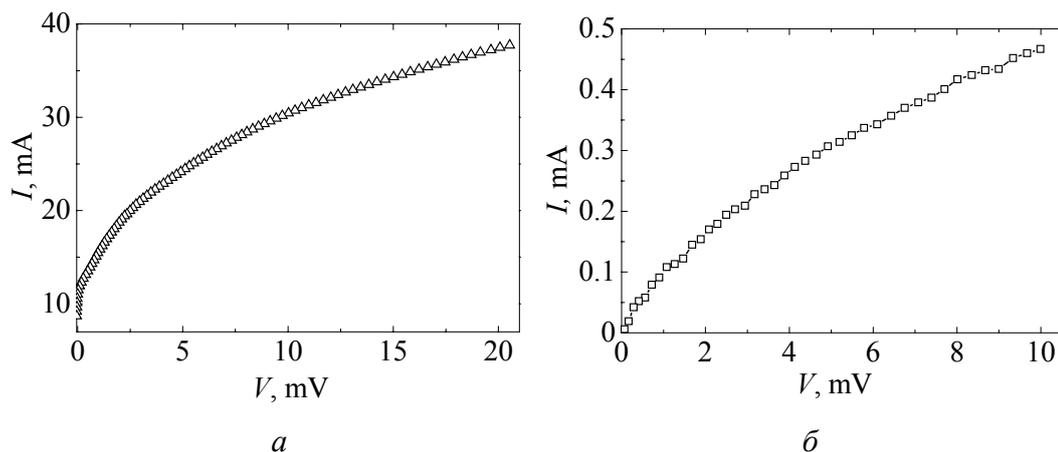


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики  $\text{MgB}_2$  (1) и  $\text{MgB}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  (25%) (2)

током в нормальном состоянии. Таковую ситуацию можно промоделировать на структуре большого числа джозефсоновских  $S\text{-}N\text{-}S$ -контактов.

Парадоксальным является то обстоятельство, что в данном случае нормальным металлом является ферромагнетик, у которого на поверхности Ферми присутствуют электроны с одним направлением спина, т.е. половинный металл. В таком случае куперовская пара с  $s$ -волновой симметрией параметра порядка (спины в куперовской паре



**Рис. 5.** Вольт-амперные характеристики композитов  $\text{MgB}_2$ -LSMO с содержанием LSMO 10% (а) и 26% (б)

противоположны) не может беспрепятственно проникнуть через ферромагнетик  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  без разрушения пары. Однако ситуация складывается иначе, если интерфейс между  $\text{MgB}_2$ -LSMO представляет собой спин-активную границу. В таком случае, как обсуждалось в работах [3–5], имеется возможность трансформации куперовских пар с  $s$ -волновой симметрией параметра порядка в пары с  $p$ -волновой симметрией, для которых спины обоих электронов направлены по оси квантования (по магнитному моменту). Тогда такие пары будут свободно проходить через половинный металл, как если бы это был обычный парамагнитный металл. Известный эффект Ларкина–Овчинникова [2] не вполне подходит для анализа наблюдаемого явления, поскольку эта теория построена для ферромагнетиков, у которых на поверхности Ферми имеются электроны как со спином вверх, так и со спином вниз.

Таким образом, приведенные эксперименты показывают, что в композитах  $\text{MgB}_2$ -LSMO реализуется режим протекания сверхтекучей компоненты тока через половинный металл  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , у которого на поверхности Ферми имеются электроны с одним направлением спина. Это доказывает, что интерфейс между  $\text{MgB}_2$ -LSMO представляет собой спин-активную область [3–5], при прохождении через которую куперовские пары с  $s$ -волновой симметрией параметра порядка приобретают триплетные корреляции, обеспечивающие протекание сверхтока через ферромагнитный половинный металл.

1. *V.L. Berezinskii*, JETP Lett. **20**, 287 (1974).
2. *F.S. Bergeret, A.F. Volkov, K.B. Efetov*, Rev. Mod. Phys. **77**, 1321 (2005).
3. *J. Linder, A. Sudbø, T. Yokoyama, R. Grein, M. Eschrig*, Phys. Rev. **B81**, 214504 (2010).
4. *Y. Tanaka, M. Sato, N. Nagaosa*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011013 (2012).

5. F. Hübler, M.J. Wolf, T. Scherer, D. Wang, D. Beckmann, H.V. Löhneysen, Phys. Rev. Lett. **109**, 087004 (2012).
6. M. Kasai, Y. Kanke, T. Ohno, Y. Kozono, J. Appl. Phys. **72**, 11 (1992).
7. C. Buzea, T. Yamashita, Science & Technology **14**, № 11, R115 (2001).
8. J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L. Balcells, F.F. Putris, and A. Barry, Phys. Rev. Lett. **80**, 3815 (1998).
9. A. Bunde, W. Dieterich, J. Electroceram. **5**, 81 (2000).
10. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).

V.V. Kononenko, V.Yu. Tarenkov, A.I. Dyachenko, V.N. Varyukhin

### PERCOLATION EFFECTS IN THE COMPOSITE OF SUPERCONDUCTOR AND HALF-METAL

Transport characteristics of the composite of the MgB<sub>2</sub> superconductor and nanopowder of manganite La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) with varied content of magnetic impurity are investigated. A differential peculiarity of the composite is substantially varied granule size of MgB<sub>2</sub> ( $d = 5\text{--}8\ \mu\text{m}$ ) and LSMO ( $d = 8\text{--}10\ \mu\text{m}$ ). It is demonstrated that mixing and high pressure at the sample formation result in effect of coating of larger grains of magnesium diboride by manganite nanoparticles. This fact is accompanied by breakdown of percolation routes of magnesium diboride even at the concentrations below 20% of magnetic doping. As a result, superconducting transition of MgB<sub>2</sub> becomes substantially wider and a grid of weakly-bound contacts through ferromagnetic inclusions is formed. The form of current-voltage characteristics indicates weakly bound character of the tested structure, too. The obtained result makes possible realization of spin-active surface at the interface of superconductor and manganite. In this case, Cooper's pairs with s-wave symmetry of the order parameter can be transformed into pairs with p-symmetry where the spins of both electrons are directed along the quantization axis. These pairs will have a clear passage through the half-metal.

**Keywords:** composite, superconductor, manganite composite, percolation cluster, the spin-activated area

**Fig. 1.** Dependence of the resistivity of the composite with varied volume content of LSMO. The inset shows the temperature dependence of the resistivity: 1 – MgB<sub>2</sub>; 2 – MgB<sub>2</sub>–LSMO (10% LSMO); 3 – MgB<sub>2</sub>–LSMO (26% LSMO)

**Fig. 2.** Photos of the MgB<sub>2</sub> (a) and MgB<sub>2</sub>–LSMO (26% LSMO) (b) plates obtained with a scanning electron microscope

**Fig. 3.** The resistivity of the MgB<sub>2</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite vs concentration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The inset  $R(T)$  illustrates the superconducting transition for MgB<sub>2</sub> (♦) and MgB<sub>2</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with 17% (□), 29% (○) and 32% (◇) of the content of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

**Fig. 4.** Current-voltage characteristics of MgB<sub>2</sub> (1) and MgB<sub>2</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (25% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (2)

**Fig. 5.** Current-voltage characteristics of the MgB<sub>2</sub>–LSMO composites with 10% (a) and 26% (b)