

05.08.10

Взаимное влияние сверхпроводящей матрицы индия и молекулярных магнитов на основе эрбия в композите Er-Ln/In

© Е.И. Куницына^{1,2}, Е.Н. Кабачков^{1,3}, Р.Б. Моргунов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Москва, Россия

³ Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: spintronics2022@yandex.ru

Поступила в Редакцию 1 января 2026 г.

В окончательной редакции 16 января 2026 г.

Принята к публикации 16 января 2026 г.

В композите, состоящем из микрочастиц индия и микрокристаллического порошка молекулярного магнита Er-Ln (Ln — лиганд) на основе ионов Er^{3+} и органических лигандов Ln, обнаружено изменение времени релаксации комплексов Er-Ln, а также уменьшение критического поля частиц In по сравнению с этими характеристиками в свободных частицах вне композита. Анализ химического состояния компонент композита показал, что молекулярные комплексы эрбия сохраняют свою структуру в композите. Поэтому изменение частоты магнитной релаксации комплексов объясняется влиянием волновых функций сверхпроводника на молекулы Er-Ln, расположенные на поверхности индия. Модификация волновых функций куперовских пар Yu-Shiba-Rusinov при их отражении от поверхности, окруженной молекулярными комплексами эрбия, объясняет также изменение критического поля сверхпроводника в композите. Предложен алгоритм считывания состояний молекулярного магнетика с помощью чувствительной сверхпроводящей матрицы в наноструктурах композита.

Ключевые слова: сверхпроводник первого рода, молекулярный магнетик, время магнитной релаксации, критическое поле, микрочастицы, куперовские пары.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62942.8960

Введение

Молекулярные магниты (ММ) представляют собой один или несколько ионов металла, в окружении органического каркаса, определенной симметрии. Эта симметрия кристаллического поля полностью задает симметрию расщепления электронных и спиновых уровней иона металла. Химический дизайн его окружения позволяет получать с одним и тем же ионом металла различные комплексы, которые отличаются спиновым состоянием, полным магнитным моментом и притоком орбитального момента к спиновому моменту, а также скоростью и механизмами спиновой релаксации ионов металла в таких комплексах. В качестве примера можно привести широко известные комплексы Mn_{12} и Fe_8 с несколькими магнитными ионами металлов. Смысл создания молекулярных магнитов заключается в подборе такого атома металла в нем и такого органического окружения, которое бы обеспечивало как можно более длительное время спиновой релаксации, а также переключение спиновых состояний внешним магнитным полем. В настоящее время химические технологии создания молекулярных магнитов доведены до совершенства [1–3]. Наиболее актуальными являются комплексы на основе редкоземельных ионов, поскольку

богатый спектр электронных уровней позволяет создавать различные комбинации волновых электронных функций основного и возбужденных состояний в зависимости от симметрии и энергии поля лигандов [4–7]. Молекулярные комплексы демонстрируют все необходимые свойства, необходимые для хранения и обработки квантовой информации в одной такой молекуле: 1) длительные времена декогеренции $\sim 0.01\text{--}1\text{ s}$ при 2 К; 2) переключение состояний в слабом магнитном поле $\sim 10\text{ Oe}$; 3) возможность смешивания волновых функций и кодирования квантовой информации. Все эти факты создают преимущество над остальными известными структурами, применяемыми для квантового компьютеринга. Однако препятствием для использования ММ в качестве кубитов является отсутствие способа считывания и записи информации, который был бы пригоден для массива молекул в наноструктурах. Отдельные молекулы не позволяют адресного доступа для управления их спиновым состоянием и для его тестирования. В подавляющем числе случаев аттестация новых ММ сводится к исследованию свойств микрокристаллических порошков. Имеются отдельные весьма дорогие исследования с помощью низкотемпературной туннельной микроскопии и аналогичных методов, способных получать информацию об отдельных молекулах

и их группах на поверхности металлов [8–11]. Наиболее впечатляющими представляются исследования группы R. Sessoli [10,11], в которых подложкой для ММ служат сверхпроводящие металлы. Низкие температуры одновременно обеспечивают переход молекулярных комплексов в состояние ММ с заторможенной магнитной релаксацией и переход подложки в сверхпроводящее состояние. Убедительно показано, что контакт ММ со сверхпроводящей поверхностью изменяет магнитные свойства молекул и влияет на скорость спиновой релаксации в них. Проблема таких экспериментов заключается в том, что суммарная площадь сверхпроводника, покрытая молекулами ММ весьма мала. Обычно это монослой, созданный оседанием молекул на металле. Поскольку в оптической и электронной микроскопии анализируемая площадь мала, погрешность измерений едва позволяет различать вклад ММ в спектры. Исследование таких систем с помощью макроскопических методов, таких, как СКВИД магнетометрия, тем более оказывается недоступным, поскольку их чувствительности недостаточно. В работах [12,13] нами было предложено компактировать ММ вместе с ферромагнитными или сверхпроводящими микрочастицами таким образом, чтобы микрокристаллы ММ покрывали поверхности частиц композита. При этом количество молекул ММ, находящихся в контакте с металлическими микрочастицами оказывается в $\sim 10^2$ – 10^3 раз больше по сравнению с опытами, описанными в [8–11]. Это позволяет развить следующую стратегию развития наноквантовых приборов на основе ММ. Композит ММ, изготовленный прессованием на основе наночастиц сверхпроводника, может быть разрезан на наноразмерные элементы. Каждый такой элемент может быть гальванически подключен к системе сбора информации по схеме RAM. Электрическое считывание сопротивления такого элемента, в котором сверхпроводимость зависит от магнитного момента ММ, окружающей наночастицы, позволит тестировать смешанные состояния сравнительно небольших групп молекул ММ, приближая систему к цели практического использования молекулярного магнетизма. В настоящее время устанавливаются закономерности химического, диполь-дипольного взаимодействий ММ и сверхпроводящей матрицы, а также роль куперовских пар в детектировании квантовых состояний ММ для макроскопических объемов композитов [14,15]. Известно, что волновые функции куперовских пар Yu-Shiba-Rusinov значительно выходят за пределы сверхпроводника, экспоненциально спадая с расстоянием от его поверхности. В частности, именно эта ситуация объясняет эффекты Джозефсона. Если вблизи поверхности сверхпроводника имеются молекулы ММ, их волновые функции способны смешиваться с волновыми функциями куперовских пар, что отражается на рассеянии пар на поверхности сверхпроводника и его электрической проводимости.

Удобным и перспективным объектом для исследований в качестве ММ представляется комплекс $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{DAPBH} = 2,6$ -

bis(phenylhydrazone)pyridine комплекс, содержащий ион Крамерса Er^{3+} в основном состоянии $^4\text{I}_{15/2}$ с достаточно высоким угловым моментом $J = 15/2$ [16]. Вне сверхпроводящего композита в чистом состоянии микрокристаллический порошок этого комплекса демонстрирует преобладание механизмов релаксации квантового туннелирования (QTM) и релаксацию Орбаха с барьером $U_{\text{eff}} = 87 \text{ K}$ при 2 К. Расщепление уровней кристаллическим полем лигандов и межмолекулярными ионами Cl- рассчитано в [16]. В кристаллической решетке ММ комплексы связаны Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Константы спин-орбитального взаимодействия и спинового гамильтониана кристаллического поля были получены из полевой зависимости намагниченности при разных температурах [16]. В качестве сверхпроводника удобно использовать наиболее исследованные материалы этого типа, такие, как свинец или индий, так чтобы сверхпроводимость была I-го рода, а все основные характеристики (энергия связи куперовских пар, длина когерентности и др.) были хорошо известны. Таким образом, обе компоненты композита, исследуемого в нашей работе, хорошо известны и детально изучены ранее.

Целью нашей работы было исследование взаимного влияния сверхпроводника и ММ в композите на основе микрочастиц In и комплексов Er-Ln методом анализа температурной и частотной комплексной магнитной восприимчивости в разных постоянных полях, а также анализ изменений критической температуры и поля сверхпроводника при его контакте с молекулярными комплексами в композите.

1. Методика и образцы

В работе были проанализированы четыре типа образцов: образец **1** — чистый порошок комплексов $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; образец **2** — порошок микрочастиц In средним размером $4 \mu\text{m}$; и композитный образец **3** — прессованная смесь комплекса Er^{3+} и микрочастиц In, **4** — прессованная смесь комплекса Er^{3+} и лиганда Ln. Подробное описание химического синтеза, кристаллической и атомной структуры комплекса $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{DAPBH} = 2,6$ -бис(фенилгидразон)пиридин комплексов приведено в [16]. Кристаллическая решетка молекулярных микрокристаллов относится к пространственной группе $\text{P}2_1 2_1 2_1$ [16]. Магнитные измерения в переменном поле выявили индуцированное полем переключение между спиновыми состояниями с эффективным барьером релаксации Орбаха $U_{\text{eff}} = 87 \text{ K}$ во внешнем поле 1500 Oe [16]. В нулевом внешнем поле магнитная релаксация даже при $T = 2 \text{ K}$ происходит с частотой выше верхнего предела частотного окна СКВИД-магнетометра 1400 Hz и даже частотного окна комплекса PPMS (до 10 kHz).

В качестве микрочастиц металлического индия использовали коммерческий порошок ($60\ \mu\text{m}$) особо высокой чистоты. Порошок индия предварительно гомогенизировали в агатовой ступке. Объемный чистый In обладает критической температурой $T_C = 3.41\ \text{K}$, критическим полем $H_C = 282\ \text{Oe}$ (при $2\ \text{K}$), Лондоновской глубиной проникновения $\lambda_0 = 64\ \text{nm}$. Высокое значение длины когерентности $\xi_0 = 364\ \text{nm}$ [17] было главной причиной нашего выбора индия в качестве композита.

Композитные пластинки диаметром $5\ \text{mm}$ и толщиной $0.5\ \text{mm}$ формовали на механическом прессе при давлении до $3\ \text{MPa}$ из смеси, содержащей $85\ \text{vol.}\%$ индиевых микрочастиц и $15\ \text{vol.}\%$ комплексов Er^{3+} . Указанное соотношение компонент было экспериментально подобрано для достижения тонкого покрытия поверхности микрочастиц In порошком Er, как это было сделано в работе с ферромагнитными микрочастицами [18].

Давление в принципе может изменять магнитные свойства ММ за счет деформации молекулы. Для лантанидного комплекса ММ при гидростатическом давлении $3\ \text{GPa}$ барьер переориентации спина $U_{\text{эф}}$ снижался с $\sim 1300\ \text{cm}^{-1}$ до $\sim 1125\ \text{cm}^{-1}$, при этом усиливалось влияние Рамановского и туннельного механизма релаксации [19]. В молекулярном магнетике Mn_{12} умеренное одноосное давление ($0.2\ \text{GPa}$) изменяло магнитную анизотропию и параметры квантового туннелирования [20]. В нашем случае давление составляет всего $3\ \text{MPa}$, что почти на три порядка меньше, чем в большинстве экспериментов, обсуждаемых в литературе. Соответственно, ожидается, что структурные изменения и влияние на магнитные свойства будут незначительными.

Композитный материал в виде спрессованной пластинки обладает преимуществом по сравнению с плоской поверхностью сверхпроводника с нанесенной пленкой ММ за счет существенно большей площади межфазного контакта. Таблетка диаметром $5\ \text{mm}$ и высотой $0.5\ \text{mm}$ имеет объем $\sim 10^{-8}\ \text{m}^3$. При объемном содержании $85\ \%$ микрочастиц диаметром $60\ \mu\text{m}$ число частиц In соответствует $\sim 7 \cdot 10^4$ микрочастицам (при объеме одной частицы $\sim 10^{-13}\ \text{m}^3$). Площадь поверхности одной микрочастицы составляет $\sim 10^{-8}\ \text{m}^2$, тогда суммарная площадь поверхности всех частиц достигает $\sim 10^{-3}\ \text{m}^2$. Для сравнения, при распределении молекул по верхней поверхности таблетки с теми же геометрическими параметрами площадь покрытия составляет $\sim 10^{-6}\ \text{m}^2$. Таким образом, введение микрочастиц в композит увеличивает площадь межфазного контакта примерно в 100 раз по сравнению с плоским образцом, покрытым молекулами. Это обеспечивает существенные преимущества в точности, воспроизводимости и отношении сигнал/шум при измерениях магнитного момента.

Длина когерентности сверхпроводящего индия $\xi_0 = 364\ \text{nm}$ значительно превышает толщину естественного оксидного слоя на поверхности частиц, которая оценивалась как $\delta \sim 10\ \text{nm}$ [21,22]. Таким образом, эффективный объем той части комплексов, волновые функции которых подвержены действию

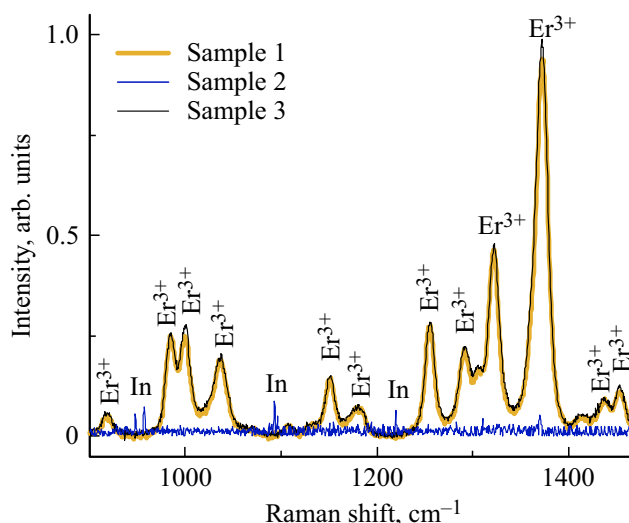


Рис. 1. Спектры Рамановского рассеяния образцов при комнатной температуре: **1** (комплекс ММ), **2** (микрочастицы In) и **3** (композитный образец спрессованных микрочастиц In и микрокристаллов комплекса ММ).

куперовских пар для одной микрочастицы, составляет $4\pi r^2(\xi_0 - \delta) = 4 \cdot 10^{-15}\ \text{m}^3$. Тогда суммарный объем всех оболочек в таблетке оценивается как $\sim 3 \cdot 10^{-10}\ \text{m}^3$. Сравнение этого объема с полным объемом молекулярного комплекса в образце ($\sim 1.5 \cdot 10^{-9}\ \text{m}^3$) показывает, что не менее $20\ \%$ молекулярных комплексов находятся в области покрытия волновых функций куперовских пар.

Оптические свойства (спектры комбинационного рассеяния Рамана) изучали с помощью спектрофотометра комбинационного рассеяния Confotec NR500 с лазером с длиной волны $532\ \text{nm}$, объективом $\times 40$, дифракционными решетками $1200\ \text{lines/mm}$, и мощностью лазера $0.5\ \text{mW}$. Время записи спектра составляло $300\ \text{s}$. Спектр Рамана комплекса Er^{3+} (рис. 1) демонстрирует набор полос, характерных для координированного гидразонного лиганда DAPВН. Эти полосы согласуются со структурными данными, установленной рентгеноструктурным анализом. В низкочастотной области линия при $920\ \text{cm}^{-1}$ отражает вклад алифатического C—C фрагмента. В диапазоне $985\text{--}1000\ \text{cm}^{-1}$ наблюдаются колебательные моды кольца, а также пики 1292 и $1322\ \text{cm}^{-1}$, которые связаны с усиленными координацией смешанными $\nu(\text{C—N}) + \nu(\text{C—C})$ колебаниями ароматической системы, как и наиболее интенсивная полоса при $1372\ \text{cm}^{-1}$. Пик $1038\ \text{cm}^{-1}$ соответствует колебанию $\nu(\text{C—N})$ [23]. Полосы 1150 и $1180\ \text{cm}^{-1}$ согласуются с набором колебаний $\nu(\text{C—N})/\delta(\text{C—N})$, характерных для DAPВН-лиганда. Высоочастотные линии 1438 и $1453\ \text{cm}^{-1}$ обусловлены смешанными колебаниями $\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C—C})$, чувствительными к координации C=N-группы на Er^{3+} , что согласуется с установленной структурой комплекса [23]. В высокочастотном спектре (рис. 1) широкие пики In вносят незначительный вклад

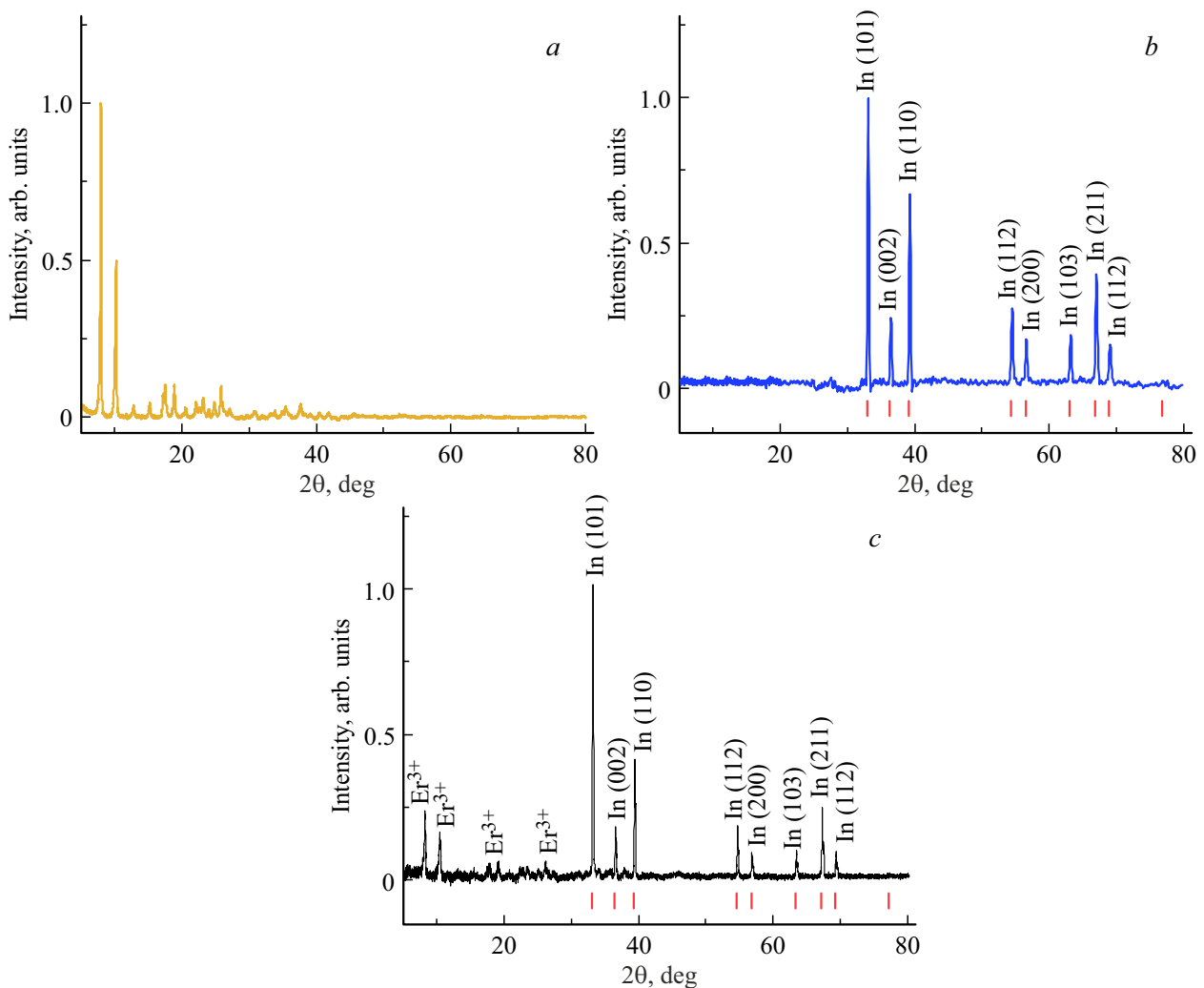


Рис. 2. Рентгенодифракционные спектры образцов: **1** (комплекс ММ) (*a*), **2** (спрессованные микрочастицы In) (*b*) и **3** (композиционный образец микрочастиц In и комплекса ММ) (*c*). Вертикальные штрихи красного цвета на рисунках (*b*) и (*c*) соответствуют положению пиков рентгеновской дифракции для In из базы данных карточка № 000-05-0642. Положения пиков Er^{3+} комплекса ММ на рис. (*c*) соответствуют пикам на рис. (*a*) и данным работы [16].

в спектр образца **3**, тогда как в низкочастотном спектре (рис. 1) вклад In пренебрежимо мал. Спектры Рамана демонстрируют аддитивное суммирование спектров комплексов Er^{3+} и In в композиционном материале без каких-либо искажений, вызванных микрочастицами In.

X-ray спектры записаны с помощью рентгеновского спектрометра ДронЗМ, $\text{Cu K}\alpha$; Интервал $2\theta = 20-70^\circ$, шаг 0.08; Экспозиция — 32 s на точку. На рис. 2 представлены результаты рентгеновской дифракции для образцов **1**, **2** и **3**. Пики для образца **1** (рис. 2, *a*) полностью соответствуют пикам, приведенным в [16], где описан синтез образца. Для образца **2** (рис. 2, *b*) дифракционные картины показывают только отражения металлического индия, что указывает на отсутствие дополнительных кристаллических фаз и какого-либо значительного вклада оксидов. Для образца **3** (рис. 2, *c*) основные пики индия сохраняются, но имеются дополнительные дифракционные максимумы, соответствующие рентгеновской

дифракции чистого комплекса эрбия. Положения линий, соответствующих комплексам Er, находятся в отличном согласии с положениями, описанными авторами, впервые синтезировавшими этот материал [16].

Для оценки однородности распределения комплекса Er и проверки структуры матрицы In после прессования мы провели энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDX) с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM3200 (Himera), оснащенного модулем анализатора EDX. Анализируемая поверхность составляла $\sim 2\mu\text{m}^2$. Результаты химического анализа композиционных образцов **2** и **3** представлены на рис. 3 и в табл. 1 и 2, соответственно. На рис. 4, *a* показана морфология образца **3**. Картирование химических элементов представлено на рис. 4, *b*. Сфера In окружена равномерно распределенными комплексами Er^{3+} . Карта распределения химических элементов по поверхности прессованного композиционного образца пока-

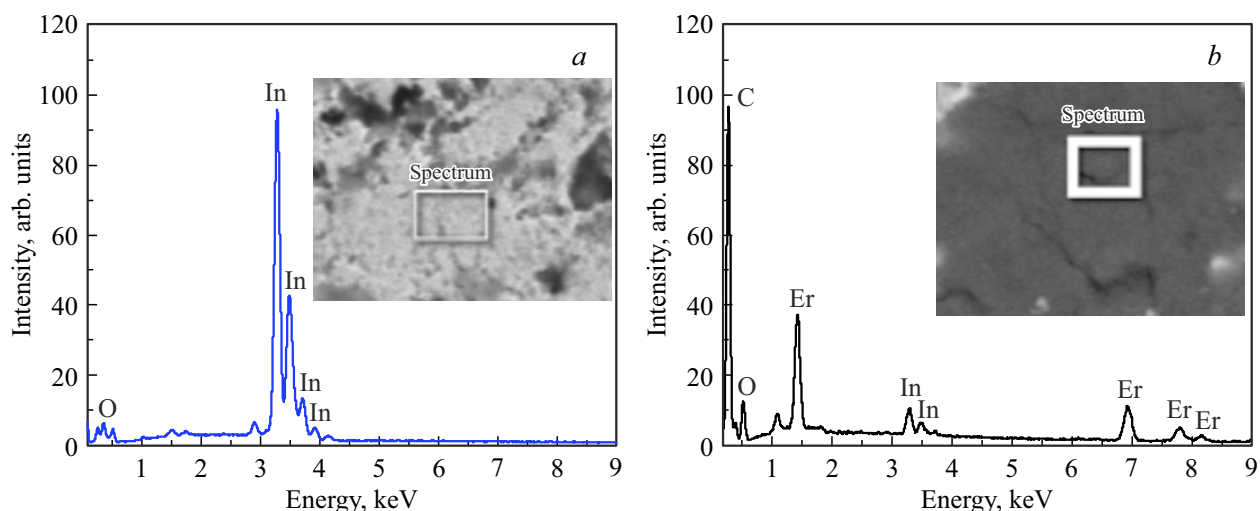


Рис. 3. Спектры EDX образца 2 (микрочастицы In) (а) и образца 3 (композитный образец микрочастиц In и ММ комплекса) (б).

Таблица 1. Данные EDX-анализа в образце 2 (микрочастицы In)

Химический элемент	wt. %	at. %
In	98.3	89.2
O	1.7	10.7

Таблица 2. Данные EDX-анализа в образце 3 (композитный образец микрочастиц In и комплекса [Er(HL)(L)] · 4CHCl₃ · H₂O)

Химический элемент	wt. %	at. %
C	15.2	62.3
O	3.3	9.9
In	28.7	12.3
Er	52.8	15.5

зана на рис. 4, *c–f*. Сравнение карты EDX со спектром EDX чистого In (образец 2) позволило нам сделать вывод, что микрочастицы In окружены тонким слоем порошка комплекса эрбия.

Спектры XPS измеряли на спектрометре Specs RHOIBOS 150 MCD с использованием излучения Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV). Мощность источника была 225 W. Спектры регистрировали в режиме пропускания с постоянной энергией 40 eV для обзорного спектра и 10 eV для отдельных линий. Обзорные спектры и спектры отдельных пиков регистрировались с шагом 1 eV и 0.1 eV соответственно. Спектры регистрировали последовательно в параллельном режиме. При выбранных параметрах сканирования энергетическое разрешение составляло 0.82 eV для эталонного пика Ag 3d_{5/2}. Вакуум в камере спектрометра составлял $3 \cdot 10^{-10}$ mBar. Основными фо-

новыми газами в аналитической камере были N₂, CO₂, H₂O и O₂. Образцы хранились в камере спектрометра при давлении 10^{-8} mBar в течение 24 h перед записью спектров XPS для устранения адсорбированных газов из них.

Результаты XPS анализа, представленные в табл. 3 и на рис. 5 и 6, указывают на то, что органическая матрица комплекса Er³⁺ сохраняется в композите. Спектры высокого разрешения C 1s и N 1s (рис. 6, *c* и *e*) практически идентичны для образцов 1 и 3, демонстрируя совпадающие энергии связи и формы линий. Это подтверждает, что лигандное окружение центра Er³⁺ остается неизменным после синтеза композита. Кроме того, спектры Er 4d (рис. 6, *a*) схожи для обоих образцов, что указывает на состояние окисления (Er³⁺) и локальную координацию. Основные различия между двумя материалами однозначно наблюдаются в спектрах O 1s и In 3d. Для исходного комплекса образец 1 сигнал O 1s (рис. 6, *d*) соответствует кислородным частицам внутри комплекса. В отличие от этого, композитный образец 3 демонстрирует выделенный спектр O k1s, содержащий новые компоненты, отнесенные к оксиду индия (In₂O₃ при 530.1 eV) и диоксиду кремния (SiO₂ при 533.2 eV).

Таблица 3. Поверхностный состав (в at. %) образца 1 (комплекс ММ), образца 2 (микрочастицы In) и образца 3 (композитный образец микрочастиц In и комплекса ММ), определенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS)

Образец	Поверхностные концентрации, at. %						
	Er 4d	O 1s	C 1s	N 1s	Cl 2p	Si 2p	In 3d
1	1.27	11.2	78.11	8.18	0.29	0.95	—
2	—	26.23	—	—	—	—	73.77
3	0.77	12.02	77.1	7.99	0.46	1.19	0.47

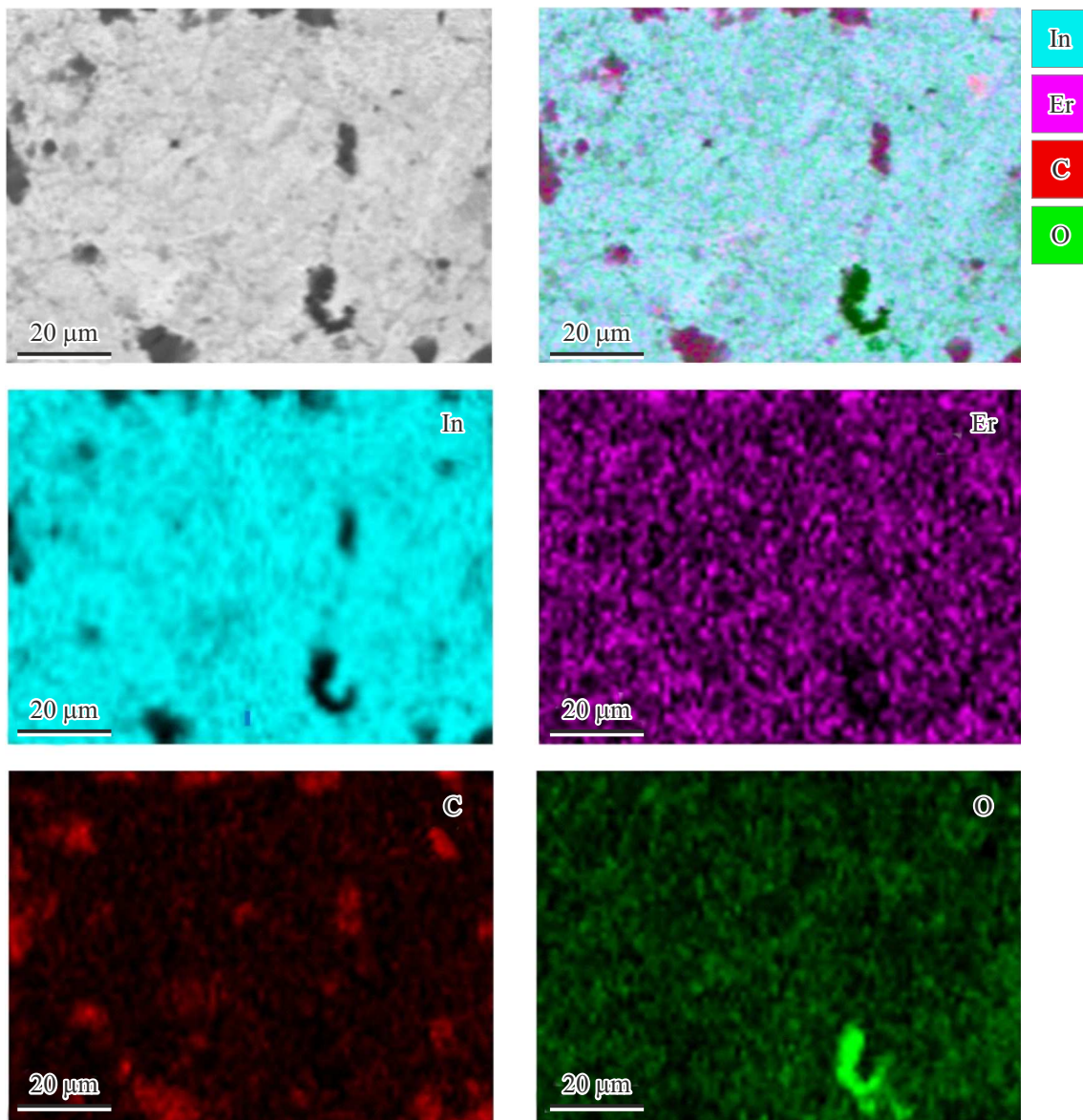


Рис. 4. Изображение образца **3**, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), многослойное наложение карт распределения элементов и отдельные карты элементов на поверхности композитного материала (розовый — Er, синий — In, зеленый — O, красный — C).

Одновременно в образце **3** появляется спектр In $3d$ (рис. 6, *b*), отсутствующий в чистом комплексе, который может быть аппроксимирован несколькими химическими состояниями: металлическим индием (In^0 , In $3d_{5/2}$ $E_b = 443.7 \text{ eV}$, $\Delta BE = 7.6 \text{ eV}$), оксидом (In_2O_3 , 444.5 eV) и хлоридом индия (InCl_3 , 446.9 eV) [24].

Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) подтверждает гибридную природу композита образца **3**. Данные показывают, что комплекс ММ сохраняет свою молекулярную целостность, в то время как поверхность композита модифицирована присутствием соединений индия в нескольких степенях окисления и соответствующих им оксидов. Появление этих специфических спектральных особенностей в O $1s$

и In $3d$ является ключевым спектроскопическим признаком, отличающим композит от чистого молекулярного комплекса.

Магнитные измерения проводились с использованием СКВИД-магнитометра (MPMS 5XL, Quantum Design). Измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле проводились при амплитуде переменного поля 4 Oe и частоте переменного поля $0.5\text{--}1400 \text{ Hz}$. Регистрировались действительная χ' и мнимая χ'' компоненты магнитной восприимчивости.

Электрическое сопротивление на образцах **2** и **3** измеряли классическим четырехточечным методом с помощью нановольтметра Keithley. При этом образец **1** с чистым прессованным комплексом ММ был диэлектри-

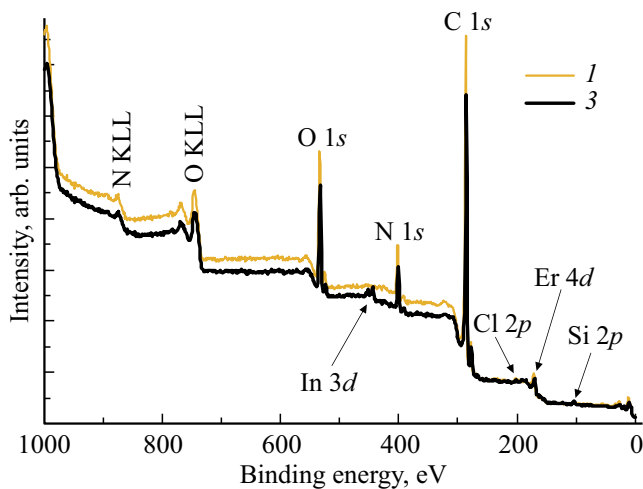


Рис. 5. Обзорный спектр РФЭС образца **1** (комплекс ММ) и образца **3** (композитный образец микрочастиц In и комплекса ММ).

ческим и измерения его сопротивления не производили. Вольт-амперные характеристики в диапазоне температур 2–3.4 К в образцах **2** и **3** представлены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что I – V зависимости были прямыми в исследованном диапазоне температур, в котором индий был сверхпроводником.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Задачей наших опытов было выявление неаддитивных изменений магнитной восприимчивости, обусловленных смешиванием ММ и микрочастиц индия в композите. Для осуществления этой задачи мы исследовали частотные зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной восприимчивости в разных полях сначала для образца **1**, представляющего собой спрессованную пластинку чистого комплекса ММ (без индия) и образца **2**, состоящего из индиевых микрочастиц (без ММ). После этого, получив данные о магнитной релаксации в разделенных чистых образцах, при тех же температурах и полях мы исследовали образец **3**, который был композитом, состоящим из микрочастиц индия и ММ на основе эрбия.

На рис. 8, 9 и 10 показаны частотные зависимости $\chi'(f)$ и $\chi''(f)$, а также полученные из них зависимости в координатах Cole–Cole $\chi''(\chi')$ в различном постоянном магнитном поле в диапазоне 0–200 Ое для каждого из образцов **1, 2** и **3**. Данные рис. 8 совпадают с зависимостями, полученными в [16], что говорит о том, что мы использовали именно тот ММ, который был синтезирован и подробно исследован ранее. Смещение максимума зависимости $\chi''(f)$ в образце **1** в сторону низких частот при нарастании магнитного поля говорит

о подавлении квантового туннелирования и замедлении магнитной релаксации постоянным магнитным полем.

В образце **2**, сверхпроводимость которого может блокироваться внешним полем, при слабых полях, меньше критического поля H на кривых $\chi''(f)$ наблюдается минимум с отрицательной магнитной восприимчивостью (рис. 8), которая связана с электродинамическими свойствами сверхпроводника в переменном магнитном поле. Далее при увеличении внешнего поля выше H_C возникает частотный максимум сложной формы в диапазоне 10–100 Hz, который связан с потерей сверхпроводящего состояния и возникновением вихревых токов в индиевом композите микрочастиц. Это случается при критическом поле $H_C \approx 135$ Ое.

Наконец, в композитном образце **3** при той же температуре при $T = 2$ К в том же диапазоне магнитного поля $H = 0$ –200 Ое возникают зависимости $\chi''(f)$, на которых есть и отрицательная компонента χ'' с минимумом, подобная образцу **2**, и положительная компонента с максимумом, подобным тому, который зарегистрирован в образце **3** (рис. 10). Для получения количественных данных о сходстве/различии этих зависимостей в трех образцах сначала мы поставили целью обнаружить разницу в магнитной релаксации ММ в свободном состоянии и в композите. Такой анализ возможен при условии разделения вкладов комплексов ММ и индия в общий сигнал композита.

На рис. 11 выборочно показаны зависимости $m''(f)$ абсолютного значения мнимой части восприимчивости для тех долей ММ и индия, которые были использованы для создания образца **3**. Это было важно для того, чтобы правильно сравнивать амплитуды сигналов в композите **3** с теми сигналами, которые были зарегистрированы в чистых образцах **1** и **2**. Поэтому мы отказались от нормировки сигнала комплексной восприимчивости на количество вещества.

Сумма, ожидаемая при аддитивном сложении двух компонент образцов **1** и **2** в случае отсутствия взаимодействия между ними, показана на рис. 11 сплошной линией, а экспериментальные данные для композитного образца **3** — точками. Видно, что суммирование компонент образцов **1** и **2** далеко не описывает реальный сигнал в композите. До критического поля H_C при 115 Ое в композите виден максимум зависимости $m''(f)$, который обусловлен релаксацией ММ. Выше критического поля при 145 Ое и 200 Ое наблюдается сигнал In с максимумом за пределами доступного частотного окна. Это было установлено в контрольном образце, в котором в качестве наполнителя в композите был использован не комплекс Er-Ln, а только его лигандная основа Ln, не содержащая магнитных ионов. В таком композите (образец **4**) мог наблюдаться только сигнал от матрицы индия, и он был сходным с тем, что наблюдается для образца **3** на рис. 11 выше критического поля 135 Ое. Из этого можно заключить, что сигнал от ММ в композите **3** выше критического поля не удастся выделить, возможно

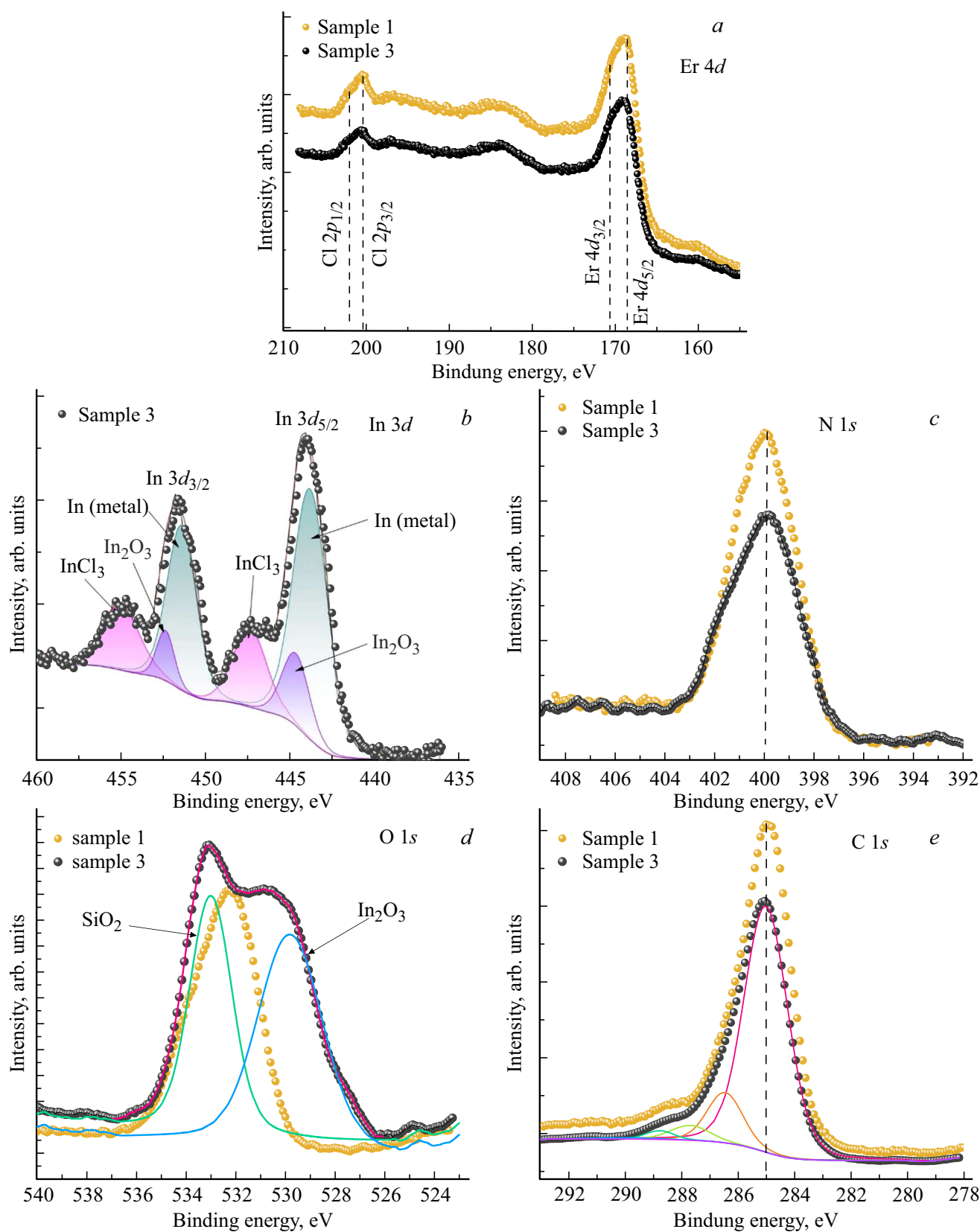


Рис. 6. Спектры высокого разрешения РФЭС в областях: *a* — Er 4d, *b* — In 3d, *c* — N 1s, *d* — O 1s и *e* — C 1s, для образца 1 (комплекс ММ) и образца 3 (композитный образец микрочастиц In и комплекса ММ).

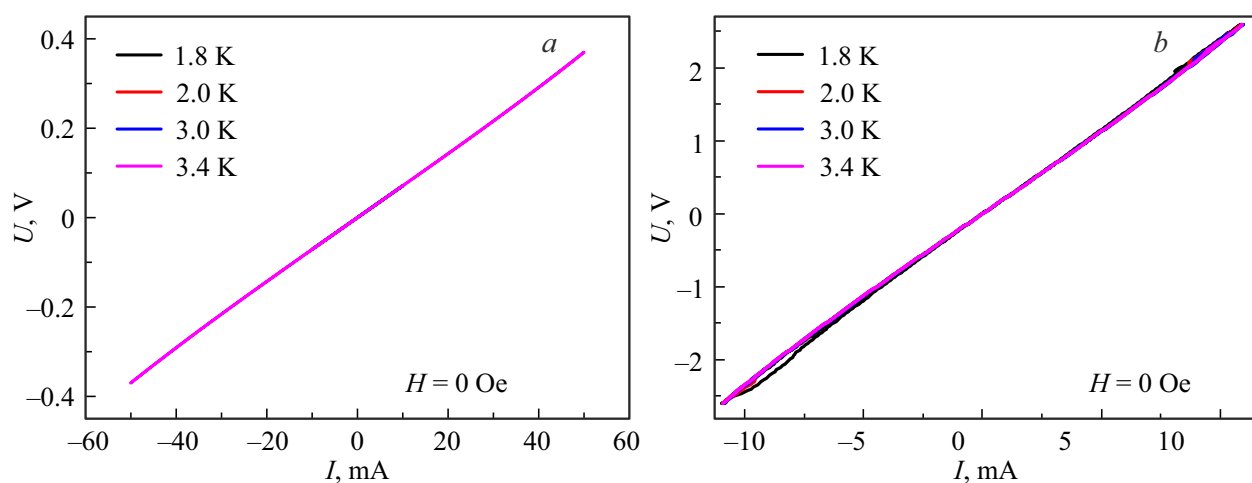


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики при $H = 0$ Oe и $T = 1.8, 2.0, 3.0$ и 3.4 K образцов 2 (a) и 3 (b).

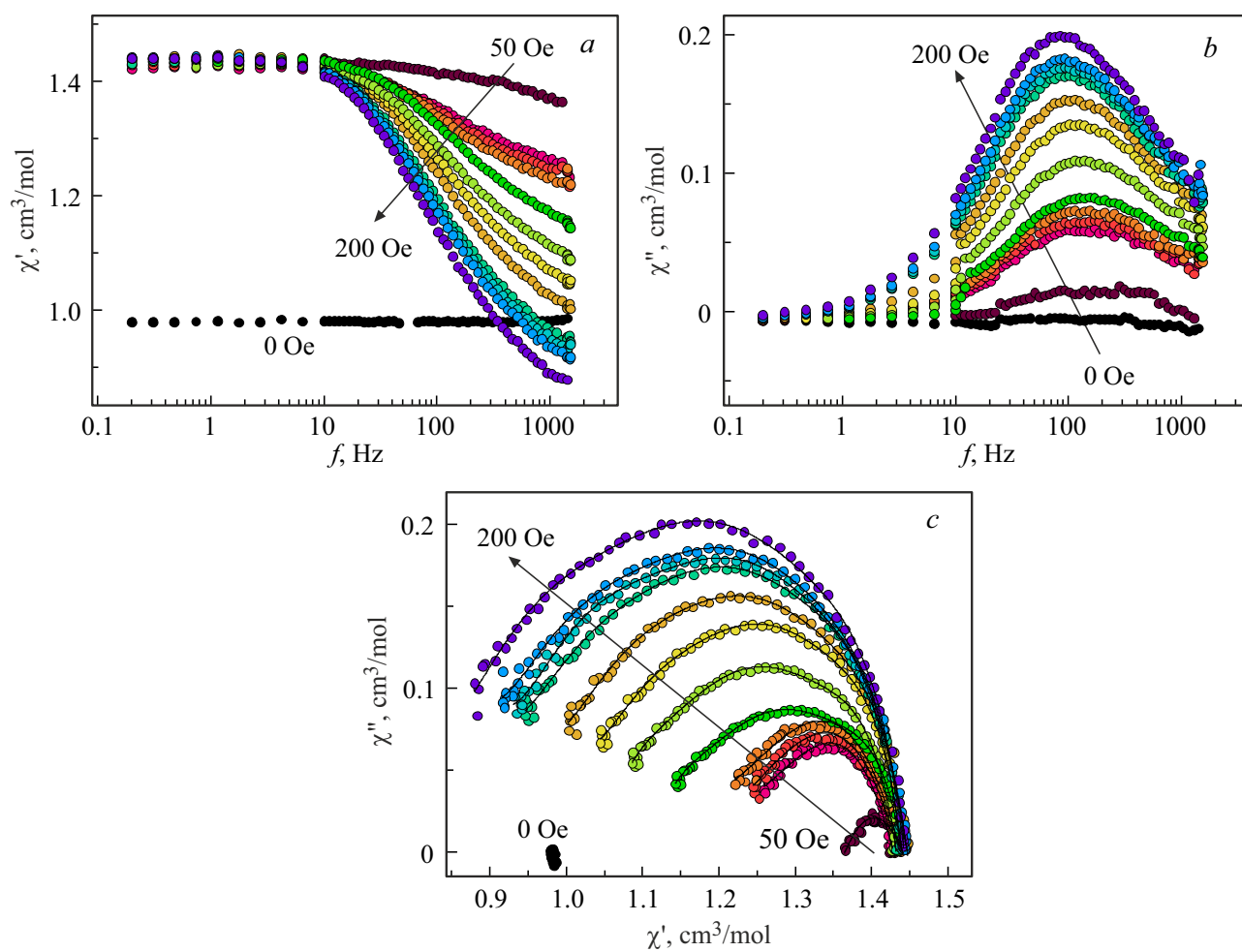


Рис. 8. Частотные зависимости действительной χ' (a) и мнимой χ'' (b) части магнитной восприимчивости образца 1 (комплекс ММ) во внешнем магнитном поле $H = 0-200$ Oe at $T = 2$ K. (c) Cole-Cole диаграммы χ' (χ'') образца 1 при $T = 2$ K во внешнем магнитном поле $H = 0-200$ Oe.

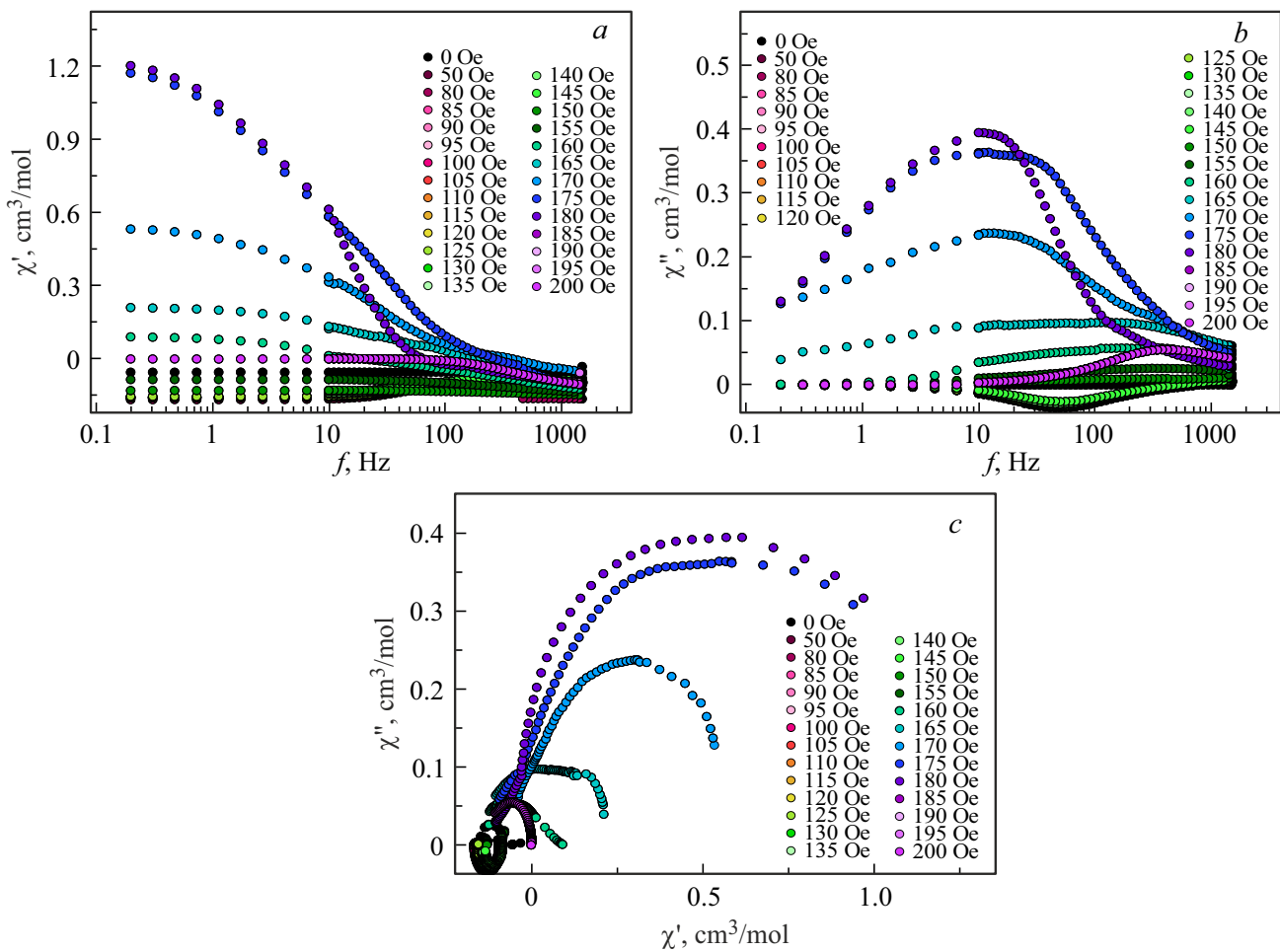


Рис. 9. Частотные зависимости действительной χ' (a) и мнимой χ'' (b) части магнитной восприимчивости образца **2** во внешнем магнитном поле $H = 0–200$ Oe при $T = 2$ K. (c) Cole–Cole диаграммы χ' (χ'') образца **2** при $T = 2$ K во внешнем магнитном поле $H = 0–200$ Oe.

потому, что он находится за пределами частотного окна магнетометра.

Все частоты, при которых наблюдаются экстремумы для образцов **1–3** на рис. 11 были пересчитаны в соответствующие времена магнитной релаксации τ , а их зависимости от магнитного поля $\tau(H)$ показаны на рис. 12.

Время релаксации молекулярного комплекса эрбия вне композита растет с увеличением поля (рис. 12, кривая 1) потому, что поле блокирует один из каналов магнитной релаксации, связанный с квантовым туннелированием, как это было доказано авторами [16]. Сравнение зависимостей $\tau(H)$ со сходной формой для пиков 2 и 3 (рис. 12), отмеченных также на рис. 11, представляется разумным потому, что эти времена относятся к сверхпроводящему индию в свободном (кривая 2) и связанном в композите (кривая 3) состояниях. Это сравнение показывает, что в композите критическое поле сверхпроводящего перехода H_C смещается со 185 Oe в чистом индиевом порошке до 135 Oe в композите. Наконец, кривая 3' должна относиться к комплексам ММ

в композите. Она отличается от кривой 1 для комплекса ММ в свободном виде. Вместо роста времени релаксации в композите наблюдается его уменьшение вплоть до критического поля, выше которого сигнал от ММ исчезает.

Поскольку критическое поле микрочастиц индия зависит от присутствия частиц ММ в композите, причем присутствие ММ и лиганда Ln по-разному изменяет частотную зависимость времени релаксации (рис. 11), можно сделать вывод о том, что спиновые состояния эрбия влияют на сверхпроводимость индиевой матрицы. Для более подробного анализа этого влияния мы сравнили температурные зависимости критического поля $H_C(T)$ в образце **2**, не содержащем ММ и серию температурных зависимостей $H_C(T)$ в композите **3** в диапазоне температур 2.0–3.4 K (рис. 13).

На рис. 13 сплошными линиями показана экстраполяция температурных зависимостей критического поля в образце **2** и в композите **3** к нулевым значениям температуры. Видно, что без эрбиевого комплекса критическое поле при нулевой температуре составляет

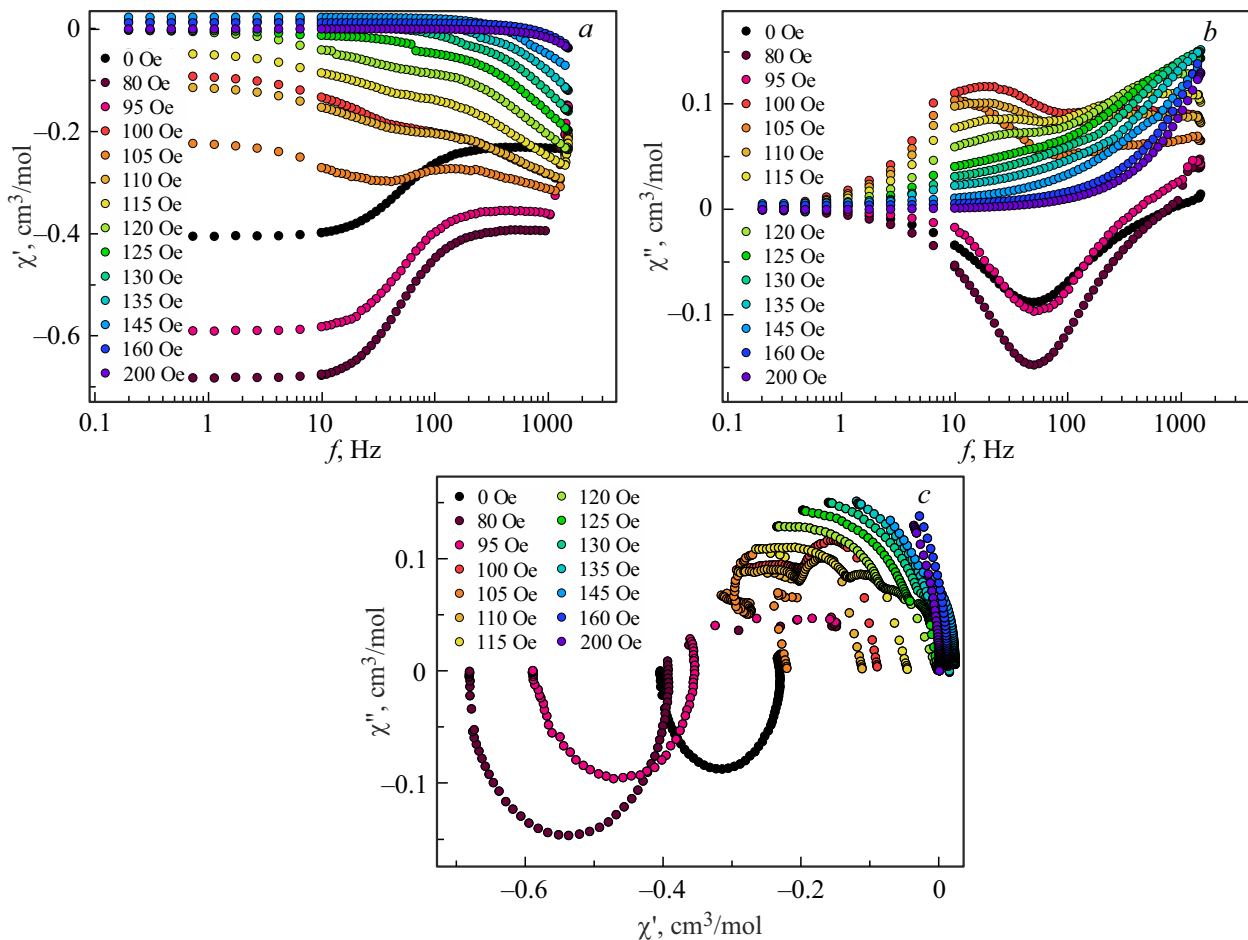


Рис. 10. Частотные зависимости действительной χ' (a) и мнимой χ'' (b) части магнитной восприимчивости образца **3** (композитный образец микрочастиц In и комплекса ММ) во внешнем магнитном поле $H = 0\text{--}200$ Oe at $T = 2$ K. (c) Cole–Cole диаграммы $\chi'(\chi'')$ образца **3** при $T = 2$ K во внешнем магнитном поле $H = 0\text{--}200$ Oe.

280 Oe (рис. 12, a) в то время, как в композите эта величина становится равной 170 Oe (рис. 12, b). При этом критическая температура сверхпроводящего перехода $T_C = 3.4$ K в нулевом внешнем поле одинакова в образцах **2** и **3** и совпадает с ее значением, известным из литературы [25]. Для исследования этого факта мы провели специальную серию опытов с прямым измерением сопротивления образцов.

Плавный ступенчатый переход в образце спрессованных микрочастиц индия (образец **2**) сменяется на более резкую зависимость удельного сопротивления от температуры в композитном образце с комплексами ММ (рис. 14).

Обычно при добавлении примеси в сверхпроводник или при разрыве контакта между сверхпроводящими частицами зависимость $\rho(T)$ в области сверхпроводящего перехода становится более полой. В наших опытах наблюдается противоположная тенденция (рис. 13). Отметим, что удельное сопротивление композита выше T_C почти на два порядка величины больше, чем удельное сопротивление спрессованного индия. Следовательно

диэлектрический комплекс ММ увеличивает сопротивление образца, разрывает контакты между частицами индия в массиве, однако это не влияет на критическую температуру микрочастиц индия.

Обсудим причины изменения скорости магнитной релаксации в комплексах ММ, находящихся на поверхности индия. Время магнитной релаксации τ , которое изменяется в ММ при возникновении сверхпроводимости в индиевой матрице, может быть представлено как сумма нескольких конкурирующих вкладов, определяющих частоту спиновой релаксации [26–29]:

$$\tau^{-1} = \xi/(1 + \xi H^2) + AH^4T + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/k_B T), \quad (1)$$

Первый член увеличивает время релаксации с увеличением поля, но не зависит от температуры, поскольку эта релаксация связана с квантовым туннелированием намагниченности (QTM). Второй член $A(H)T$ описывает прямую релаксацию, которая уменьшает τ с увеличением поля, а третий член CT^n соответствует независимому от поля рамановскому процессу с

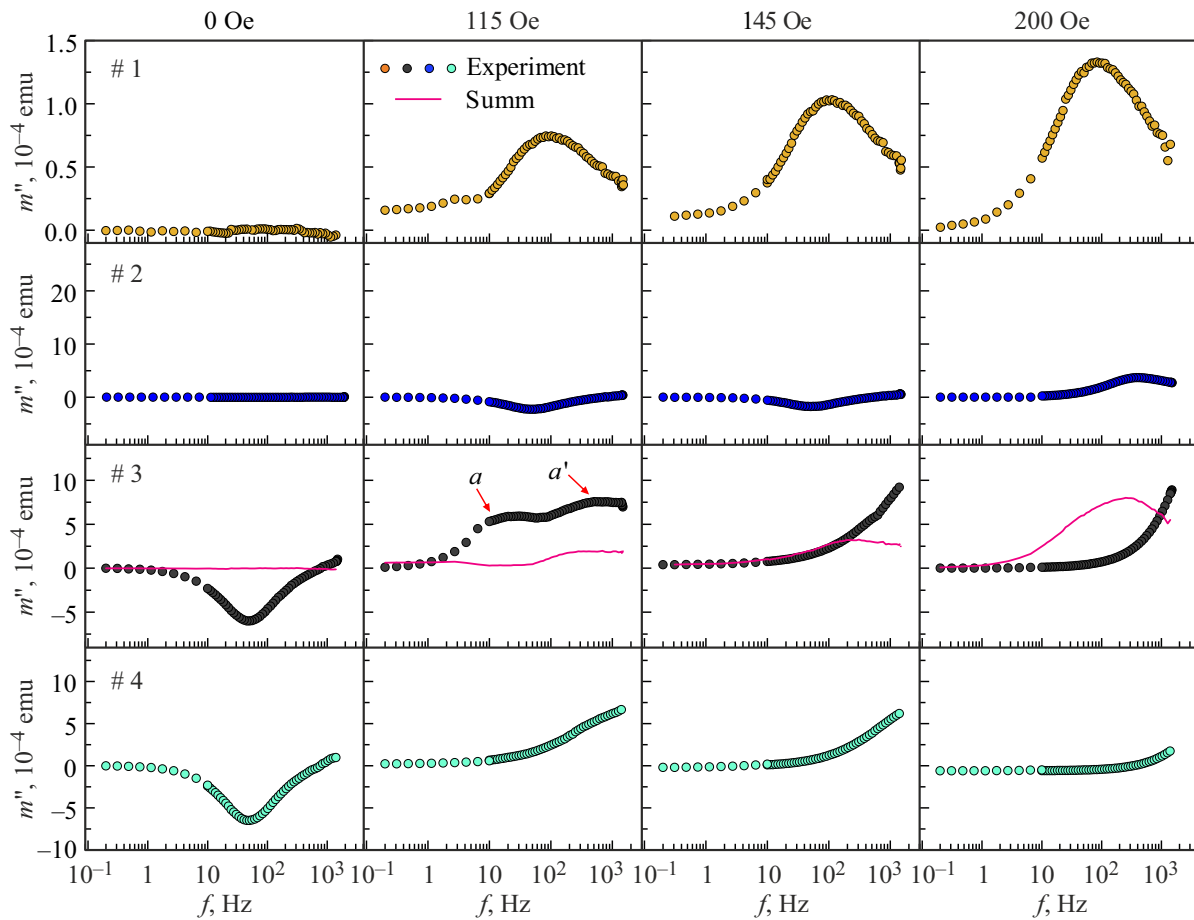


Рис. 11. Частотные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости образцов: **1** (комплекс $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), **2** (микрочастицы In), **3** (композитный образец микрочастиц In и комплекса $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), и образца **4**, который был композитом микрочастиц индия с лигандом Ln, измеренные при температуре 2 К во внешнем магнитном поле: 0 Ое, 115 Ое, 145 Ое и 200 Ое. Красной сплошной линией показана сумма мнимых частей магнитной восприимчивости образцов **1** и **2**, измеренных отдельно.

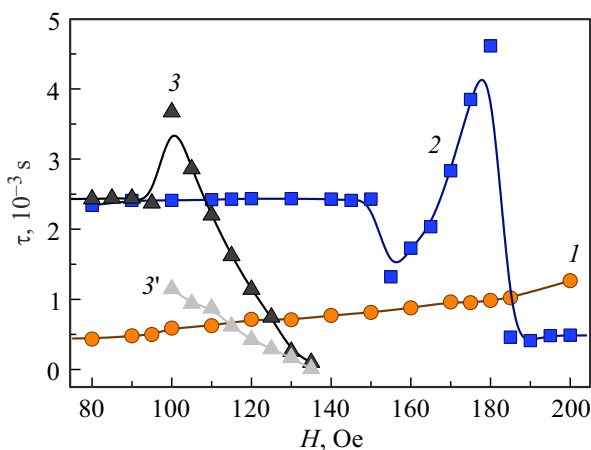


Рис. 12. Зависимости времени релаксации τ от магнитного поля, полученные при температуре 2 К для образца **1** (комплекс ММ) (**1**), образца **2** (микрочастицы In) (**2**) и образца **3** (композитный образец микрочастиц In и комплекса ММ) (**3** и **3'**). Кривые (**3**) и (**3'**) соответствуют двум максимумам (**a** и **a'**) на частотных зависимостях для композитного образца на рис. 11.

$n = 6$ для кримерсовых ионов Er^{3+} . Экспоненциальный член $\tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{эф}}/k_B T)$ описывает термически активированную, не зависящую от поля спин-решеточную релаксацию Орбаха с энергетическим барьером $U_{\text{эф}}$. Очевидно, что переход от кривой, где время релаксации увеличивается с полем, к кривой, где время релаксации уменьшается с увеличением поля (рис. 11, кривые **1** и **3'**), можно объяснить тем, что в образце **1** с чистым комплексом эрбия доминирует первый член формулы (1), обеспечивающий возрастающую зависимость $\tau(H)$ в отсутствие контакта со сверхпроводником. В композитном образце **3** при низких полях убывающая зависимость **3'** может быть объяснена доминированием второго члена, характеризующего прямую релаксацию. Остальные второй и третий члены уравнения (1) не зависят от поля, а их постоянный вклад в магнитную релаксацию и независимость от присутствия индия можно подтвердить тем, что уровень насыщения кривых **1** и **3'** при высоких полях одинаков. Таким образом, включение одномолекулярных магнитов эрбия в индиевую матрицу в ее сверхпроводящем состоянии приводит к изменению

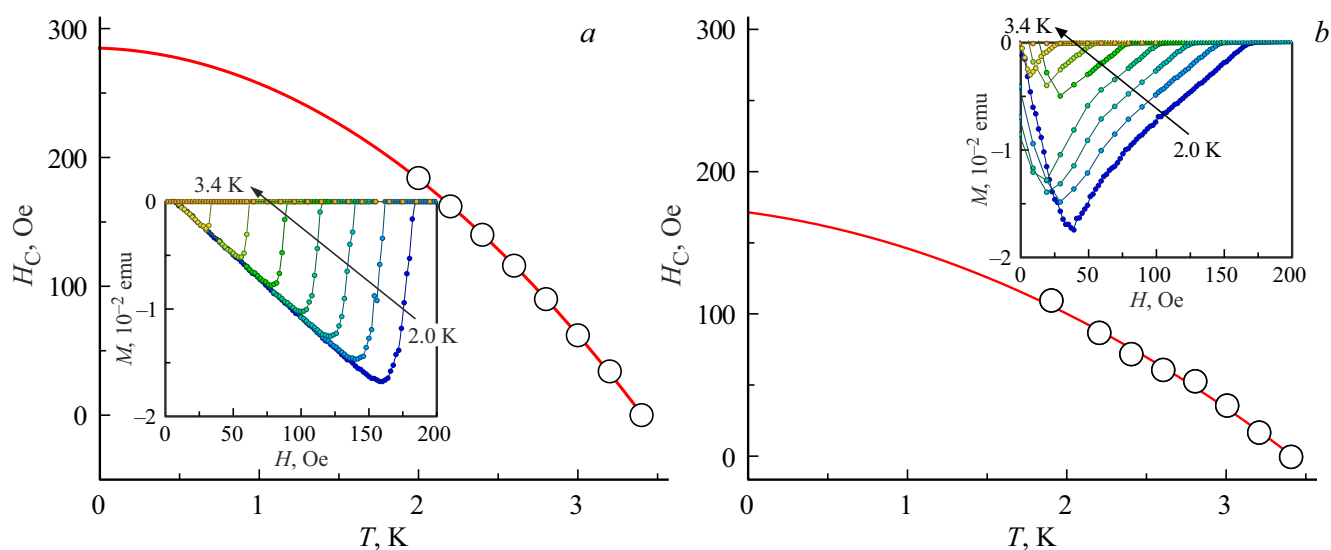


Рис. 13. Зависимость критического поля H_C от температуры в образце **2** (a) и образце **3** (b). На вставках показаны серии зависимостей магнитного момента образца **2** (a) и образца **3** (b) от поля при температурах 2.0–3.4 К. Сплошная линия — аппроксимация формулой $H_C = H_C[1 - T/T_C]$, где $H_C(0)$ — критическое поле при абсолютном нуле, а T_C — критическая температура.

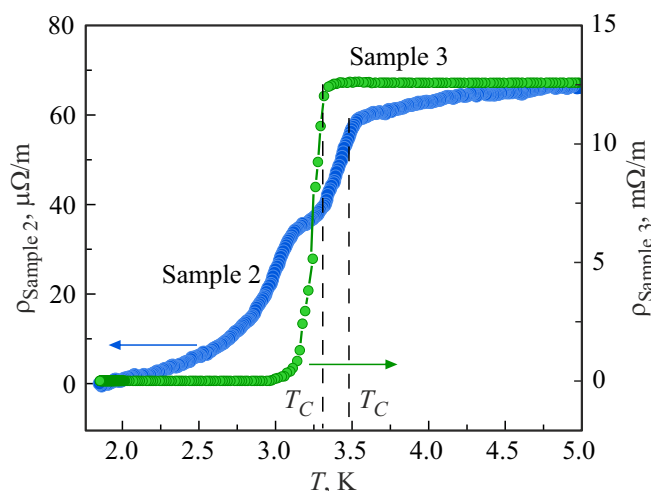


Рис. 14. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов **2** и **3**.

канала магнитной релаксации с квантового туннелирования на прямую магнитную релаксацию.

3. Выводы

В композите на основе микрочастиц индия и микрочастиц молекулярного магнетика $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются неаддитивные изменения частотных зависимостей комплексной магнитной восприимчивости индия и комплекса эрбия по сравнению с такими зависимостями в этих материалах вне композита. Это говорит о наличии взаимодействия

сверхпроводящего индия и молекулярного магнетика на его поверхности, причем химическая структура микрочастиц индия и комплексов индия не изменяется в результате прессования композита. Влияние комплексов эрбия на сверхпроводимость индия заключается в уменьшении критического поля в 1.6 раза в композите по сравнению с его значением в чистом индии. При этом критическая температура сверхпроводника 3.4 К остается неизменной.

Обратное влияние сверхпроводящего индия на спиновую динамику в комплексах эрбия в композите заключается в смене возрастающей зависимости времени релаксации от внешнего магнитного поля, обусловленной в чистых комплексах эрбия подавлением квантового туннелирования, на убывающую зависимость в композите. Это объясняется подавлением квантового туннелирования и возрастающей убывающей полевой зависимостью релаксации Орбаха, связанной с квадратичным эффектом Зеемана.

Финансирование работы

Е.И. Куницына поддержана грантом Российского научного фонда № 24-72-00049, <https://rscf.ru/project/2472-00049/>, Р.Б. Моргунов поддержан государственным заданием ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Gaita-Ariño, F. Luis, S. Hill, E. Coronado. *Nat. Chem.* **11**, 4, 301 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0232-y>
- [2] M.R. Wasielewski, M.D.E. Forbes, N.L. Frank, K. Kowalski, G.D. Scholes, J. Yuen-Zhou, M.A. Baldo, D.E. Freedman, R.H. Goldsmith, T. Goodson, M.L. Kirk, J.K. McCusker, J.P. Ogilvie, D.A. Shultz, S. Stoll, K.B. Whaley. *Nat. Rev. Chem.* **4**, 9, 490 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0200-5>
- [3] A. Zabala-Lekuona, J.M. Seco, E. Colacio. *Coord. Chem. Rev.* **441**, 213984 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213984>
- [4] Y.-C. Chen, M.-L. Tong. *Chem. Sci.* **13**, 30, 8716 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2SC01532C>
- [5] X. Yin, L. Deng, L. Ruan, Y. Wu, F. Luo, G. Qin, X. Han, X. Zhang. *Materials (Basel)* **16**, 9, 3568 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16093568>
- [6] D.N. Woodruff, R.E.P. Winpenny, R.A. Layfield. *Chem. Rev.* **113**, 7, 5110 (2013). <https://doi.org/10.1021/cr400018q>
- [7] S.G. McAdams, A.-M. Ariciu, A.K. Kostopoulos, J.P.S. Walsh, F. Tuna. *Coord. Chem. Rev.* **346**, 216 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.015>
- [8] M. Mannini, F. Pineider, P. Saintavrit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A.M. Talarico, M.A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli. *Nat. Mater.* **8**, 3, 194 (2009). <https://doi.org/10.1038/nmat2374>
- [9] B. Das, T. Senapati, M.K. Sahoo, J.N. Behera, K. Senapati. *Nanoscale Adv.* **7**, 2, 467 (2025). <https://doi.org/10.1039/D4NA00672K>
- [10] G. Serrano, L. Poggini, M. Briganti, A.L. Sorrentino, G. Cucinotta, L. Malavolti, B. Cortigiani, E. Otero, P. Saintavrit, S. Loth, F. Parenti, A.-L. Barra, A. Vindigni, A. Cornia, F. Totti, M. Mannini, R. Sessoli. *Nat. Mater.* **19**, 5, 546 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0608-9>
- [11] G. Serrano, L. Poggini, G. Cucinotta, A.L. Sorrentino, N. Giaconi, B. Cortigiani, D. Longo, E. Otero, P. Saintavrit, A. Caneschi, M. Mannini, R. Sessoli. *Nat. Commun.* **13**, 1, 3838 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31320-5>
- [12] E.I. Kunitsyna, A.D. Talantsev, T.A. Bazhenova, E.B. Yagubskii, A.I. Chernov, R.B. Morgunov. *Appl. Surf. Sci.* **652**, July 2023, 159259 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159259>
- [13] E.I. Kunitsyna, R.B. Morgunov. *J. Magn. Magn. Mater.* **629**, March, 173298 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2025.173298>
- [14] B.W. Heinrich, J.I. Pascual, K.J. Franke. *Prog. Surf. Sci.* **93**, 1, 1 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2018.01.001>
- [15] C. Rubio-Verdú, J. Zaldívar, R. Žitko, J.I. Pascual. *Phys. Rev. Lett.* **126**, 1, 1 (2021). <https://doi.org/10.1103/Phys.Rev.Lett.126.017001>
- [16] T.A. Bazhenova, I.A. Yakushev, K.A. Lyssenko, O.V. Maximova, V.S. Mironov, Y.V. Manakin, A.B. Kornev, A.N. Vasiliev, E.B. Yagubskii. *Magnetochemistry* **6**, 4, 60 (2020). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040060>
- [17] H.L. Anderson. *A Physicist's Desk Reference* (New York: AIP) (1989).
- [18] R.B. Morgunov, R.S. Allayarov, E.I. Kunitsyna, O.V. Koplak. *Appl. Phys. Lett.* **122**, 17, 174002 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0144644>
- [19] V.S. Parmar, A.M. Thiel, R. Nabi, G.K. Gransbury, M.S. Norre, P. Evans, S.C. Corner, J.M. Skelton, N.F. Chilton, D.P. Mills, J. Overgaard. *Chem. Commun.* **59**, 18, 2656 (2023). <https://doi.org/10.1039/D2CC06722F>
- [20] J.H. Atkinson, K. Park, C.C. Beedle, D.N. Hendrickson, Y. Myasoedov, E. Zeldov, J.R. Friedman. *EPL (Europhysics Lett.)* **102**, 4, 47008 (2013). <https://doi.org/10.1209/0295-5075/102/47008>
- [21] Z.M. Detweiler, S.M. Wulfsberg, M.G. Frith, A.B. Bocarsly, S.L. Bernasek. *Surf. Sci.* **648**, 188 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.10.026>
- [22] H. Schoeller, J. Kim, S. Park, J. Cho. *MRS Proc.* **968**, 0968 (2006). <https://doi.org/10.1557/PROC-0968-V03-07>
- [23] K.I. Hadjiivanov, D.A. Panayotov, M.Y. Mihaylov, E.Z. Ivanova, K.K. Chakarova, S.M. Andonova, N.L. Drenchev. *Chem. Rev.* **121**, 3, 1286 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00487>
- [24] J.D. Henderson, L. Pearson, H. Nie, M.C. Biesinger. *Surf. Interface Anal.* **57**, 1, 81 (2025). <https://doi.org/10.1002/sia.7356>
- [25] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity* (Dover Publications) (2004).
- [26] K.N. Shrivastava. *Phys. Status Solidi* **117**, 2, 437 (1983). <https://doi.org/10.1002/pssb.2221170202>
- [27] E. Lucaccini, L. Sorace, M. Perfetti, J.P. Costes, R. Sessoli. *Chem. Commun.* **50**, 14, 1648 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3cc48866g>
- [28] Y.-S. Ding, K.-X. Yu, D. Reta, F. Ortu, R.E.P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, N.F. Chilton. *Nat. Commun.* **9**, 1, 3134 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05587-6>
- [29] M. Brzozowska, G. Handzlik, M. Zychowicz, D. Pinkowicz. *Magnetochemistry* **7**, 9, (2021). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7090125>

Редактор В.В. Емцев