

05,10

Подавление сверхпроводящей фазы микрочастиц β -Mo₂C:Co в углеродной оболочке ферромагнитными микрочастицами Fe

© М.В. Бахметьев^{1,2}, Е.В. Дворецкая¹, А.О. Колмаков¹, В.В. Савин²,
О.С. Дмитриев³, Р.Б. Моргунов^{1,2,3}

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

² Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Россия

³ Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

E-mail: bakhmetiev.maxim@gmail.com

Поступила в Редакцию 22 мая 2026 г.

В окончательной редакции 24 июня 2026 г.

Принята к публикации 30 июня 2026 г.

Исследованы структура, химический и фазовый состав, а также намагниченность микрочастиц Mo₂C, который является сверхпроводником второго рода, полученным методом пиролиза. Методами рентгено-флюоресцентного анализа, энерго-дисперсионного анализа и электронной микроскопии установлено, что микрочастицы β -Mo₂C содержат примесь Co, имеют оболочку углерода и окружены микрочастицами FeCo. Методом магнитной сепарации показано, что намагниченность образца складывается из диамагнитного вклада сверхпроводника β -Mo₂C:Co, ферромагнетизма частиц β -Mo₂C:Co и ферромагнитного вклада примеси FeCo. Магнитная сепарация позволяет эффективно удалить FeCo-фазу из композита, что уменьшает ферромагнитный вклад в суммарную намагниченность и делает более заметным диамагнитный вклад сверхпроводящей фазы β -Mo₂C:Co. Для количественного анализа роли ферромагнитной фазы в систему, очищенную от FeCo, введены контролируемые добавки микрочастиц Fe (0–5 at.%). С увеличением концентрации Fe амплитуда ферромагнитной фазы монотонно возрастает, а амплитуда диамагнитного сигнала убывает по абсолютной величине, указывая на уменьшение количества вещества, вовлеченного в сверхпроводимость.

Ключевые слова: карбид молибдена, наночастицы, сверхпроводимость второго рода, магнитная сепарация, ферромагнитные примеси, магнитный гистерезис.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63676.9910

1. Введение

В сверхпроводники II рода магнитное поле проникает в виде вихрей, взаимодействие которых с дефектами и примесями определяет критические токи и магнитный момент системы [1,2]. Одним из эффективных способов управления этими свойствами является легирование сверхпроводников переходными металлами. Это приводит к управляемому взаимному влиянию сверхпроводимости и ферромагнетизма [3–5]. Имеется значительное количество материалов, в которых сверхпроводимость сосуществует с ферромагнетизмом или находится с ним в конкуренции [3–8]. Несмотря на то, что эти состояния считаются несовместимыми, в ряде систем, таких как ферромагнитные сверхпроводники (UGe₂, URhGe, UCoGe), гибридные структуры сверхпроводник-ферромагнетик (например, Nb|Fe, Nb|Co), материалы с магнитными примесями, реализуется их совместное существование за счет эффекта близости и пространственного разделения фаз [3–5]. Кроме автоизоляции этих фаз в одной и той же кристаллической решетке, имеются сверхпроводники, где

наблюдается взаимодействие сверхпроводящей и ферромагнитной подсистем. Это приводит к возникновению новых состояний, включая спин-поляризованные сверхтоки, эффекты спиновых вентиля и немонотонное изменение критических параметров [6–8]. В гибридных системах магнитные включения существенно модифицируют вихревую структуру сверхпроводника, управляют пиннингом вихрей Абрикосова, что приводит к необычным магнитным эффектам.

Орторомбическая фаза карбида молибдена β -Mo₂C представляет собой перспективный материал, обладающий топологически защищенными сверхпроводящими состояниями на поверхности [9–11]. Введение ультрамалых добавок хрома ~ 2 at.% в кристаллическую решетку β -Mo₂C приводит к возникновению волн зарядовой плотности и подавлению сверхпроводимости [12]. Даже небольшие добавки, возникающие в процессе синтеза Mo₂C, могут радикально изменять свойства этого материала. Ионы Cr³⁺ в кристаллических решетках имеют положительное значение константы спин-орбитального взаимодействия в диапазоне $\lambda = 150–180$ cm^{−1}. В настоящей работе мы использо-

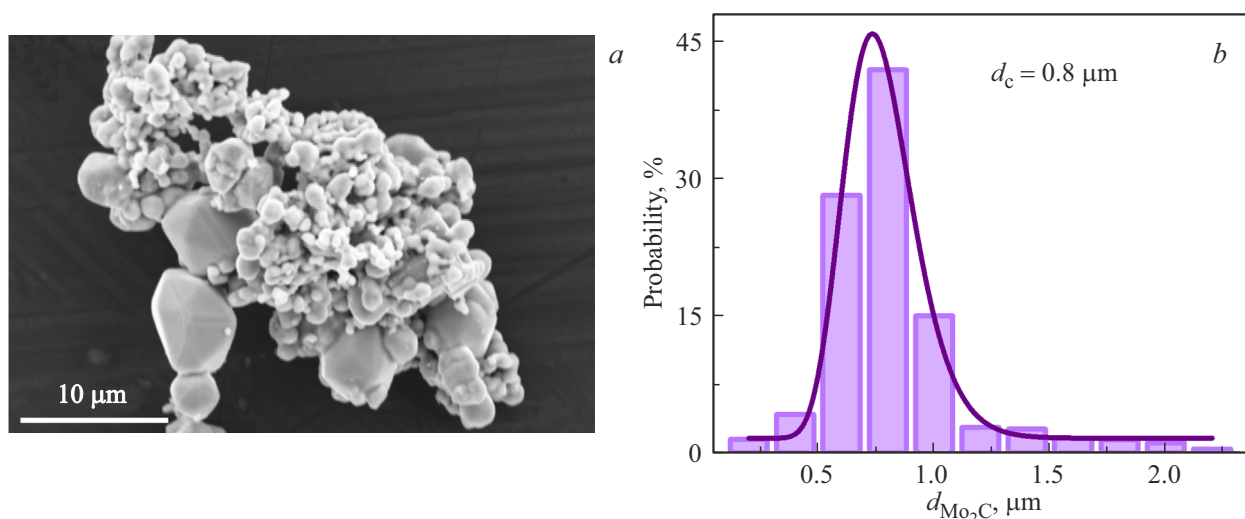


Рис. 1. *a)* SEM-изображение частиц $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ в композите. *b)* Гистограмма распределения диаметров d частиц порошка $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$. Сплошная линия — аппроксимация логнормальной функцией, средний диаметр частиц $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ $d_c = 0.8 \mu\text{m}$.

вали примесь Co^{2+} с отрицательным спин-орбитальным взаимодействием $\lambda = -160\text{--}190 \text{ cm}^{-1}$, которое способно создавать в магнитоупорядоченной фазе анизотропию „легкая плоскость“, вихревые спиновые структуры и другие нестандартные ситуации. Кроме внутренней примеси Co , в наших образцах присутствовала „внешняя“ примесь в виде частиц сплава FeCo , расположенных между частицами $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$, а также углеродные структуры.

Цель настоящей работы заключалась в установлении взаимосвязи между составом, структурой и магнитными свойствами карбида молибдена Mo_2C , полученного методом пиролиза и легированного кобальтом, а также в поиске и анализе влияния „внутренней“ примеси и ферромагнитных частиц FeCo и Fe на намагниченность композитной системы и в разделении вкладов сверхпроводящей и ферромагнитной фаз.

2. Методика и образцы

Исследовались коммерческие частицы карбида молибдена (Rusgraphene), выращенные методом пиролиза при температуре 1000°C , со средним диаметром $d = 0.8 \mu\text{m}$ (рис. 1, *a*). Гистограмма распределения диаметров d частиц на рис. 1, *b* получена на основе данных сканирующей электронной микроскопии (scanning electron microscopy, SEM) (рис. 1, *a*). Пиролитические превращения сшитых сетчатых матриц, сформированных на основе гибридных карбониленилсилоксановых олигомеров, приводят к образованию керамических композитов, содержащих микрочастицы Mo_2C . Как будет показано далее, эти частицы содержат примесь Co в кристаллической решетке и будут поэтому далее обозначаться как $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$.

Рентгено-флуоресцентный анализ (X-ray fluorescence, XRF) частиц $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ проводился с помощью спектрометра Spectroscan MAX-GV. Принцип действия спектрометра основан на облучении образца излучением рентгеновской трубки, измерении интенсивности вторичного флуоресцентного излучения от образца на длинах волн, переизлучаемых различными элементами, и последующем расчете массовой доли этих элементов по предварительно построенной калибровочной характеристике. Вторичное излучение разлагается в спектр с помощью кристалла-анализатора. Наличие нескольких кристаллов-анализаторов исключает наложение близких спектральных линий разных химических элементов и необходимость их математического разделения, а также позволяет правильно учитывать фон.

SEM-изображения образцов получены с помощью растрового микроскопа Coхem EM-30N и сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA. Энерго-дисперсионный анализ (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) и элементное картирование получены с помощью микроскопа TESCAN MIRA с программным обеспечением TESCAN Essence, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Essence EDS, детекторами вторичных электронов (secondary electrons, SE) и обратно отраженных электронов (back scattered electrons, BSE). Детектор SE Эверхарта–Торнли позволяет получить изображение топографического контраста образца. Опция BSE — детектор Эверхарта–Торнли, модифицированный кристаллом алюмо-итриевого граната — позволяет визуализировать композиционный контраст образца. Светлые участки на изображении соответствуют более тяжелым элементам, поскольку способность материала отражать электроны напрямую зависит от атомного номера. Однако, если поверхность образца обладает заметными неровностями, кроме хи-

Таблица 1. Локальное процентное содержание химических элементов в таблетке, полученное методом EDX (соответствующие областям проведения анализа на рис. 2, *a*)

Компонент	C	O	Fe	Mo	Co
Концентрация, at. %					
Area 1	28.59 ± 1.09	17.45 ± 0.82	0.39 ± 0.03	53.37 ± 1.97	0.20 ± 0.03
Area 2	27.52 ± 1.08	17.09 ± 0.86	0.00	55.22 ± 1.98	0.17 ± 0.04
Area 3	29.50 ± 1.01	17.61 ± 0.91	0.00	52.66 ± 1.95	0.23 ± 0.03

мического контраста появляется также топографический контраст, исключаемый вычитанием контраста SE из контраста BSE.

В качестве ферромагнитной добавки использовали коммерческие частицы железа Fe (Rusgraphene). Перед введением в порошок карбида молибдена частицы использовали в исходном состоянии, без дополнительной химической обработки. Метод получения частиц Fe поставщиком в открытых источниках не указан.

Измерение магнитных моментов образцов проведены на SQUID-магнетометре MPMS 5XL Quantum Design в постоянном магнитном поле 0–1 Т при температурах 2–300 К.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Структурный и химический анализ

Для EDX-анализа частиц порошка была изготовлена таблетка диаметром 10 мм и высотой 3 мм с помощью гидравлического пресса под давлением 125 МПа. На рис. 2, *a* представлены SEM-изображения и соответствующие EDX-спектры коммерческого композита $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ (рис. 2, *b–d*). Анализ EDX-спектров показывает, что основными элементами во всех исследованных областях являются Mo и C. Наличие кислорода, вероятно, связано с образованием тонкого оксидного слоя (MoO_x) на поверхности частиц вследствие контакта образца с воздухом после синтеза, а также с присутствием остаточных следов кислорода в измерительной камере анализатора. Примеси Fe и Co присутствуют в небольшом количестве и распределены неоднородно. Железо обнаруживается только на больших масштабах при малом увеличении, позволяющем охватывать как частицы $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$, так и пространство между ними (Area 1, рис. 2, *b*). При большом увеличении на малых участках, соответствующих только частицам $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ (Area 2 и 3 на рис. 2, *c* и *d*), железо отсутствует. Кобальт присутствует при любом выбранном масштабе увеличения, т.е. обнаруживается как в межчастичных пространствах, так и при картировании отдельных частиц $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$. Такое распределение свидетельствует о том, что частицы Mo_2C легированы кобальтом, железо же не входит в их состав; а в

межчастичных пространствах имеется как железо, так и кобальт в виде дискретных металлических включений, образовавшихся в процессе синтеза композита.

Количественный локальный элементный анализ, выполненный методом EDX, представлен в таблице 1.

Во всех исследованных областях доминирует молибден с содержанием 52.66–55.22 at.%, что подтверждает формирование карбидной фазы $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Концентрация кислорода изменяется в узком диапазоне 17.09–17.61 at.%, что указывает на наличие поверхностно окисленных областей частиц. Содержание углерода составляет 27.52–29.50 at.% и соответствует как углероду, входящему в состав карбидной фазы $\beta\text{-Mo}_2\text{C}:\text{Co}$, так и углеродным структурам в межчастичном пространстве, сформировавшимся в процессе пиролиза. Концентрация Co остается низкой и практически одинаковой во всех областях (0.17–0.23 at.%), что свидетельствует о его относительно равномерном распределении в системе. В то же время, Fe обнаруживается только в Area 1 (0.39 at.%), тогда как в Area 2 и 3 и им подобных областях, относящихся к зернам карбида молибдена, наличия железа не обнаружено. Это указывает на локализованный характер распределения железосодержащей фазы, преимущественно связанной с межзеренными областями порошка. Таким образом, в результате пиролиза формируется композитная система, состоящая из частиц $\beta\text{-Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ с равномерно распределенным кобальтом и локальных ферромагнитных включений FeCo, расположенных в межчастичном пространстве.

Метод EDX обеспечивает локальный анализ элементного состава, включая легкие элементы C и O. Ввиду присутствия кислорода и углерода в измерительной камере и неконтролируемой их доле в образце и в камере, точность количественного определения металлических компонентов этим методом при их низких концентрациях ограничена. Более надежное определение содержания металлических элементов Mo, Fe и Co проводилось методом XRF. При этом метод XRF не регистрирует углерод и кислород, поскольку их характеристическое рентгеновское излучение располагается в низкоэнергетической области спектра и интенсивно поглощается как в исследуемом образце, так и в атмосфере прибора. Поэтому XRF-анализ в настоящей работе был проведен для сопоставления с локальными данными EDX.

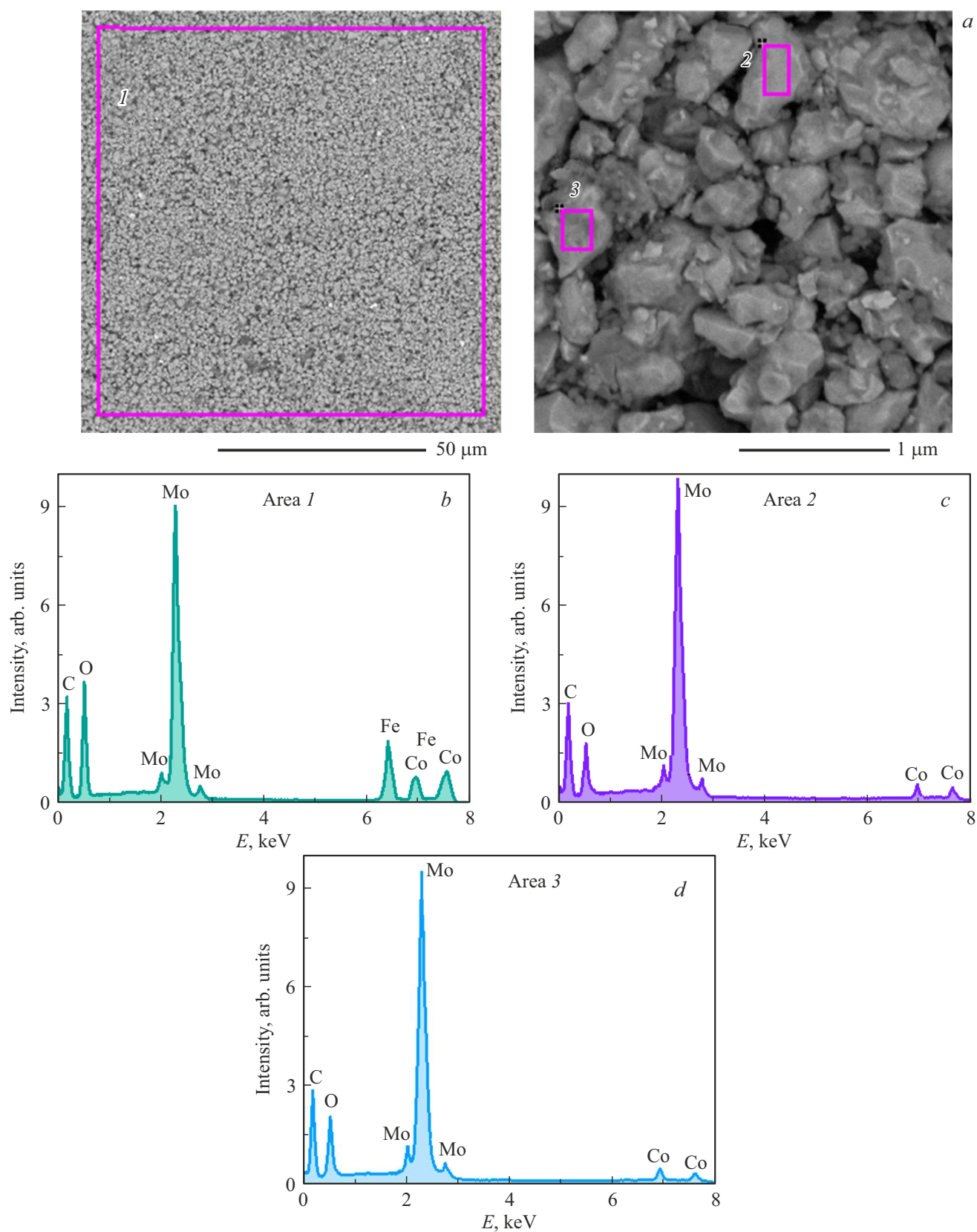


Рис. 2. а) SEM-изображения поверхности таблетки из порошка $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ с указанием областей проведения химического анализа и соответствующие им спектры EDX (b–d).

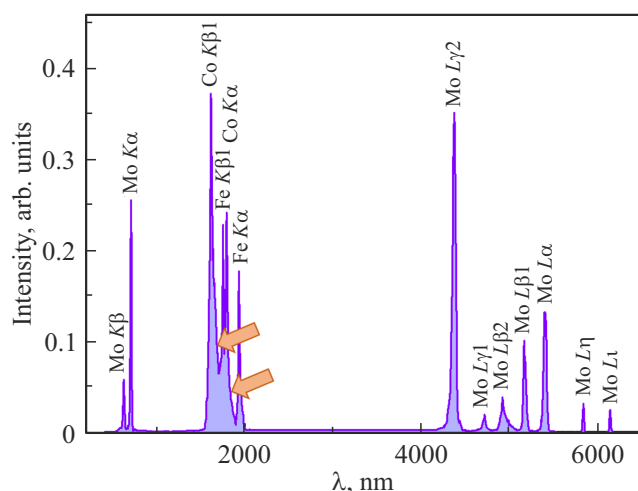


Рис. 3. Интегральный XRF-спектр порошка β -Mo₂C:Co, полученного методом пиролиза. На спектре идентифицированы характеристические линии Mo, Co и Fe. Стрелки показывают расщепление линий Co.

Таблица 2. Атомные доли металлических элементов в порошке β -Mo₂C:Co, полученное методом XRF

Концентрация, at.%		
Fe	Co	Mo
0.45 ± 0.01	0.23 ± 0.01	99.32 ± 0.02

На рис. 3 представлен интегральный XRF-спектр порошка β -Mo₂C:Co, записанный с использованием кристаллов-анализаторов LiF(200) для длин волн 500–3500 nm, C(002) для длин волн 1500–6000 nm, полиэтилентерефталата (PET) для длин волн 5000–7200 nm. Интегральный XRF-спектр порошка β -Mo₂C:Co (рис. 3) характеризуется доминированием интенсивных характеристических линий молибдена Mo K α , Mo K β , Mo L α , Mo L β , Mo L γ , Mo L η и Mo L ι , что подтверждает формирование молибден-содержащей карбидной матрицы β -Mo₂C. Наиболее интенсивные линии Mo наблюдаются в областях ~ 710 nm (Mo K α) и ~ 632 nm (Mo K β), а также в диапазоне 4400–6000 nm, соответствующем сериям Mo L-линий. Наряду с этим в спектре обнаруживаются линии Co K α /K β (~ 1790 и ~ 1620 nm) и Fe K α /K β (~ 1940 и ~ 1760 nm), свидетельствующие о присутствии примесей Fe и Co, сформировавшихся в процессе пиролиза. При этом правое плечо у обеих линий Co уширено, что свидетельствует о расщеплении линий Co и наличии двух типов разных окружений атомов Co.

Процентная атомная концентрация металлических элементов в композите карбида молибдена, определенная методом XRF, приведена в таблице 2.

Основным элементом является молибден (99.32 at.%); железо и кобальт присутствуют в низкой суммарной концентрации ~ 0.7 at.%. Количественный XRF-анализ показывает, что содержание Fe выше содержания Co. Данные XRF были использованы для правильного вычитания вкладов углерода и кислорода в спектрах EDX и расчета долей этих элементов в образце.

4. Магнитные свойства

Петля гистерезиса исходного порошка β -Mo₂C:Co (рис. 4, а) характеризуется значительной намагниченностью при 4 kOe ($M \approx 0.27$ emu/g) и коэрцитивной силой ~ 0.37 kOe, что может говорить как о наличии ферромагнитного вклада, так и о гистерезисе, связанном с пиннингом абрикосовских вихрей в сверхпроводнике. Положительный знак остаточной намагниченности, которая составляет $M_r \approx +0.054$ emu/g в нулевом магнитном поле, говорит о доминировании ферромагнитного остаточного момента над вкладом замороженного потока поля в сверхпроводнике, который должен быть отрицательным.

Известная из литературы характерная форма петли гистерезиса [13] указывает на сосуществование ферромагнитного вклада и собственного магнитного отклика сверхпроводящей фазы Mo₂C. При этом отсутствие полного насыщения свидетельствует о наличии парамагнитного вклада от углеродных частиц в композите.

Для удаления ферромагнитных примесей FeCo использовался метод магнитной сепарации [14]. Изображение разделенных ферромагнитной и сверхпроводящей фракций представлено на рис. 4, б.

На интегральном XRF-спектре порошка β -Mo₂C:Co после магнитной сепарации (рис. 5, а) присутствуют характеристические линии молибдена K α , K β , L α , L β , L γ , L η и L ι , подтверждающие сохранение карбидной фазы β -Mo₂C после удаления ферромагнитной фракции. Одновременно в спектре сохраняются линии Co K α и Co K β , тогда как линии Fe полностью исчезают. Обе линии кобальта достаточно узкие, однако правые плечи этих линий уширены, что обусловлено вкладом еще каких-то атомов. По данным EDX, других химических элементов и переходных металлов не содержится, поэтому правое плечо линии Co можно интерпретировать как расщепление этой линии, которое возникает потому, что часть Co содержится в частицах β -Mo₂C (Co 0.2 %), а другая часть — в порошке FeCo, частицы которого находятся между β -Mo₂C (Co 0.2 %). Узкая основная линия соответствует Co в кристаллической решетке β -Mo₂C, а правое плечо этой линии соответствует Co в сплаве FeCo. Полученные результаты подтверждают селективное удаление железа при частичном сохранении кобальта.

Интегральный XRF-спектр ферромагнитной фракции, удаленной методом магнитной сепарации (рис. 5, б), характеризуется интенсивными линиями Fe K α /K β и

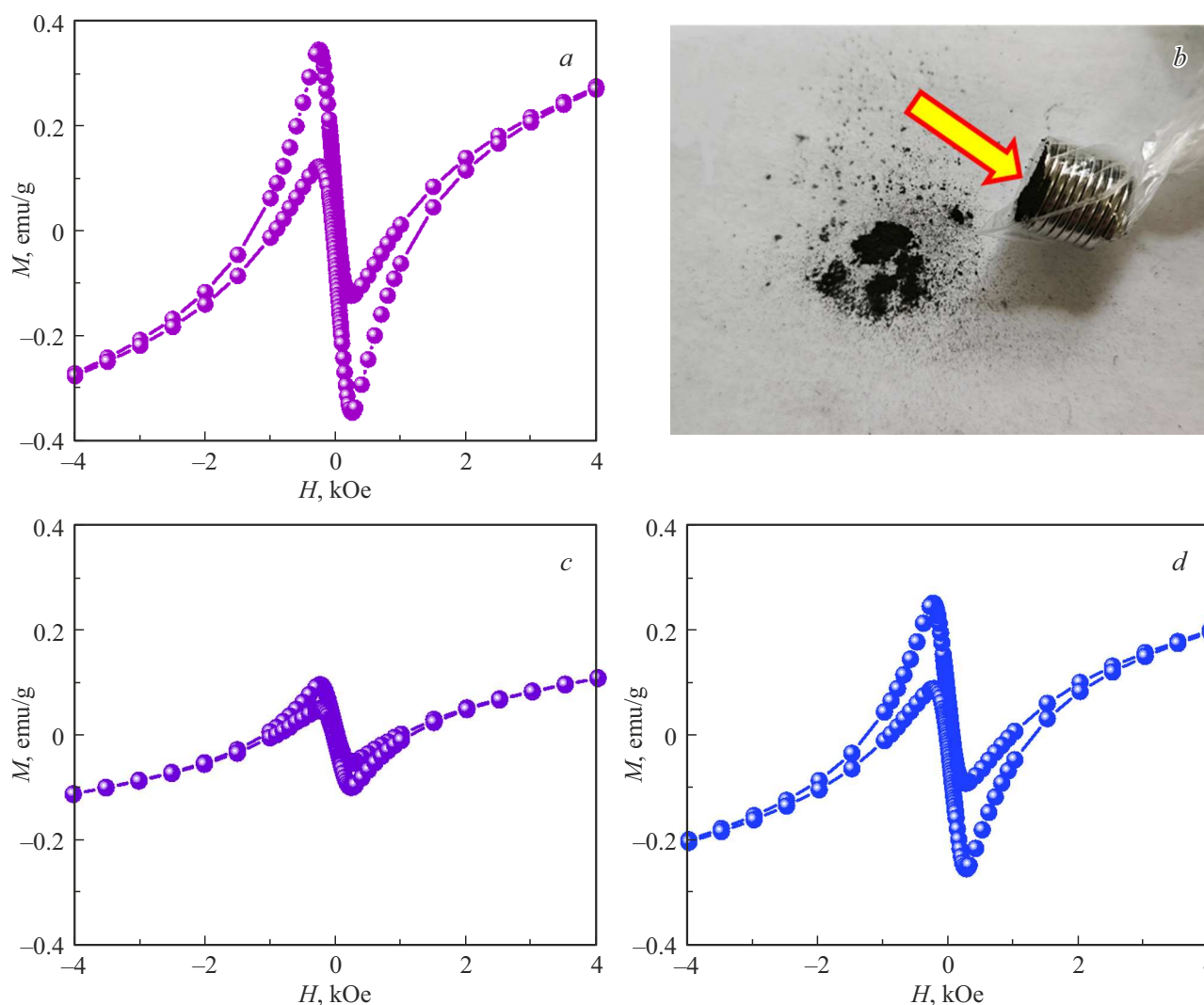


Рис. 4. *a)* Петля гистерезиса намагниченности для исходных частиц $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ с фракцией FeCo . *b)* Ферромагнитная фракция FeCo и сверхпроводящая фракция $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$, разделенные магнитом NdFeB . Частицы FeCo , притягиваемые магнитом, показаны стрелкой. *c)* Магнитный гистерезис частиц $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ после удаления фракции FeCo . *d)* Магнитный гистерезис частиц $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ с добавлением 0.2 at.% Fe . Петли гистерезиса получены при $T = 2 \text{ K}$.

значительно более слабыми относительно линий железа линиями $\text{Co K}\alpha/\text{K}\beta$. При этом характеристические линии молибдена полностью отсутствуют, указывая на то, что выделенная магнитная фракция представляет собой отдельную ферромагнитную фазу FeCo , пространственно отделенную от карбидной матрицы β - Mo_2C . Доминирование линии $\text{Fe K}\alpha$ указывает на то, что железо является основным компонентом выделенной фазы, тогда как кобальт присутствует в меньшем количестве. Узкая форма линий и отсутствие энергетического смещения и расщепления линий свидетельствуют о том, что внешняя ферромагнитная примесь формируется в межчастичном пространстве и не является частью кристаллической структуры β - $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$.

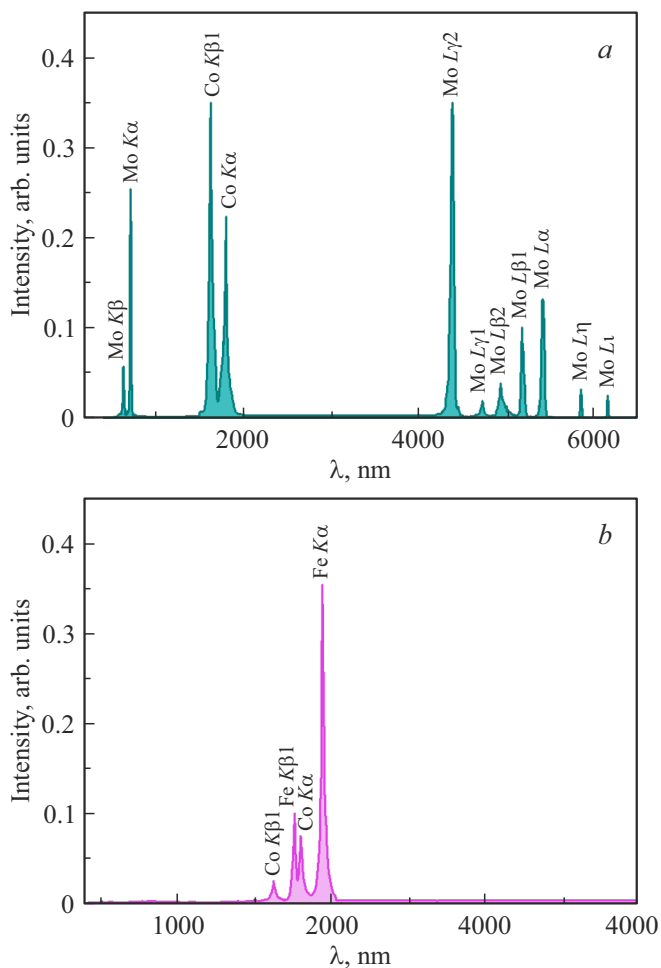
Количественный XRF-анализ (таблица 3) подтверждает эффективное разделение исходного порошка на карбидную и ферромагнитную составляющие.

После удаления магнитной фракции очищенный образец содержит $99.80 \pm 0.01 \text{ at.}\% \text{ Mo}$ и $0.20 \pm 0.01 \text{ at.}\% \text{ Co}$ при полном отсутствии Fe . При этом выделенная ферромагнитная фракция состоит практически исключительно из Fe и Co , содержание которых составляет 95.15 ± 0.01 и $4.85 \pm 0.01 \text{ at.}\%$ соответственно, а Mo не обнаруживается. Эти результаты указывают на то, что железо в исходном порошке локализовано в отдельной металлической фазе FeCo , тогда как кобальт частично остается связанным с карбидной матрицей Mo_2C . Совокупность данных XRF, EDX и магнитных измерений подтверждает формирование в процессе пиролиза гетерогенной системы, состоящей из сверхпроводящей матрицы Mo_2C , легированной Co , и дисперсной ферромагнитной фазы FeCo .

Петля гистерезиса образца $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ после удаления ферромагнитных примесей FeCo (рис. 4, *c*) харак-

Таблица 3. Интегральное содержание химических элементов в образцах $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ и выделенной ферромагнитной фракции, определенное методом XRF

Образец	Концентрация, at.%		
	Fe	Co	Mo
$\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ после магнитной сепарации	0.00	0.20 ± 0.01	99.80 ± 0.01
Выделенная ферромагнитная фракция FeCo	95.15 ± 0.01	4.85 ± 0.01	0.00

**Рис. 5.** Интегральные XRF-спектры, записанные с использованием кристаллов-анализаторов LiF(200) для длин волн 500–3500 nm, C(002) для длин волн 1500–6000 nm, PET для длин волн 5000–7200 nm: *a*) в $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$, оставшемся после магнитной сепарации; *b*) в ферромагнитных примесях FeCo, удаленных из порошка $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ магнитом.

теризуется уменьшением намагниченности при 4 kOe до $M \approx 0.11 \text{ emu/g}$ и остаточной намагниченности до $M_r \approx 0.01 \text{ emu/g}$. Резкое уменьшение M_r , более чем в 5 раз по сравнению с исходным образцом, указывает на эффективное удаление ферромагнитной фазы. При этом сохраняющееся, но уменьшенное значение коэрцитивной силы $H_c \approx 0.23 \text{ kOe}$ свидетельствует о присутствии

слабого магнитного вклада, вероятно, связанного с остаточным кобальтом. Форма петли в области малых полей становится более плавной и сглаженной, что указывает на доминирование собственного отклика Mo_2C . При температуре 2 K такой отклик может быть обусловлен сверхпроводящими свойствами материала.

При повторном добавлении в порошок $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ (0.2 at.%) выделенной ферромагнитной фракции FeCo, которая ранее была удалена методом магнитной сепарации, петля гистерезиса (рис. 4, *d*) демонстрирует изменение магнитных характеристик по сравнению с образцом без магнитных примесей (рис. 4, *c*). Намагниченность при 4 kOe достигает 0.2 emu/g , остаточная намагниченность возрастает до $M_r \approx 0.04 \text{ emu/g}$, а коэрцитивная сила составляет $H_c \approx 0.37 \text{ kOe}$. По сравнению с образцом после магнитной сепарации наблюдается рост M_r почти в 4 раза, что указывает на восстановление ферромагнитного вклада даже при малом содержании примесей. При этом значения M (при 4 kOe) и M_r остаются ниже, чем для исходного образца, что соответствует меньшей концентрации FeCo. Форма петли сохраняет особенности, характерные для сосуществования ферромагнитного отклика и сверхпроводящего вклада Mo_2C .

Для целенаправленного варьирования ферромагнитного вклада и его количественного сопоставления с эффектами, обусловленными примесями FeCo, в качестве контролируемой ферромагнитной добавки в порошок $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ после магнитной сепарации использовались частицы Fe. SEM-изображение частиц железа (рис. 6, *a*) демонстрирует сферическую морфологию и полидисперсность с наличием агломератов различного размера. Гистограмма распределения диаметров частиц Fe (рис. 6, *b*) описывается логнормальной функцией со средним диаметром $d_c = 0.97 \mu\text{m}$. Полученный размерный диапазон соответствует микронному масштабу, при котором частицы железа находятся в многодоменном состоянии, что определяет ширину их магнитного гистерезиса. Таким образом, введение этих частиц в порошок $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ позволяет целенаправленно варьировать ферромагнитный вклад в петлю гистерезиса и использовать их в качестве модельной системы для анализа влияния металлических примесей на магнитные свойства и сверхпроводимость карбида молибдена.

Для установления роли внешних ферромагнитных примесей были приготовлены смеси из микрочастиц

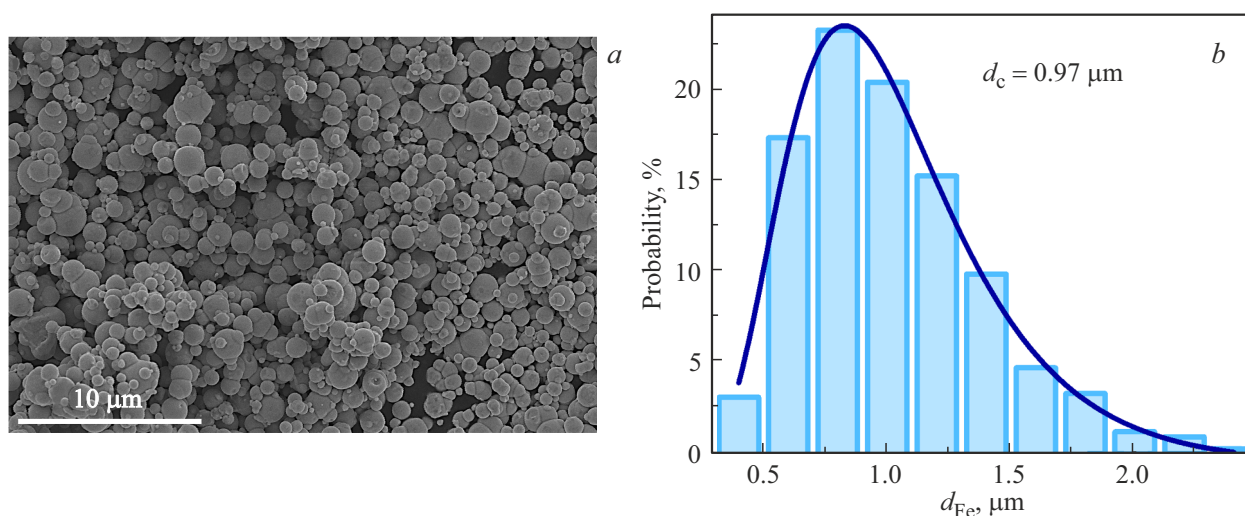


Рис. 6. *a)* SEM-изображение частиц Fe. *b)* Гистограмма распределения диаметров d_{Fe} частиц Fe. Сплошная линия — аппроксимация логнормальной функции, средний диаметр частиц Fe со средним диаметром $d_c = 0.97 \mu\text{m}$.

Fe разной атомной концентрации (0–5 at.%) и порошка $\text{Mo}_2\text{C:Co}$, заранее очищенного от магнитных примесей FeCo, сформировавшихся в процессе пиролиза. Петли магнитного гистерезиса (рис. 7, *a–f*) и соответствующие зависимости магнитных параметров от концентрации железа (рис. 8, *a–c*) демонстрируют последовательную эволюцию магнитного состояния системы $\text{Mo}_2\text{C:Co-Fe}$ при температуре 2 К. Для исходного образца без добавления железа характерен слабый гистерезис с низкими значениями намагниченности и коэрцитивной силы, что отражает преимущественно собственный отклик Mo_2C , легированного кобальтом, при наличии небольшого числа магнитных центров. Введение малых количеств железа (0.7–1.4 at.%) приводит к резкому росту намагниченности $M_{3\text{кОе}}$ в поле 3 кОе, когда намагниченность соответствует ферромагнетику (рис. 8, *a*), и увеличению остаточной намагниченности M_r в нулевом внешнем поле, когда намагниченность отражает и сверхпроводник, и ферромагнетик (рис. 8, *b*), что связано с появлением дополнительного ферромагнитного вклада от частиц Fe. В области малых концентраций частицы Fe преимущественно пространственно разделены, поэтому их магнитные моменты перемагничиваются независимо, а вклад межчастичных дипольных взаимодействий остается ограниченным. Увеличение концентрации Fe до ~ 1.4 at.% сопровождается ростом числа ферромагнитных частиц и усилением магнитоэлектронного взаимодействия между ними, что приводит к увеличению остаточной намагниченности системы.

Немонотонное поведение M_r при увеличении концентрации Fe может быть связано с переходом от режима изолированных или слабо взаимодействующих частиц к режиму коллективного магнитного отклика гранулированной системы. При повышении содержания Fe уменьшаются средние расстояния между частицами, усиливаются дипольные взаимодействия и форми-

руются магнитно-связанные кластеры. В такой системе остаточная намагниченность определяется не только суммарным количеством ферромагнитной фазы, но и конфигурацией дипольных полей, размагничивающими эффектами и степенью магнитной связанности частиц.

При этом коэрцитивная сила в данной области минимальна (рис. 8, *c*), что указывает на магнитомягкий характер сформированной фазы. При дальнейшем увеличении концентрации железа (~ 2.1 at.%) наблюдается изменение формы петель гистерезиса (рис. 7, *d*), сопровождающееся снижением остаточной намагниченности и ростом коэрцитивной силы. Такое поведение свидетельствует о переходе от режима слабо взаимодействующих частиц к состоянию, в котором начинают проявляться коллективные эффекты, связанные с их магнитным взаимодействием. В области высоких концентраций железа (3.5–5 at.%) наблюдается дальнейший рост намагниченности $M_{3\text{кОе}}$ при одновременном резком снижении M_r и H_c (рис. 8, *b* и *c*). Это указывает на переход системы к магнитомягкому состоянию, характерному для перколирующей или квазиперколирующей сети ферромагнитных частиц. В этом случае коллективное перемагничивание магнитно-связанных Fe-кластеров происходит при меньших полях, что приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Одновременно усиление размагничивающих полей и дипольной компенсации между соседними частицами может снижать остаточную намагниченность, несмотря на рост общей намагниченности при высоком внешнем поле. Наблюдаемая немонотонная зависимость M_r и уменьшение H_c при больших концентрациях Fe отражают эволюцию гранулированной ферромагнитной подсистемы от изолированных частиц к магнитомягкой связанной сети. Петли гистерезиса (рис. 7, *e* и *f*) указывают на формирование магнитомягкого состояния. В этом состоянии магнитный отклик системы определя-

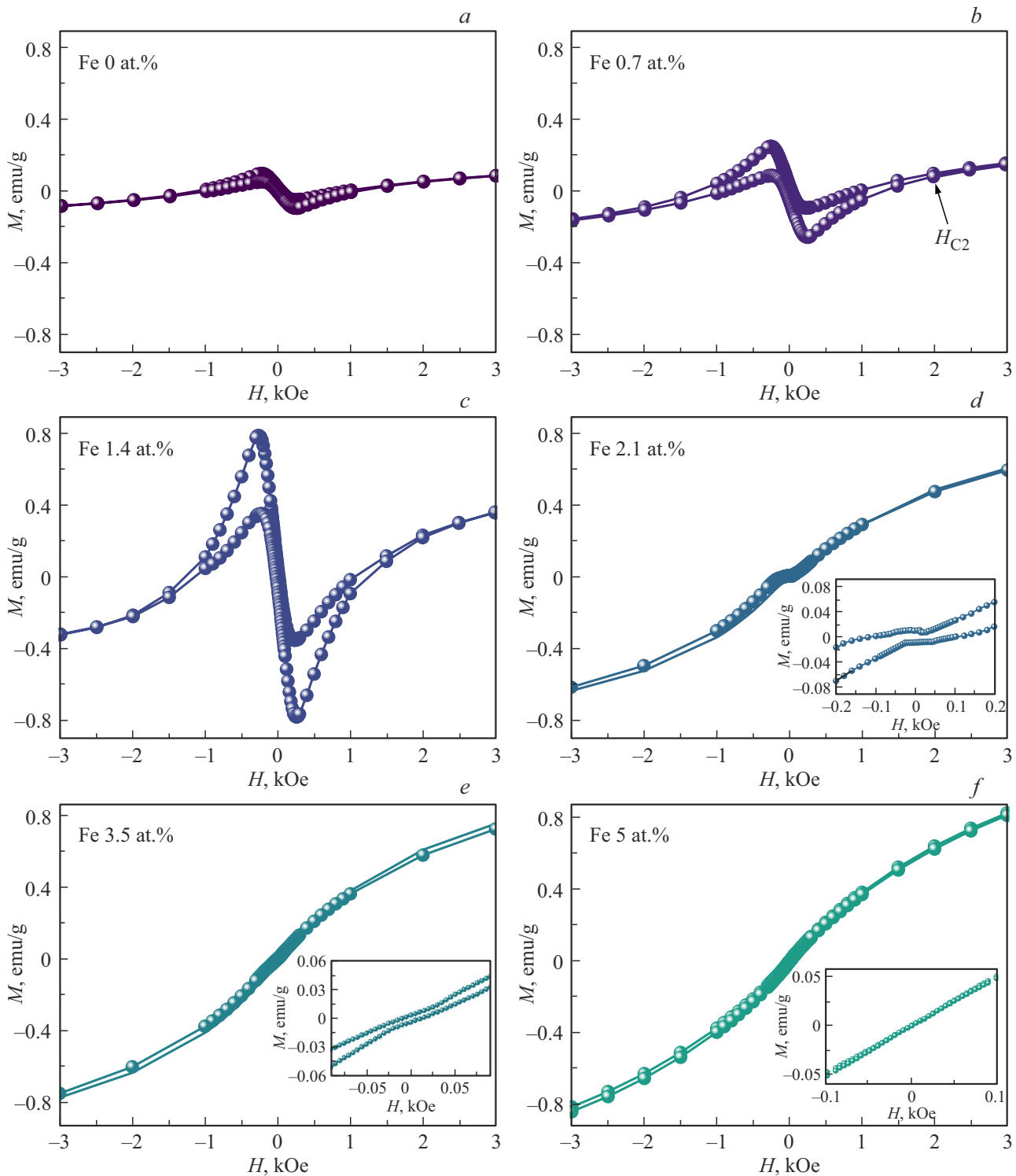


Рис. 7. Петли магнитного гистерезиса системы $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co-Fe}$ с атомной концентрацией Fe в диапазоне 0–5% при $T = 2\text{ K}$.

ется преимущественно ферромагнитной фазой Fe, тогда как вклад Mo_2C становится незначительным.

Таким образом, увеличение концентрации железа приводит к контролируемому переходу от сверхпроводящего состояния $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ к доминированию магнитомягкой ферромагнитной фазы Fe. Нелинейный характер зависи-

мости $M_{3\text{ kOe}}$, M_{r} , H_{c} указывает на наличие переходной области $\sim 1.4\text{--}2.1\text{ at.}\%\text{ Fe}$. По петлям гистерезиса для образцов с малым содержанием Fe оценочное верхнее критическое поле $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ составляет $H_{\text{c}2} \approx 2\text{ kOe}$. При концентрациях Fe выше 2.1 at.% ферромагнитный вклад становится доминирующим и вытесняет сверхпроводя-

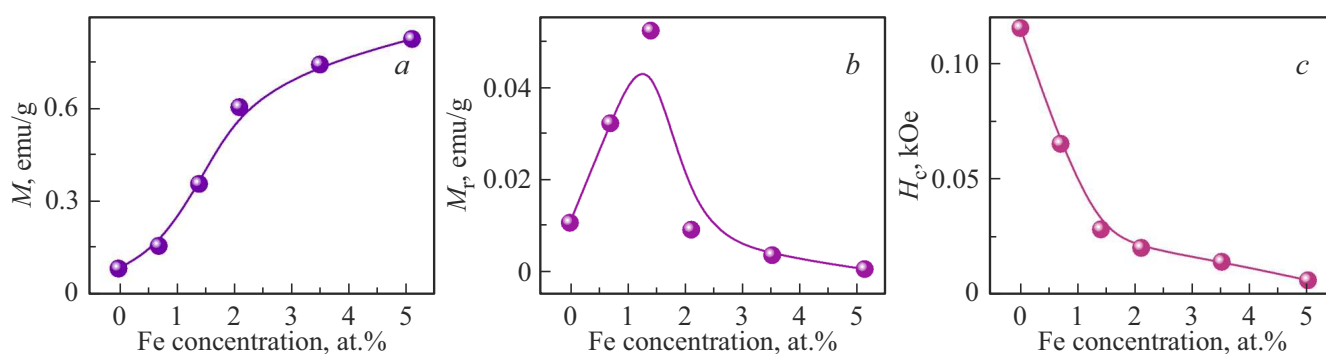


Рис. 8. Зависимости магнитных параметров системы $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}-\text{Fe}$ от концентрации железа при $T = 2$ К: а) намагниченность $M_{3\text{kOe}}$ при 3 кОе; б) остаточная намагниченность M_r в нулевом внешнем поле; в) коэрцитивная сила H_c .

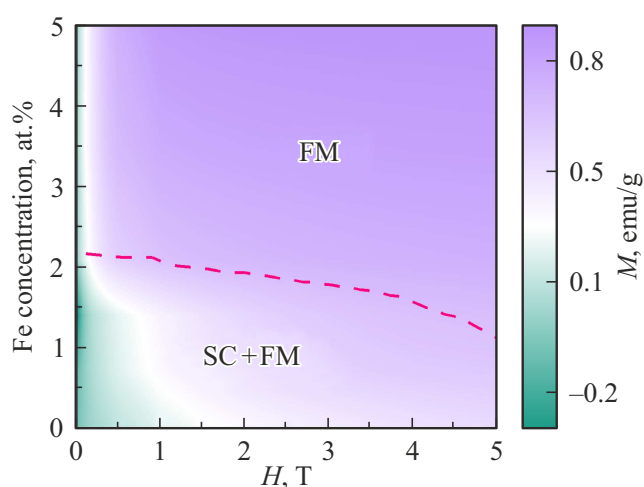


Рис. 9. Зависимость намагниченности M от концентрации Fe и внешнего поля H при $T = 2$ К в системе $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}-\text{Fe}$. Пунктирная линия показывает условный кроссовер, определенный из анализа петель гистерезиса, при котором ферромагнитный вклад в суммарную намагниченность начинает доминировать над сверхпроводящим вкладом: $M_{\text{FM}} \gg M_{\text{SC}}$.

ший диамагнитный отклик, поэтому H_{c2} не может быть надежно определено из магнитных петель.

Полученные зависимости магнитных параметров от концентрации железа (рис. 7 и 8) позволяют количественно обобщить области существования разных магнитных состояний системы. Для более полной интерпретации наблюдаемого поведения была построена карта зависимости намагниченности от концентрации Fe и внешнего поля H (рис. 9), позволяющая визуализировать области доминирования ферромагнитной и сверхпроводящей фаз. Следует подчеркнуть, что данная карта не является термодинамической фазовой диаграммой. Пунктирная линия на рис. 9 отражает условный инструментальный кроссовер, соответствующий области, где ферромагнитный вклад в суммарную намагниченность становится больше по модулю, чем сверхпроводящий вклад, т. е. $M_{\text{FM}} \gg M_{\text{SC}}$.

Зависимость намагниченности от концентрации Fe и внешнего поля H (рис. 9) демонстрирует постепенное изменение соотношения сверхпроводящего и ферромагнитного вкладов в суммарный магнитный отклик системы. При низких концентрациях Fe в петлях гистерезиса сохраняются признаки сверхпроводящего вклада наряду с ферромагнитным откликом. При увеличении содержания Fe ферромагнитная составляющая возрастает и начинает определять форму петель гистерезиса.

Значительную проблему и большой интерес представляет разделение вкладов ферромагнитной и сверхпроводящей фаз в зернах β - $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ без внешней примеси. Эта проблема не решена в нашей работе и требует дополнительных экспериментов.

На рис. 10, а представлены температурные зависимости намагниченности M с нулевой примесью Fe в интервале измерительного поля H от 0.01 до 10 кОе в режиме нулевого поля (zero field cooling, ZFC). Из температурных зависимостей $M(T)$ была определена температура начала сверхпроводящего перехода T_c , представленная на рис. 10, б.

Температура начала сверхпроводящего перехода уменьшается от $T_c = 3.9$ К в малых полях до $T_c = 2.7$ К при $H = 2$ кОе. При полях $H > 2$ кОе сверхпроводящий диамагнитный вклад исчезает. Поэтому верхнее критическое поле при $T = 2$ К можно оценить как $H_{c2} = 2$ кОе.

На рис. 11, а представлены температурные зависимости намагниченности при концентрациях Fe от 0 до 5 at.%, в измерительном поле $H = 0.05$ кОе в режиме ZFC. Из этих температурных зависимостей $M(T)$ была определена температура T_c , которая составляет ~ 4 К для исследованных образцов (рис. 11, б).

При увеличении концентрации Fe температура T_c не демонстрирует выраженного монотонного смещения. Это указывает на то, что введение Fe не приводит к заметному изменению T_c . Вместе с тем форма низкотемпературного участка $M(T)$ существенно изменяется: диамагнитный отклик становится менее резким и менее выраженным, а протяженный магнитный „хвост“, связанный с возрастающим ферромагнитным вкладом Fe, постепенно разрушает сверхпроводящее состояние в

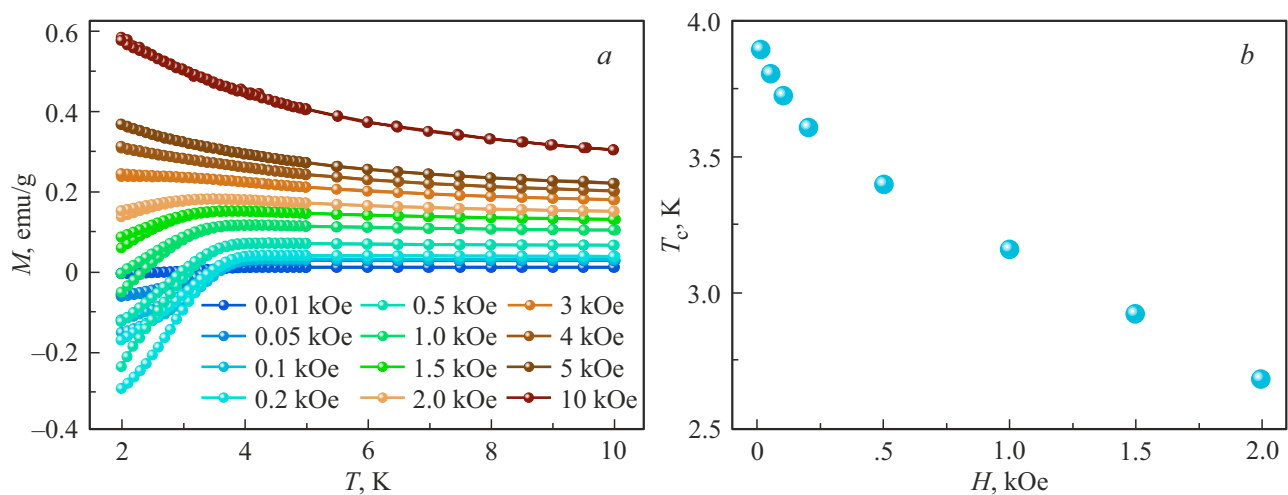


Рис. 10. а) Температурные зависимости намагниченности при нулевой концентрации Fe в измерительных полях $H = 0.01–10$ kOe в режиме ZFC. б) Зависимость T_c от измерительного поля H .

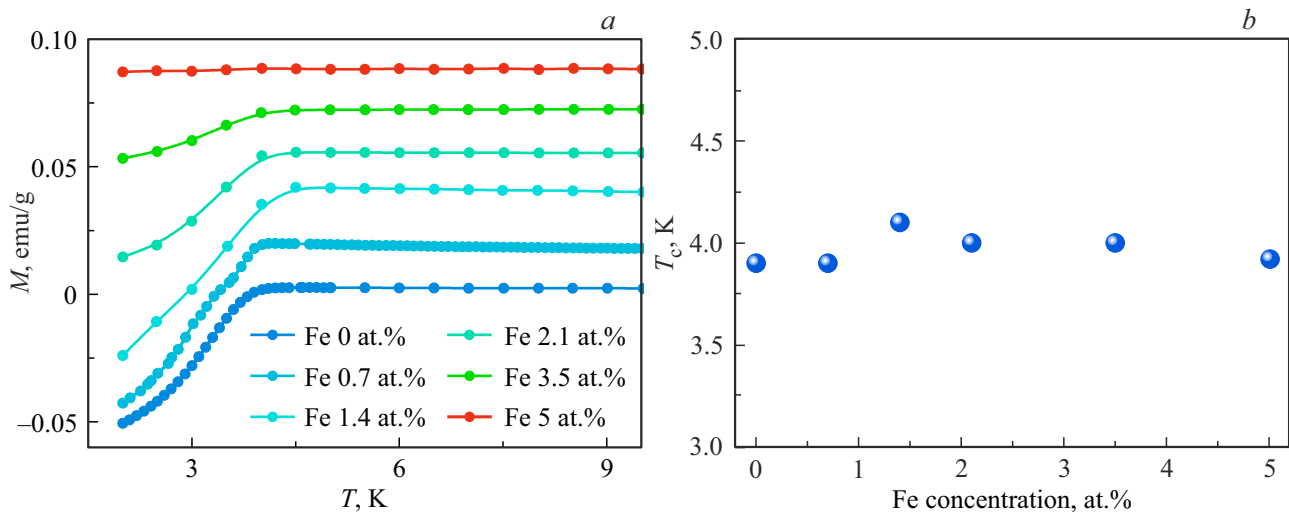


Рис. 11. а) Температурные зависимости намагниченности при концентрациях Fe от 0 до 5 at.% в измерительном поле $H = 0.05$ kOe в режиме ZFC. б) Зависимость T_c от концентрации Fe.

интегральной намагниченности. Таким образом, влияние Fe проявляется не столько в смещении T_c , сколько в деградации наблюдаемого сверхпроводящего диамагнитного вклада и изменении суммарного магнитного отклика композитной системы.

5. Заключение

Порошок Mo_2C , полученный методом пиролиза, представляет собой композитную систему, состоящую из частиц $\beta\text{-Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ с равномерно распределенным внутри частиц кобальтом, локальных ферромагнитных включений FeCo , расположенных в межчастичном пространстве, а также углеродных наночастиц. Магнитная сепарация позволяет эффективно удалить фазу FeCo , что подтверждается данными XRF, EDX и изменением фор-

мы петель гистерезиса. Петля магнитного гистерезиса при 2 K определяется суперпозицией сверхпроводящего вклада $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ и ферромагнитного вклада примеси Co внутри этих частиц. Контролируемое добавление частиц Fe приводит к частичному восстановлению магнитных параметров системы.

Установлено, что магнитные параметры системы $\text{Mo}_2\text{C}:\text{Co}$ с частицами Fe изменяются немонотонно с ростом концентрации железа. Остаточная намагниченность M_r достигает максимума при концентрации Fe ~ 1.4 at.%, тогда как коэрцитивная сила H_c имеет максимум при концентрации ~ 2.1 at.% Fe. Такое различие указывает на то, что остаточная намагниченность и коэрцитивная сила определяются разными вкладами коллективного магнитного отклика гранулированной Fe-содержащей подсистемы. При дальнейшем увеличении

содержания Fe до 3.5–5 at.% снижение M_k и H_c свидетельствует о переходе к магнитомягкому состоянию, обусловленному усилением дипольных взаимодействий и формированием магнитно связанной перколирующей сети ферромагнитных частиц. Зависимость намагниченности от концентрации Fe и внешнего поля H выявляет границу между смешанными ферромагнитными и сверхпроводящими фазами с чистой фазой ферромагнетика и демонстрирует управляемое подавление сверхпроводимости при добавлении микрочастиц Fe. Рост концентрации Fe усиливает ферромагнитный вклад, но уменьшает амплитуду диамагнитного сигнала сверхпроводящей фазы. Это указывает на уменьшение количества вещества, вовлеченного в сверхпроводимость.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 25-72-31032, <https://rscf.ru/project/25-72-31032/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W.K. Kwok, U. Welp, A. Glatz, A.E. Koshelev, K.J. Kihlstrom, G.W. Crabtree. Rep. Prog. Phys. **79**, 11, 116501 (2016).
- [2] D.F. Agterberg, J.C.S. Davis, S.D. Edkins, E. Fradkin, D.J. Van Harlingen, S.A. Kivelson, P.A. Lee, L. Radzihovsky, J.M. Tranquada, Y. Wang. Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **11**, 231 (2020).
- [3] A.I. Buzdin. Rev. Mod. Phys. **77**, 3, 935 (2005).
- [4] J. Linder, J.W.A. Robinson. Nature Phys. **11**, 4, 307 (2015).
- [5] D. Aoki, J. Flouquet. J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 6, 061011 (2014).
- [6] A.A. Golubov, S.V. Bakurskiy, T. Karabassov, A.S. Vasenko, M.Yu. Kupriyanov, A.S. Sidorenko. JETP Lett. **123**, 5, 354 (2026).
- [7] Z. Geng, A. Hijano, S. Ilić, M. Ilyn, I. Maasilta, A. Monfardini, M. Spies, E. Strambini, P. Virtanen, M. Calvo, C. González-Orellana, A.P. Helenius, S. Khorshidian, C.I.L. de Araujo, F. Levy-Bertrand, C. Rogero, F. Giazotto, F.S. Bergeret, T.T. Heikkilä. Supercond. Sci. Technol. **36**, 12, 123001 (2023).
- [8] Q. Ma, L. Ai, Y. Zhang, F. Xiu. Adv. Mater. e07866 (2025).
- [9] M.K. Kotel-Veetil, S.B. Qadri, M. Osofsky, T.M. Keller, R. Goswami, S.A. Wolf. J. Phys. Chem. C **111**, 43, 16878 (2007).
- [10] L. Wang, C. Xu, Z. Liu, L. Chen, X. Ma, H.-M. Cheng, W. Ren, N. Kang. ACS Nano **10**, 4, 4504 (2016).
- [11] D. Geng, X. Zhao, Z. Chen, W. Sun, W. Fu, J. Chen, W. Liu, W. Zhou, K.P. Loh. Adv. Mater. **29**, 35, 1700072 (2017).
- [12] М.В. Бахметьев, Е.В. Дворецкая, С.Н. Кашин, В.В. Савин, Р.Б. Моргунов. ФТТ **68**, 2, 285 (2026).
- [13] H. Inhaber. Cryogenics **13**, 5, 261 (1973).
- [14] K. Hisayoshi, C. Uyeda, K. Terada. Sci. Rep. **6**, 38431 (2016).

Редактор Е.В. Толстякова