

УДК 538.9, 538.94

## СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХПРОВОДНИКА $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ

Е. И. Мальцев, К. С. Перваков, В. А. Власенко

*Методом механохимического активирования синтезирован поликристаллический образец сверхпроводника состава  $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ , что было подтверждено рентгенофазовым анализом. Время термообработки образца уменьшено более чем в два раза по сравнению со временем термообработки при синтезе твердофазным методом. Температура сверхпроводящего перехода синтезированного образца составляет 37 К, что близко к значению критической температуры для монокристалла  $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ .*

**Ключевые слова:** сверхпроводимость, железосодержащие сверхпроводники, механохимическое активирование, семейство 122.

*Введение.* В 2008 году Камихара обнаружил переход в сверхпроводящее состояние соединения  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  при температуре 26 К [1]. С этого момента началось активное изучение нового типа высокотемпературных сверхпроводников – сверхпроводников (СП) на основе железа. Подобно купратам, СП на основе железа имеют слоистую структуру, в которой сверхпроводящие слои, состоящие из атомов железа и пниктогенов или халькогенов, чередуются со слоями-резервуарами заряда, но при этом железосодержащие СП имеют низкую по сравнению с купратами анизотропию сверхпроводящих свойств [2]. Среди этого типа сверхпроводников выделяется семейство 122, например, представитель этого семейства  $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$  имеет высокое значение критической температуры  $T_c$  равное 38 К [3], его критическое поле  $H_{c2}(0)$  оценивается величиной более 170 Тл [4], а значение плотности критического тока  $J_c$  порядка  $10^6$  А/см<sup>2</sup> в поле 9 Тл [4]. Совокупность этих свойств вместе с высокой технологичностью дает надежду на широкое применение этого соединения для производства на его основе технических сверхпроводников, например, для изготовления длинномерных токонесущих элементов

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: maltsev.e@protonmail.com.

круглого сечения [5]. Возможность создания проводников круглого сечения особенно важна при производстве электромагнитов, поэтому данный сверхпроводник является хорошим кандидатом для замены соединений NbTi и Nb<sub>3</sub>Sn, из которых на текущий момент изготавливается большинство сверхпроводящих электромагнитов.

Основными методами синтеза сверхпроводника Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> являются метод роста из расплава избытка собственных компонентов (self-flux) [6] и твердофазный синтез [7]. Оба метода занимают достаточно продолжительное время, основная часть которого приходится на термическую обработку – примерно 480 часов для метода роста из расплава и в нашем случае около 120 часов для твердофазного синтеза. С целью уменьшения времени термообработки нами было предложено использовать метод механохимического активирования. Суть данного метода в совместном измельчении компонентов и дальнейшем активировании их высокоэнергетичными ударами шаров внутри размольного стакана, вследствие чего происходит механическое сплавление компонентов [8]. Постоянное измельчение и сплавление позволяют получать материал высокой степени гомогенности. Данный метод уже успешно применялся при синтезе сверхпроводников Sr<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [9], MgB<sub>2</sub> [10, 11] и SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> [12].

*Синтез.* Все операции синтеза за исключением термической обработки и механохимического активирования были произведены в перчаточном боксе с аргоновой атмосферой и содержанием кислорода и воды менее чем 0.1 ppm. Для синтеза Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> был приготовлен прекурсор FeAs, для чего были использованы гранулы Fe (99.98%, Alfa Aesar) и металлический As (99.9999%, Ланхит), которые в стехиометрическом соотношении были запаены в кварцевой ампуле с остаточным давлением аргона 0.15 атм. После этого ампулу нагревали в муфельной печи и отжигали при температуре 1000 °С в течение 48 часов. Анализ дифрактограммы, сделанной с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex 600, показал наличие только одной фазы – FeAs. Для синтеза Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> металлический Ba (99%, Sigma Aldrich), K (99.5%, Sigma Aldrich) и полученный ранее прекурсор FeAs смешали в стехиометрическом соотношении Ba:K:FeAs = 0.6:0.4:2 и загрузили в размольный стакан. Для механохимической обработки соединения Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> была использована планетарная мельница Fritsch Pulverisette 7 Premium Line. Обработку смеси производили в течение 30 циклов, состоящих из 5 минут размола и 5 минут охлаждения.

После этого был проведен рентгенофазовый анализ материала в зависимости от времени измельчения. Для этого были получены и исследованы дифрактограммы материала, помещенного в специальный держатель, заполненный аргоном. На рис. 1(а) пока-

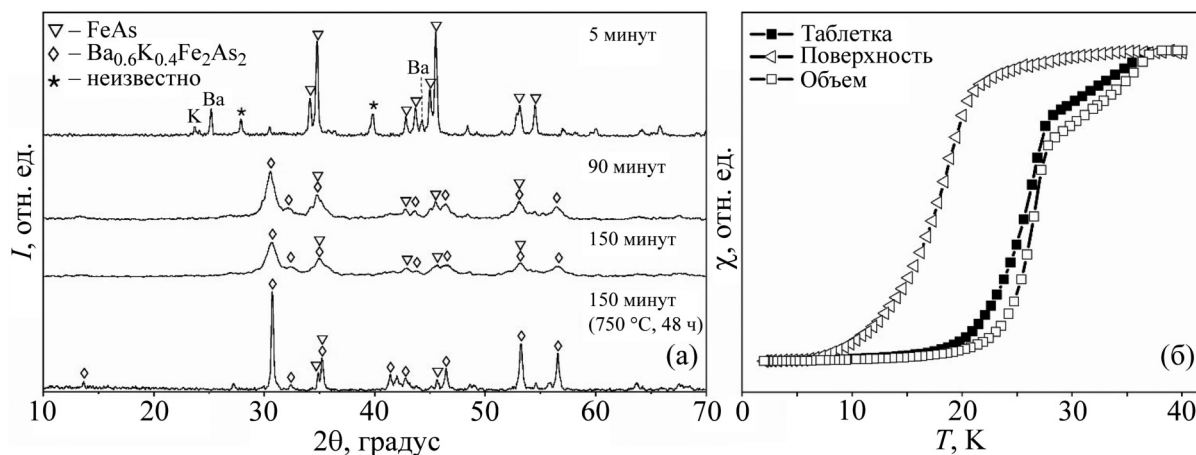


Рис. 1: (а) Дифрактограммы материала в зависимости от времени размола, (б) Зависимость магнитной восприимчивости таблетки и образцов с поверхности и из объема от температуры.

заны дифрактограммы измельченного материала после 5 и после 90 минут обработки в мельнице. Видно, что после 5 минут состав материала многофазный и не отличается от состава, загруженного в мельницу. После обработки в течение 90 минут появились пики, соответствующие фазе  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  (ICDD 04-015-8884), и уменьшилась интенсивность пиков, соответствующих фазе  $\text{FeAs}$  (ICDD 04-004-4693). После 90 минут обработки в мельнице интенсивность главного пика, соответствующего  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ , начала уменьшаться, а ширина пика – увеличиваться, что можно интерпретировать как начало процесса аморфизации материала. Кроме того, на дифрактограмме материала, обработанного в течение 150 минут, все еще видны пики, соответствующие фазе  $\text{FeAs}$ .

После синтеза из материала была спрессована таблетка диаметром 5 мм и высотой около 4 мм. Она была запаяна в кварцевую ампулу с остаточным давлением аргона 0.2 атм и затем подвергнута термообработке в муфельной печи при температуре 750 °С в течение 48 часов.

Чтобы выровнять поверхность таблетки после термообработки, перед получением дифрактограммы она была обработана с помощью наждачной бумаги для тонкой шлифовки. Анализ дифрактограммы таблетки после термообработки показал увеличение интенсивности и уменьшение ширины пиков, соответствующих фазе  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ , что указывает на увеличение степени кристалличности материала.

*Измерения сверхпроводящих свойств.* Измерения магнитной восприимчивости таблетки в зависимости от температуры были произведены с помощью установки

Physical Property Measurement System (PPMS-9). График зависимости, приведенный на рис. 1(б), показывает, что таблетка начинает переходить в сверхпроводящее состояние при температуре примерно 37 К, и большая ее часть переходит в сверхпроводящее состояние при температуре около 20 К.

По излому на кривой магнитной восприимчивости таблетки видно наличие в образце двух фаз с различной зависимостью восприимчивости от температуры, эти фазы соответствуют разному содержанию калия. Чтобы исследовать различие сверхпроводящих свойств на поверхности таблетки и в объеме, были сколоты образцы материала с боковой поверхности и из объема таблетки. Графики зависимости магнитной восприимчивости от температуры этих образцов так же представлены на рис. 1(б). Сверхпроводящий переход образца с поверхности начинается при температуре около 21 К, а кривая магнитной восприимчивости образца из объема близка к кривой магнитной восприимчивости таблетки. Из различий хода кривых магнитной восприимчивости можно заключить, что у образца с поверхности содержание калия меньше, чем у образца из объема, то есть содержание калия в образце неоднородно, и существует градиент концентрации калия, направленный от поверхности к центру. Однако объем низкотемпературной фазы на поверхности незначителен и слабо влияет на общий вклад в сверхпроводимость.

Обеднение приповерхностного слоя таблетки калием связано с испарением калия во время термообработки, так как давление его насыщенных паров при температуре 750 °С достигает 0.93 атм. Существует несколько способов уменьшения влияния термообработки на стехиометрию материала. Уменьшение времени термообработки является одним из таких способов, поскольку количество испаряющегося калия пропорционально времени термообработки. Другим способом является создание избытка калия при синтезе, так как избыток будет компенсировать испаряющийся калий, в этом случае возможна ситуация, когда в центре таблетки будет передошированная область, однако, из фазовой диаграммы  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  [13] ясно, что это не приведет к существенному изменению сверхпроводящих характеристик.

*Выводы.* Методом механохимического активирования было синтезировано соединение  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ , что было подтверждено рентгенофазовым анализом материала. Из синтезированного материала была спрессована таблетка, которая затем была подвергнута термообработке. Время термообработки составило 48 часов, что более чем вдвое меньше, чем при твердофазном синтезе. Измерения магнитной восприимчивости показали, что температура начала сверхпроводящего перехода таблетки близка к критической температуре оптимально легированного сверхпроводника. На основании из-

мерений сверхпроводящих свойств сделан вывод о том, что содержание калия внутри таблетки неоднородно, и уменьшается от центра таблетки к поверхности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-29-10036.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Y. Kamihara et al., Journal of the American Chemical Society **130**(11), 3296 (2008).
- [2] Hai-Hu Wen, Advanced Materials **20**(19), 3764 (2008).
- [3] M. Rotter et al., Physical Review Letters **101**(10), 107006 (2008).
- [4] H. Yang et al., Applied Physics Letters **93**(14), 142506 (2008).
- [5] X. Li et al., Ceramics International **44**(4), 4457 (2018).
- [6] H. Luo et al., Superconductor Science and Technology **21**(12), 125014 (2008).
- [7] H Chen et al., Europhysics Letters **85**(1), 17006 (2009).
- [8] Е. Г. Аввакумов, *Механические методы активации химических процессов* (Новосибирск, Наука, 1979).
- [9] Lei Wang et al., Physica C: Superconductivity **471**(23-24), 1689 (2011).
- [10] E. Yanmaz et al., Journal of Alloys and Compounds **480**(2), 203 (2009).
- [11] A. Kario et al., IEEE Transactions on Applied Superconductivity **20**(3), 1521 (2010).
- [12] Ai-Hua Fang et al., Journal of the American Chemical Society **132**(10), 3260 (2010).
- [13] M. Rotter et al., Angewandte Chemie International Edition **47**(41), 7949 (2008).

Поступила в редакцию 2 марта 2019 г.

После доработки 2 марта 2019 г.

Принята к публикации 12 июля 2019 г.