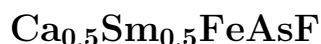


УДК 538.9; 538.94

НОВЫЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЙ СВЕРХПРОВОДНИК

К. С. Перваков¹, Л. Ф. Куликова², А. Ю. Цветков¹, В. А. Власенко¹

Путем синтеза в атмосфере аргона при давлении 50 кБар получены поликристаллические образцы нового железосодержащего сверхпроводника системы 1111 состава $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeAsF}$. Данное сверхпроводящее соединение получено впервые. Температура начала сверхпроводящего перехода синтезированных образцов составляет 54.2 К, что ставит новое соединение в один ряд с наиболее высокотемпературными из всех известных железосодержащих сверхпроводников $\text{SmFeAs}(F, O)$, $\text{GdFeAs}(F, O)$.

Ключевые слова: сверхпроводимость, железосодержащие сверхпроводники, механохимическое активирование, 1111.

Введение. В 2008 году был открыт новый класс соединений – железосодержащие сверхпроводники. В первом же из соединений системы 1111 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ был обнаружен сверхпроводящий переход при температуре 26 К [1]. К настоящему моменту известно множество классов железосодержащих сверхпроводников: системы 11 [2], 122 [3], 112 [4], 1111 [5], 1144 [6], 12442 [7] и другие [8]. Среди железосодержащих сверхпроводников различных семейств соединения системы 1111 вызывают особый интерес как обладающие наивысшим значением критической температуры 57.5 К для $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [9], рекордно высокими значениями критического поля $H_{c2}(0)$ (более 200 Тл) [10], и J_c (более 10^6 А/см²) [11]. В то же время синтез новых соединений системы 1111 затруднителен ввиду того, что фазы являются метастабильными и могут быть получены только с помощью методик высокотемпературного синтеза под давлением, при этом количество синтезированной фазы в поликристаллических материалах обычно составляет несколько процентов. Соединения систем 1111 обычно предварительно синтезируют

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: pervakovks@lebedev.ru.

² ИФВД, 108840 Россия, Москва, г. Троицк, Калужское ш., стр. 14.

твердофазным спеканием, а затем термообработывают при давлении, или выращивают монокристаллы родительских соединений раствор-расплавным методом [12].

В данной работе с целью увеличения гомогенности материала для получения соединения $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeAsF}$ (CaSm-1111) мы использовали метод механохимического активирования (высокоэнергетичный размол), аналогичный которому мы применяли в предыдущих работах [13, 14]. Основная идея метода состоит в совместном измельчении исходных компонентов и активировании их высокоэнергетичными ударами шаров внутри размольного объема, что вызывает механическое сплавление компонентов и образование рентгеноаморфной фазы еще до стадии нагрева. С использованием данного метода ранее были синтезированы железосодержащие сверхпроводники системы 122 [13–17], и системы 1111 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [18].

К настоящему моменту успешно синтезированы родительские соединения 1111 SmFeAsO , CaFeAsF , а также получены сверхпроводящие соединения путем легирования фтором и кобальтом [18–20]. Известно также о существовании соединения $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeAsF}$ [21], однако в литературе отсутствуют данные о соединении с частичным замещением Ca на Sm.

Синтез и характеристика. Синтез конечной фазы CaSm-1111 был проведен в несколько этапов. Сначала в перчаточном боксе с аргоновой атмосферой (концентрация O_2 , $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ ppm) приготовили прекурсоры Fe_2As , SmAs из гранул чистого Fe (99.98%, Alfa Aesar), Sm (99.98%, Ланхит) и As (99.9999%, Ланхит). Синтез прекурсоров Fe_2As , SmAs проводили в муфельной печи в запаянных кварцевых ампулах при температуре 1000 °C в течение 48 часов, аналогично работе [13]. Качество полученного материала контролировали рентгенофазовым анализом с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 ($K\alpha = 1.541 \text{ \AA}$). Синтез $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeAsF}$ осуществляли из CaF_2 (99.98%, Alfa Aesar) и синтезированных прекурсоров Fe_2As , SmAs , которые смешивали в соотношении $\text{CaF}_2:\text{SmAs}:\text{Fe}_2\text{As} = 1:1:1$ и загружали в размольный стакан для последующей механообработки. Механохимическое активирование (высокоэнергетичный размол) компонентов соединения $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeAsF}$ осуществляли в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 Premium Line в размольной гарнитуре из карбида вольфрама. Обработку компонентов производили в течение 30 циклов, состоящих из 5 минут размола и 5 минут охлаждения [13].

После этого из обработанного материала были спрессованы таблетки диаметром 5 мм, которые подвергали температурной обработке под давлением. Для синтеза при высоком давлении использовался аппарат “Сонас” [22], в котором изготовленные таблет-

ки вкладывали в тигли из нитрида бора и осуществляли синтез при давлении 50 кБар и температуре 1350 °С в течение 30 минут. Затем температура медленно снижалась до 1200 °С в течение 60 мин, и нагреватель выключали. Обработанные таблетки исследовали на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 и электронном микроскопе JEOL-7001F с приставкой элементного анализа INCA X-Act. Дифрактограмма образцов после термообработки под давлением представлена на рис. 1(а) и подтверждает наличие рефлексов, отвечающих фазе Ca-1111. В то же время оценка количества фазы из дифрактограммы дает значение порядка 3–5%, что указывает на сложность образования данного типа соединений даже с использованием техники синтеза под давлением.

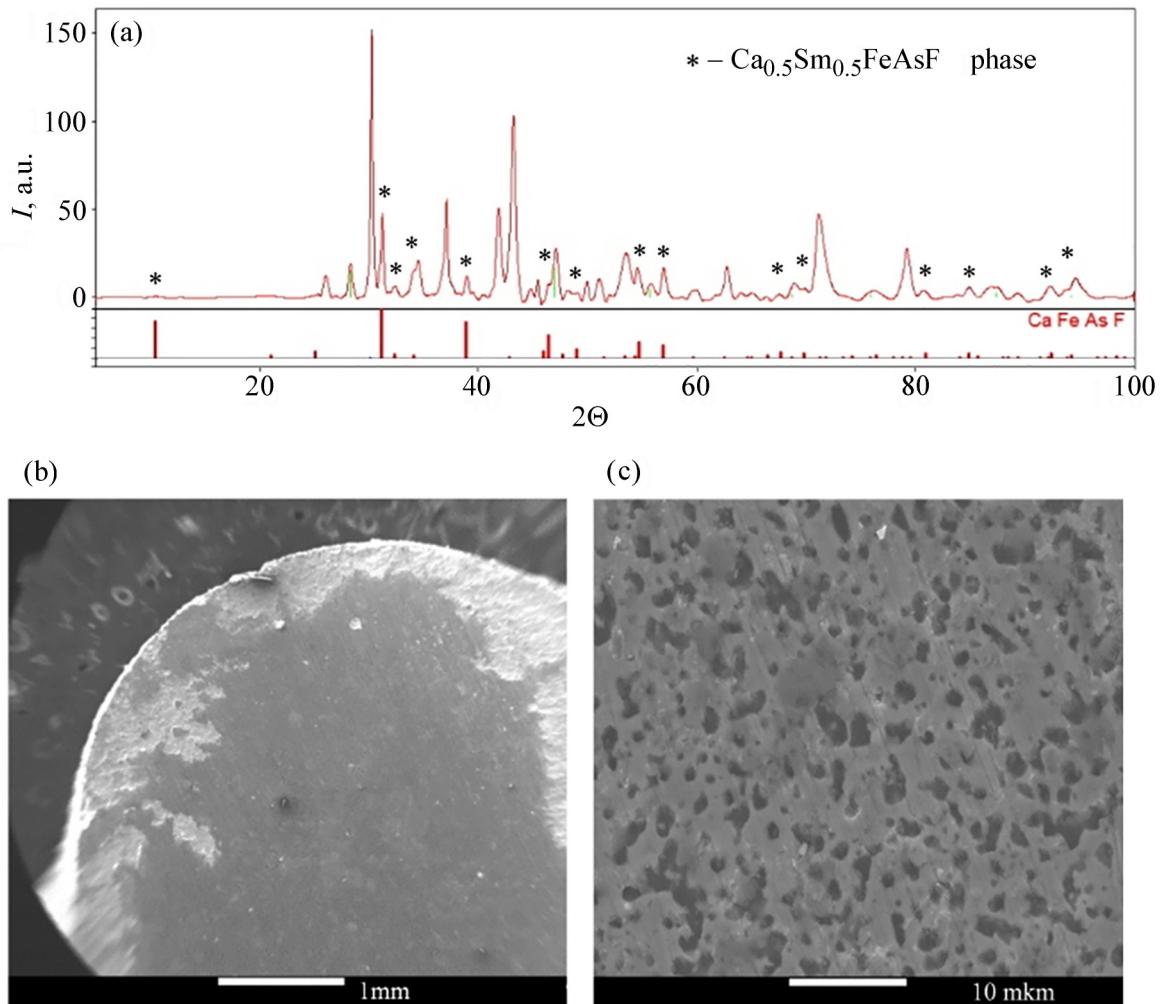


Рис. 1: (а) Дифрактограмма материала после синтеза под давлением; (b)–(с) микрофотография поверхности таблетки с различным увеличением.

Микрофотография поверхности синтезированного образца, полученная с помощью электронного микроскопа, представлена на рис. 1((b), (c)). На рисунке видно, что материал является гомогенным, однако присутствует значительное количество пор размерами 1–5 мкм. Пористость можно объяснить наличием остаточного газа в исходном порошке после размолла в специальном контейнере. Элементный анализ показал состав $\text{Ca}_{0.56}\text{Sm}_{0.44}\text{Fe}_{0.9}\text{As}_{0.97}\text{F}_{1.25}$, что близко к исходному составу навески.

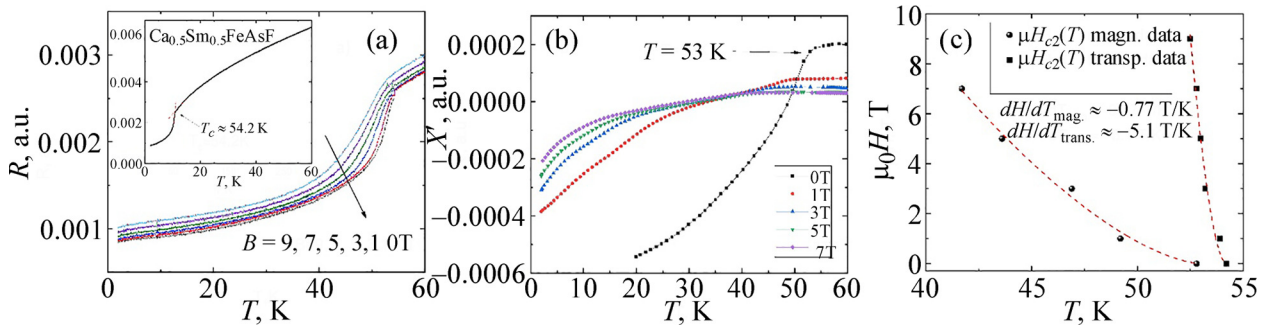


Рис. 2: (a) Температурная зависимость сопротивления образца $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeAsF}$ в приложенных внешних магнитных полях до 9 Тл. Вставка: сопротивление образца от температуры в нулевом поле; (b) зависимость магнитной восприимчивости от температуры в различных магнитных полях до 7 Тл; (c) величина верхнего критического поля от температуры.

Исследование сверхпроводящих свойств. Сверхпроводящие свойства синтезированных таблеток исследовали при помощи установки Physical Property Measurement System (PPMS-9), где проводили измерения магнитной восприимчивости и сопротивления в зависимости от температуры и приложенного магнитного поля до 9 Тл. При измерении сопротивления магнитное поле было направлено перпендикулярно плоскости таблетки. Полученные зависимости показаны на рис. 2((a), (b)). Из экспериментальных данных видно, что образец проявляет сверхпроводящие свойства при температуре примерно 54 К, что немного ниже максимального значения критической температуры ($T_c = 56$ К), полученной на образце SrSm-1111 [21], однако, учитывая некоторое расхождение в стехиометрическом составе, максимальная критическая температура в данном соединении может быть немного выше. Следует отметить, что не наблюдается падение сопротивления до нуля, что говорит об островковой сверхпроводимости в нашем образце. Данный факт согласуется с рентгенофазовым анализом, согласно которому в нашем образце синтезировалось всего несколько процентов искомой фазы. Приложенное внешнее магнитное поле незначительно сдвигает температуру сверхпроводящего перехода в область

низких температур, что указывает на высокие значения верхнего критического поля в данном соединении. Величины dH_{c2}/dT составили -0.77 Т/К и -5.1 Т/К для магнитных и транспортных измерений, соответственно. На основе полученных экспериментальных данных была построена диаграмма зависимости верхнего критического поля от температуры, приведенная на рис. 2(с). Оценка величины верхнего критического поля при помощи модели ВНН (ВХХ) в “грязном” пределе [23] проводилась согласно формуле вида $H_{c2} = -0.693(dH_{c2}/dT)T_c$.

Согласно модельному приближению ВХХ оценка величины верхнего критического поля из измерений магнитной восприимчивости составляет 29 ± 5 Тл, а из транспортных – порядка 190 ± 30 Тл. Оценка длины когерентности $\xi(0)$ из соотношения $H_{c2}(0) = \Phi_0/2\pi\xi^2(0)$ дает значения 0.6 – 3.4 нм. Данные значения аналогичны значениям, полученным для других сверхпроводников системы 1111 , например, для SmFeAsO_{1-x} , синтезированного аналогичным способом, и $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [24, 25].

Вывод. С использованием комбинированного метода механоактивации и синтеза под давлением было впервые синтезировано новое сверхпроводящее соединение $\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeAsF}$ с критической температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 54.2$ К. Верхнее критическое поле, полученное из транспортных измерений при помощи модели ВНН (ВХХ) в “грязном” пределе, может достигать 190 Тл.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-12-00394.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, Journal of the American Chemical Society **130**(11), 3296 (2008). <https://doi.org/10.1021/ja800073m>.
- [2] F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, et al., Proceedings of the National Academy of Sciences **105**(38), 14262 (2008). <https://doi.org/10.1073/pnas.0807325105>.
- [3] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, D. Johrendt, Angewandte Chemie International Edition **47**(41), 7949 (2008). <https://doi.org/10.1002/anie.200803641>.
- [4] N. Katayama, K. Kudo, S. Onari, et al., Journal of the Physical Society of Japan **82**(12), 123702 (2013). <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.123702>.
- [5] Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, et al., Phys. Lett. **25**, 2215 (2008). <http://cpl.iphy.ac.cn/Y2008/V25/I6/02215>.
- [6] K. Kawashima, T. Kinjo, T. Nishio, et al., Journal of the Physical Society of Japan **85**(6), 064710 (2016). <https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.064710>.

- [7] Z. C. Wang, C. Y. He, S. Q. Wu, et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**(11), 11LT01 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa58d2>.
- [8] H. Hosono, A. Yamamoto, H. Hiramatsu, Y. Ma, *Materials today* **21**(3), 278 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.09.006>.
- [9] F. Caglieris, A. Sala, M. Fujioka, et al., *APL Materials* **4**(2), 020702 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4895574>.
- [10] I. Pallecchi, C. Fanciulli, M. Tropeano, et al., *Physical Review B* **79**(10), 104515 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104515>.
- [11] P. J. Moll, R. Puzniak, F. Balakirev, et al., *Nature materials* **9**(8), 628 (2010). DOI: 10.1038/nmat2795.
- [12] Z. Alborzi, V. Daadmehr, *Physica C: Superconductivity and its applications* **549**, 116 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.physc.2018.03.002>.
- [13] Е. И. Мальцев, К. С. Перваков, В. А. Власенко, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **46**(8), 10 (2019). <https://doi.org/10.3103/S1068335619080025>.
- [14] К. S. Pervakov, V. A. Vlasenko, *Ceram. Int.* **46**(7), 8625 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.095.
- [15] S. Tokuta, Y. Shimada, A. Yamamoto, *Superconductor Science and Technology* **33**(9), 094010 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aba545>.
- [16] S. Tokuta, Y. Hasegawa, Y. Shimada, A. Yamamoto, *Iscience* **25**(4), 103992 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103992>.
- [17] L. Wang, Y. Qi, X. Zhang, et al., *Physica C: Superconductivity* **471**(23-24), 1689 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.physc.2011.09.003>.
- [18] A. H. Fang, F. Q. Huang, X. M. Xie, M. H. Jiang, *Journal of the American Chemical Society* **132**(10), 3260 (2010). <https://doi.org/10.1021/ja100055k>.
- [19] V. P. S. Awana, A. Pal, A. Vajpayee, et al., *Journal of Applied Physics* **105**(7), 07E316 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3072382>.
- [20] Y. Xiao, Y. Su, R. Mittal, et al., *Physical Review B* **79**(6), 060504 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.060504.
- [21] G. Wu, Y. L. Xie, H. Chen, et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**(14), 142203 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/14/142203>.
- [22] E. P. Khlybov, O. E. Omelyanovsky, A. Zaleski, et al., *JETP letters* **90**(5), 387 (2009). <https://doi.org/10.1134/S0021364009170159>.
- [23] N. R. Werthamer, E. F. Helfand, P. C. Hohenberg, *Physical Review* **147**(1), 295 (1966). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.147.295> <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2009.12.019>.
- [24] J. Ju, K. Huynh, J. Tang, et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71**(4), 491 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2009.12.019>.

- [25] U. Welp, R. Xie, A. E. Koshelev, et al., Physical Review B **78**(14), 140510 (2008).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.140510>.

Поступила в редакцию 17 июня 2022 г.

После доработки 30 июня 2022 г.

Принята к публикации 1 июля 2022 г.