

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

УДК 538.9; 538.94

СИНТЕЗ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИИ
СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ И $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$

А. С. Медведев, А. Д. Денищенко, В. А. Власенко, К. С. Перваков

Методом механохимического активирования синтезированы высококачественные поликристаллические образцы стехиометрических железосодержащих сверхпроводников состава $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ и $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$ с фазовым составом, подтвержденным методом рентгенофазового анализа. Температуры сверхпроводящих переходов составляют $T_C^{\text{onset}} \approx 35$ К и 34 К для $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ и $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$, соответственно, а ширина сверхпроводящего перехода составила $\Delta T_C \approx 5.4$ К и 2.5 К. По данным магнитных измерений в образцах присутствует только одна сверхпроводящая фаза.

Ключевые слова: сверхпроводимость, железосодержащие сверхпроводники, механохимическое активирование, семейство 1144.

Введение. В настоящее время сверхпроводники семейства AeFe_2As_2 (122), где Ae – щелочноземельный металл, считаются одними из наиболее подходящих и перспективных материалов для изготовления сверхпроводящих проводов и лент. Для достижения оптимальной критической температуры и плотности тока родительские соединения сверхпроводников системы 122 необходимо легировать, однако получение материала с систематически воспроизводимым уровнем легирования по-прежнему является сложной задачей [1–4].

Сверхпроводники на основе железа обладают достаточно высокой температурой сверхпроводящего перехода, которая может достигать 58 К [5], а также значительной величиной верхнего критического поля ($\mu_0 H_{c2} \sim 100$ Т) [6] и высокой плотностью критического тока, достигающей $J_C \sim 10^6$ А/см² [1, 2, 7].

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

Недавно открытое семейство стехиометрических сверхпроводников $\text{AeAFe}_4\text{As}_4$ (1144), где А – щелочной металл, Ae – щелочноземельный металл, являются самолегированными, что делает их более технологичными для практического применения по сравнению с семейством 122, позволяя избегать трудностей, связанных с поиском и контролем оптимального уровня легирования. Соединения системы 1144 при стехиометрическом соотношении обладают схожими сверхпроводящими характеристиками, близкими к сверхпроводящим параметрам семейства 122 при оптимальном легировании. В частности, критическая температура $T_C \approx 36$ К близка к максимальной $T_C \approx 38$ К в оптимально легированных пниктидах семейства 122, а верхнее критическое поле достигает 90 Тл. При этом плотность критического тока в монокристаллических образцах 1144 превышает 10^6 А/см² [8–10]. Основным отличием кристаллической структуры семейства 1144 по сравнению с семейством 122 является чередование вдоль направления $[00l]$ слоев щелочноземельных Ae и щелочных А атомов со слоями FeAs, что приводит к образованию новой кристаллической структуры с пространственной группой $P4/mmm$.

Наиболее изученным представителем семейства 1144 является $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ (CaK1144) с $T_C = 33.1$ К, плотностью тока $\sim 10^8$ А/см² при $T = 4.2$ К в нулевом магнитном поле и верхним критическим полем до $\mu_0 H_{c2} \sim 90$ Т [9]. Учитывая перспективность соединения CaK-1144 для практического применения, интересным представляется исследование сверхпроводящих свойств на родственных соединениях с замещением калия на другие щелочные металлы, например, $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ (CaRb1144) с $T_C = 35.0$ К [8, 10, 11].

Среди семейства 1144 есть представители с магнитными ионами европия $\text{Eu}(\text{Cs/Rb})\text{Fe}_4\text{As}_4$, в которых сосуществует магнитное упорядочение и сверхпроводящее спаривание [12]. В данных соединениях магнитное упорядочение возникает при температуре более низкой, чем температура начала сверхпроводящего перехода ($T_C = 34 - 36$ К), а именно, при $T_m = 13 - 15$ К. Взаимодействие магнетизма и сверхпроводимости является интересной фундаментальной проблемой. Соединения, обладающие сверхпроводящими свойствами и содержащие атомы с большим спиновым магнитным моментом (например, Gd^{3+} , Eu^{2+} и другие), представляют особый интерес. В отличие от $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$, которому к настоящему моменту посвящено значительное количество работ [12–14], его аналог $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$ (EuCs1144) слабо изучен [14]. Таким образом синтез высококачественных образцов и исследование данного материала представляет значительный интерес.

Следует отметить, что все представители семейства $\text{AeAFe}_4\text{As}_4$ существуют в достаточно узком интервале температур, за пределами которого распадаются на фазы

AFe_2As_2 и AeFe_2As_2 [9]. Наиболее оптимизирована методика получения фазы CaK1144 . Согласно литературным данным данное соединение термодинамически устойчиво в температурном интервале 920–980 °C и за его границами распадается на соединения CaFe_2As_2 и KFe_2As_2 . Кроме того, даже в пределах данного температурного интервала образуется незначительное количество примесных фаз 122, которые практически полностью исчезают при приближении к температуре отжига 955 °C [9]. Однако при этой температуре термообработки примесные фазы 122, влияющие на сверхпроводящие свойства образца, сохраняются после первого этапа синтеза, и для их уменьшения требуется проводить повторный отжиг и перетирание 3–4 раза [9]. Аналогичная ситуация наблюдается и для других представителей семейства 1144 и осложняется тем, что при замене щелочных металлов на более активные, образец становится чувствительным к компонентам атмосферы. В данной работе были определены параметры синтеза более высококачественных поликристаллических образцов, по сравнению с классическим твердофазным синтезом, соединений CaRb1144 и EuCs1144 методом механоактивации с минимальным количеством примесей фаз 122.

Синтез и характеристика. Поликристаллические образцы $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$ и $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ были синтезированы методом высокоэнергетичного размол (метод механоактивации) из исходных компонентов в виде металлической дроби и стружки элементов Eu (99.9%), Cs (99.5%), Ca (99.9%), Rb (99.9%), Fe (99.9%) и As (99.999%) в стехиометрическом соотношении, которые загружали в размольную чашу. Размол проводили в вибрационной криогенной мельнице CryoMill. После размол гомогенный и мелкодисперсный порошок прессовали в таблетки, которые затем загружали в корундовые тигли. Тигли вместе с таблетками заваривали в стальные контейнеры. С целью поиска оптимальной температуры синтеза первый отжиг проводили при температурах 950 °C, 900 °C и 850 °C в течение 10 часов для CaRb1144 и при 860 °C, 880 °C, 900 °C в течение 24 часов для EuCs1144 . Между первым и вторым отжигом образцы подвергали гомогенизации посредством дополнительной механоактивации. Второй отжиг проводили при той же температуре, что и первый, в течение 10 часов для CaRb1144 и 12 часов для EuCs1144 . Все операции, кроме механоактивации и отжига, выполняли в перчаточном боксе с аргоновой атмосферой (содержание O_2 и H_2O менее 0.5 ppm).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с $\text{CuK}\alpha$ излучением в диапазоне $2\Theta = 3 - 100^\circ$ в заполненной аргоном

кювете. Для уточнения параметров ячейки методом Le-Bail использовали программный пакет Jana2020 [15].

Измерения динамической магнитной восприимчивости проводили на установке Physical Property Measurement System (PPMS-9) с использованием приставки ACMS. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости объемных образцов проводили в интервале температур $T = 2 - 40$ К в режиме zero field cooling (ZFC) в нулевом внешнем магнитном поле.

Результаты рентгенофазового анализа и магнитных измерений. Согласно проведенному рентгенофазовому анализу после первого отжига в образцах при всех температурах наблюдали значительное количество примесей фаз 122, порядка 20% (расчет проводили в программе Match!4 с применением метода “корундового числа” (RIR)), в связи с чем было сделано предположение о необходимости второго цикла гомогенизации образцов посредством механоактивации с последующим их отжигом. Термообработка материала при температурах 850 °C и 950 °C практически никак не повлияла на количество примесей в образце CaRb1144, в то время как отжиг при 900 °C привел к исчезновению рефлексов, которые соответствуют фазам 122, и к значительному уменьшению остальных примесей (рис. 1(а)). Последующие итерации гомогенизации и отжига не повлияли на состав образцов. Практически аналогичная ситуация наблюдалась и в образцах EuCs1144. При всех трех температурах отжига содержание целевой фазы (EuCs1144) составляло 90% и более. Наиболее оптимальной температурой синтеза данного соединения является 880 °C, при которой содержание EuCsFe₄As₄ составило ≈95% (см. рис. 1(б)). В полученных образцах отсутствуют примеси EuFe₂As₂ и FeAs, о которых упоминается в работах [13, 14], посвященных синтезу EuCs1144. Образцы, полученные описанным методом при оптимальных условиях синтеза, содержат менее 5 масс.% примесей, что значительно меньше, чем в образцах, синтезированных классическим твердофазным методом, с интенсивностью пиков примесных фаз, превышающих фон в 3–4 раза, что соответствует ≈10 масс.% [8, 10, 14].

Параметры кристаллической решетки исследуемых соединений были уточнены в пространственной группе $P4/mmm$ и составили: для CaRb1144 $a = 3.87520(17)$ Å и $c = 13.0992(7)$ Å, при $Rp = 6.64\%$, $wRp = 9.27\%$ и для EuCs1144 $a = 3.8975(92)$ Å, $c = 13.6290(9)$ Å, при $Rp = 6.62\%$, $wRp = 9.37\%$. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными [8, 13].

На рис. 2(а) представлен график температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости для образца CaRbFe₄As₄ синтезированного при температуре

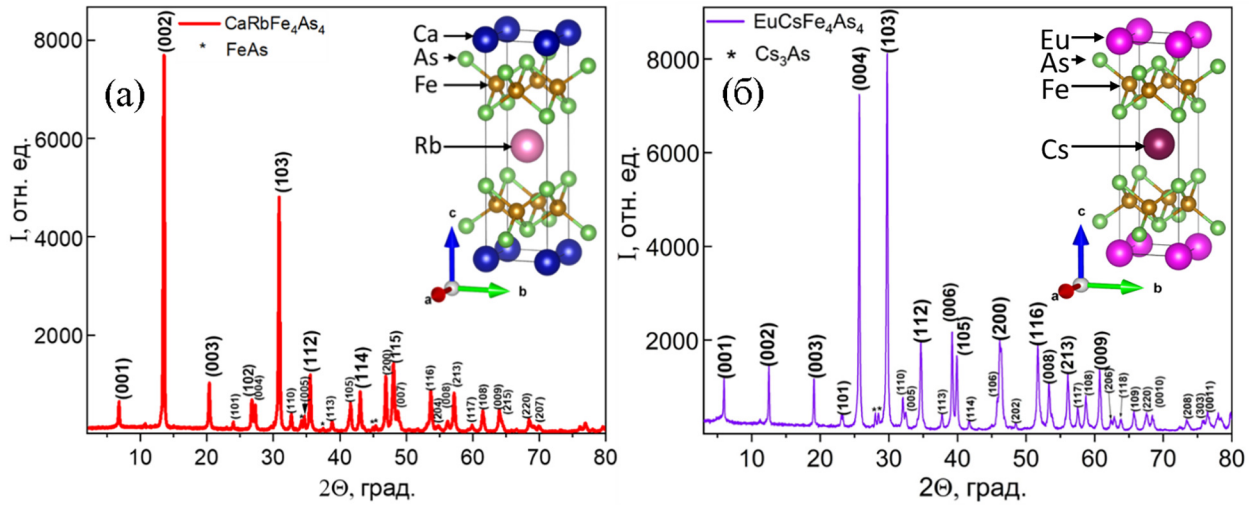


Рис. 1: Дифрактограммы синтезированных поликристаллических образцов $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ (а) и $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$ (б).

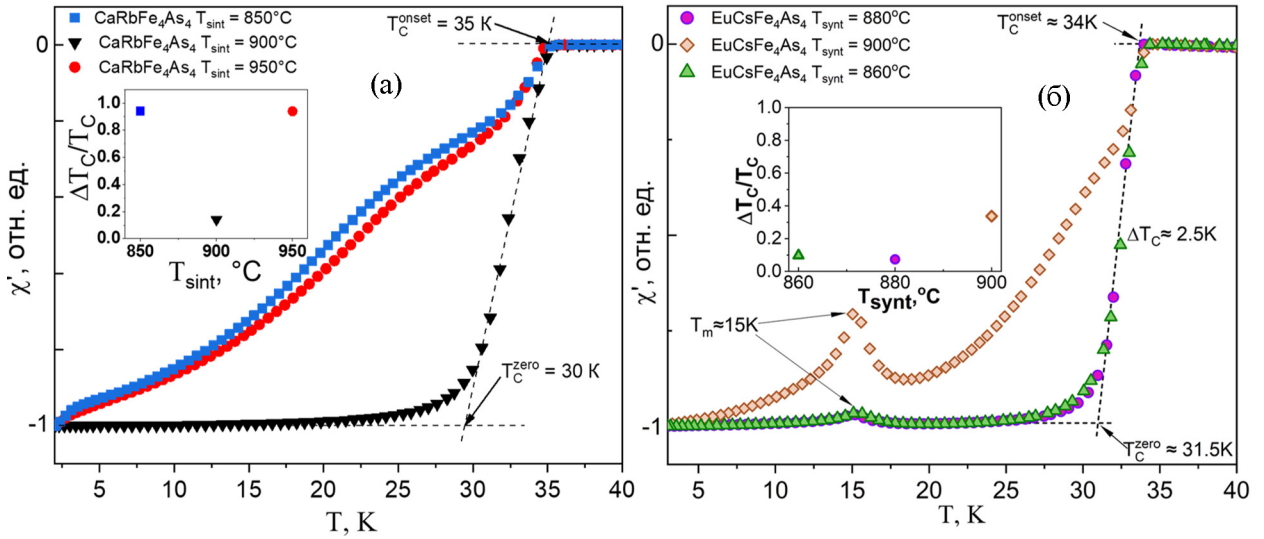


Рис. 2: Зависимость магнитной восприимчивости $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ (а) и $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$ (б) от температуры в нулевом поле, на вставках представлены зависимости $\Delta T_C/T_C$ от $T_{\text{синт}}$.

900 °C. Из графика, представленного на рис. 2(а), видно, что сверхпроводящий переход образца состава CaRb1144 начинается при $T_C^{\text{onset}} \approx 35$ K, что близко к значениям, полученным в других работах [8–10]. Сигнал сверхпроводящего перехода выходит на плато в районе $T_C^{\text{zero}} \approx 29.6$ K, из чего следует, что ширина сверхпроводящего перехода

да составляет $\Delta T_C \approx 5.4$ К. На кривой магнитной восприимчивости образца EuCs1144 (рис. 2(б)) отчетливо виден резкий переход в сверхпроводящее состояние, с началом перехода $T_C^{\text{onset}} \approx 34$ К ($T_C^{\text{zero}} \approx 31.5$ К и $\Delta T_C \approx 2.5$ К), что соответствует данным, полученным в работах для поликристаллических образцов [9, 10], тогда как для монокристаллического образца в работе [16] T_C^{onset} составила 36.7 К. На зависимости $\chi'(T)$ также наблюдается особенность при $T_m \approx 15.2$ К, которая соответствует началу магнитного упорядочения подрешетки атомов Eu [14]. В работах, посвященных CaRb1144 и EuCs1144 [8, 10, 14], экспериментальная кривая магнитной восприимчивости для поликристаллических образцов не выходит на насыщение ($\Delta T_C \rightarrow T_C$) и присутствуют особенности, которые могут быть связаны с наличием заметного количества примесей сверхпроводящей фазы 122 или с неравномерным распределением атомов Eu, Cs (в соединении EuCs1144) и Ca, Rb (в соединении CaRb1144) по кристаллографическим позициям.

Вывод. В рамках данной работы были синтезированы образцы состава CaRbFe₄As₄ и EuCsFe₄As₄ с использованием метода механоактивации и определены параметры синтеза с целью получения более качественных материалов по сравнению с классическим твердофазным синтезом, что позволило добиться минимального содержания примесей, влияющих на сверхпроводящие свойства. Качество полученных образцов было подтверждено рентгенофазовым анализом материала. Измерения магнитной восприимчивости показали, что температуры сверхпроводящих переходов составляют $T_C^{\text{onset}} \approx 35.0$ К и 34 К для CaRbFe₄As₄ и EuCsFe₄As₄, соответственно, а ширина сверхпроводящего перехода составила $\Delta T_C \approx 5.4$ К и 2.5 К. На кривых магнитной восприимчивости, полученных в режиме ZFC, отсутствуют изломы, свидетельствующие о наличии нескольких сверхпроводящих фаз. Предложенная выше методика позволяет получать более качественный поликристаллический материал по сравнению с классическим твердофазным синтезом соединений семейства 1144.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-72-10109.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] V. A. Vlasenko, A. Y. Degtyarenko, A. I. Shilov, et al., Materials **15**, 8438 (2022). DOI: 10.3390/ma15238438.
- [2] К. С. Перваков, Л. Ф. Куликова, А. Ю. Цветков, В. А. Власенко, Краткие сообщения по физике ФИАН **49**(8), 10 (2022). DOI: 10.3103/S106833562208005X.

- [3] T. Tamegai, D. Miyawaki, S. Pyon, et al., IEEE Transactions on Applied Superconductivity **31**, 1 (2021). DOI: 10.1109/TASC.2021.3064543.
- [4] Е. И. Мальцев, К. С. Перваков, В. А. Власенко, Краткие сообщения по физике ФИАН **46**(8), 10 (2019). DOI: 10.3103/S1068335619080025.
- [5] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, et al., Nature **453**, 761 (2008). DOI: 10.1038/nature07045.
- [6] M. Putti, I. Pallecchi, E. Bellingeri, et al., Supercond. Sci. Technol. **23**, 034003 (2010). DOI: 10.1088/0953-2048/23/3/034003.
- [7] I. R. Fisher, L. Degiorgi, Z. X. Shen, Rep. Prog. Phys. **74**, 124506 (2011). DOI: 10.1088/0034-4885/74/12/124506.
- [8] A. Iyo, K. Kawashima, T. Kinjo, et al., J. Am. Chem. Soc. **138**, 3410 (2016). DOI: 10.1021/jacs.5b12571.
- [9] S. J. Singh, S. J. Cassidy, M. Bristow, et al., Supercond. Sci. Technol. **33**, 025003 (2019). DOI: 10.1088/1361-6668/ab58be.
- [10] G. Mebratie, T. Negussie, G. Kahsay, Nano Select pp. e202400124 (2024). DOI: 10.1002/nano.202400124.
- [11] R. L. Stillwell, X. Wang, L. Wang, et al., Phys. Rev. B **100**, 045152 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.045152.
- [12] Т. К. Ким, К. С. Перваков, В. А. Власенко, А. В. Садаков, Успехи физических наук **192**, вып. 3, 790 (2022). DOI: 10.3367/UFNe.2021.05.039018.
- [13] K. Kawashima, T. Kinjo, T. Nishio, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 064710 (2016). DOI: 10.7566/JPSJ.85.064710.
- [14] Y. Liu, Y.-B. Liu, Q. Chen, et al., Science Bulletin **61**, 1213 (2016). DOI: 10.1007/s11434-016-1139-2.
- [15] V. Petříček, L. Palatinus, J. Plasil, M. Dusek, Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials **238**, 271 (2023). DOI: 10.1515/zkri-2023-0005.
- [16] С. А. Кузьмичев, К. С. Перваков, В. А. Власенко и др., Письма в ЖЭТФ **116**, вып. 10, 702 (2022). DOI: 10.1134/S0021364022602329.

Поступила в редакцию 20 марта 2025 г.

После доработки 4 апреля 2025 г.

Принята к публикации 6 апреля 2025 г.