

Новый высокоэнтропийный сверхпроводник

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

*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53;
e-mail: a.denishchenko@lebedev.ru*

Методом механохимического активирования синтезирован поликристаллический высокоэнтропийный железосодержащий сверхпроводник семейства 122 $(Na_{0.2}K_{0.2}Rb_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.2})Fe_2As_2$ с фазовым составом, подтвержденным методом рентгенофазового анализа. Температура сверхпроводящего перехода составила 10,8 К. По данным магнитных измерений, в образцах присутствует только одна сверхпроводящая фаза.

Ключевые слова: высокоэнтропийная керамика, высокоэнтропийный сверхпроводник, железосодержащий сверхпроводник, механохимическое активирование.

1. Введение

В настоящее время в связи с бурным развитием технологий всё большее количество областей науки и техники испытывает необходимость в использовании сверхпроводящих материалов, благодаря их уникальным физическим свойствам. Например, сверхпроводники необходимы для создания проводов, катушек и магнитов, способных генерировать сверхсильные магнитные поля. Такие поля, в свою очередь, критически важны для работы исследовательских установок, таких как спектрометры ЯМР и томографы МРТ [1, 2]. Таким образом, важнейшими задачами современной физики конденсированного состояния и материаловедения являются поиск, синтез и исследование новых сверхпроводников.

Особое внимание среди всех сверхпроводников приковано к высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП). Одним из классов ВТСП являются железосодержащие сверхпроводники. Они считаются наиболее подходящими и перспективными материалами для изготовления сверхпроводящих проводов, поскольку обладают совокупностью

характеристик, таких как высокая температура сверхпроводящего перехода (T_C), большая величина критического тока (J_c), высокое верхнее критическое поле (H_{c2}) и малое влияние угла разориентации кристаллитов [2–4]. В связи с практической значимостью железосодержащих сверхпроводников ведется множество исследований, направленных на поиск новых соединений, оптимизацию и разработку методик синтеза данного класса соединений [5].

В настоящий момент бурно развивается «высокоэнтропийный» подход к синтезу новых соединений. Его основная концепция заключается в создании многокомпонентных твердых растворов с высокой конфигурационной энтропией. Соединения с конфигурационной энтропией ($S_{\text{conf}} > 1.5R$), которые формируются из пяти или более элементов с эквимолярными или близкими к эквимолярным атомными долями в одной кристаллографической позиции, называют высокоэнтропийными соединениями (ВЭС) [6]. Первые работы по высокоэнтропийным соединениям были опубликованы двумя независимыми группами исследователей: Yeh с соавт. [7] и Cantor с соавт. [8] в 2004 году. В ходе исследований ВЭС было выявлено множество уникальных свойств у данных соединений, которые являлись не суммой свойств «базовых» соединений, входящих в состав высокоэнтропийного, а их индивидуальными свойствами. Наличие таких свойств отождествляется с возникновением четырех основных эффектов ВЭС: высокоэнтропийного эффекта, эффекта искажения кристаллической решетки, эффекта замедленной диффузии и эффекта «cocktail» (синергетическое явление, при котором совместное действие нескольких основных элементов в приблизительно равных пропорциях приводит к возникновению новых свойств) [6, 9].

Таким образом, применение высокоэнтропийного подхода для получения новых сверхпроводящих соединений с уникальными свойствами представляет значительный научный интерес.

2. Синтез и характеристика

Поликристаллический образец высокоэнтропийного железосодержащего сверхпроводника $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{Fe}_2\text{As}_2$ (ВЭСП) семейства 122 был синтезирован методом механохимического активирования из исходных элементов: Na (99.9%), K (99.5%), Rb (99.9%), Ba (99.8%), Sr (99.9%), Fe (99.9%), As (6N) и Fe_2As . Прекурсор Fe_2As был предварительно синтезирован из простых веществ Fe (99.9%) и As (6N), для чего навеску запаивали в кварцевую ампулу и нагревали до 900 °C с выдержкой в течение 24 ч. Для синтеза ВЭСП была взята навеска из Na, K, Rb, Ba, Sr, As и Fe_2As в мольном соотношении

0.2:0.2:0.2:0.2:1:1 общей массой 5 г. Механохимическое активирование проводили в герметично закрытой размольной чаше из нержавеющей стали в вибрационной мельнице CryoMill с частотой 20 Гц в течение 25 циклов размоля с интервалами для выравнивания температуры. После обработки мелкодисперсный порошок прессовали в таблетки, которые затем загружали в корундовые тигли. Тигли вместе с таблетками заваривали в стальные контейнеры и подвергали термической обработке. Термическую обработку производили в два этапа с промежуточной гомогенизацией. Первый отжиг осуществляли при температуре 700°C с выдержкой 4 ч со скоростью нагрева 700 °C/ч, а охлаждение производили в режиме выключенной печи. Второй отжиг осуществляли с применением термоудара: нагрев до 700°C в горячей печи с выдержкой 3 часа с последующей релаксацией до 600 °C и выдержкой 12 ч. Все операции, за исключением механоактивации и отжига, проводили в перчаточном боксе с аргоновой атмосферой (содержание O₂ и H₂O менее 0.5 ppm).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре Bruker D2 Phaser с использованием CuK α излучения в диапазоне углов $2\Theta = 10\text{--}80^\circ$ в заполненной аргоном герметичной кювете. Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL 7001F с автоэмиссионным катодом и приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA X-Act. Измерения динамической магнитной восприимчивости были сделаны на установке PPMS-9 (Quantum Design) в нулевом постоянном магнитном поле ($H_{DC} = 0$ Тл) с амплитудой модуляции $H_{AC} = 5$ Э и частотой $v = 377$ Hz.

3. Результаты рентгенофазового анализа и магнитных измерений

При выборе базовых соединений предпочтение было отдано соединениям семейства 122 так как они образуют твердые растворы друг с другом: существенное количество непрерывных твердых растворов с соединениями этого семейства образует соединение состава BaFe₂As₂, оно формирует непрерывные ряды твердых растворов с NaFe₂As₂, KFe₂As₂, RbFe₂As₂ и SrFe₂As₂ [10, 11], а также с другими представителями. Для оценки фазового состава полученного образца был проведен рентгенофазовый анализ. По его результатам в исследуемом образце обнаружены две фазы: единый твердый раствор со структурой типа ThCr₂Si₂ и примесная фаза FeAs. Экспериментальная дифрактограмма представлена на рисунке 1, модель структуры, полученная в программе Vesta Crystallography представлена на рисунке 3(a). На полученной дифрактограмме отсутствуют рефлексы, принадлежащие возможным отдельным фазам 122, которые могут образовываться из исходных компонентов, что указывает на образование единого твердого раствора со случайным распределением

щелочных и щелочноземельных элементов в позиции Вайкоффа 2a. Параметры кристаллической ячейки полученного твердого раствора были определены при помощи программного пакета Match!v4.0, которые составили $a = 3,864(3) \text{ \AA}$, $c = 13,617(7) \text{ \AA}$. Для проверки расчёта использовали соотношения взаимосвязи индексов Миллера с межплоскостным расстоянием для тетрагональной сингонии с использованием дифракционных отражений от кристаллографических плоскостей (002) и (103):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

где d – межплоскостное расстояние; a и c – параметры решетки; h, k, l – индексы Миллера.

Параметры решетки составили: $a = 3,8742 \text{ \AA}$, $c = 13,6184 \text{ \AA}$.

Состав полученного образца, определенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, соответствует формуле $(\text{Na}_{0.22}\text{K}_{0.235}\text{Rb}_{0.22}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.235})\text{Fe}_{1.98}\text{As}_{2.01}$. Энергетический спектр представлен на рисунке 2(б). Рентгеноспектральный микроанализ выявил отклонение от заданной стехиометрии по Sr, что, предположительно, и приводит к образованию фазы FeAs.

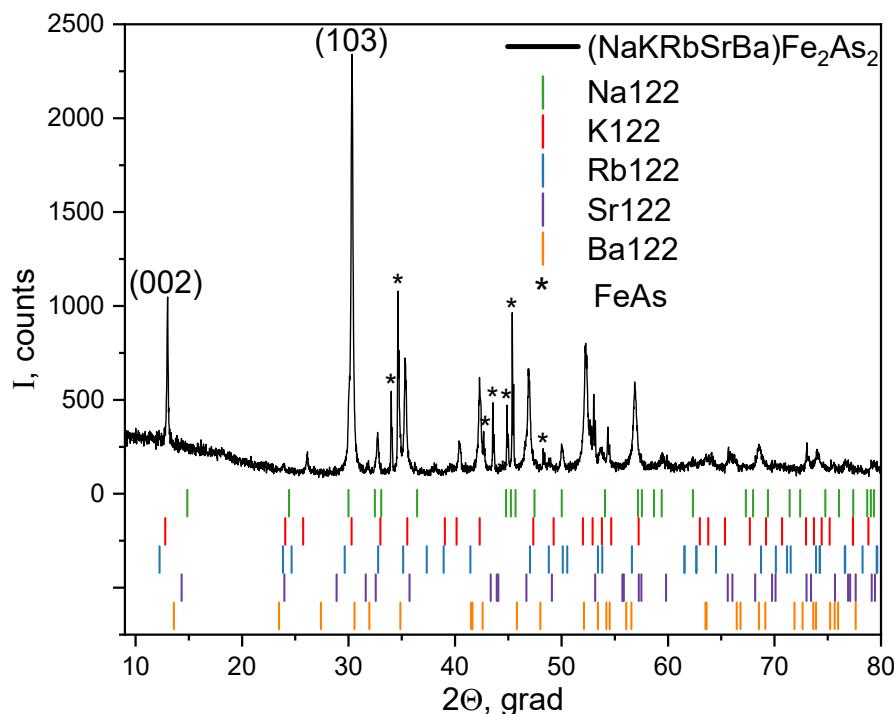


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного поликристаллического образца.

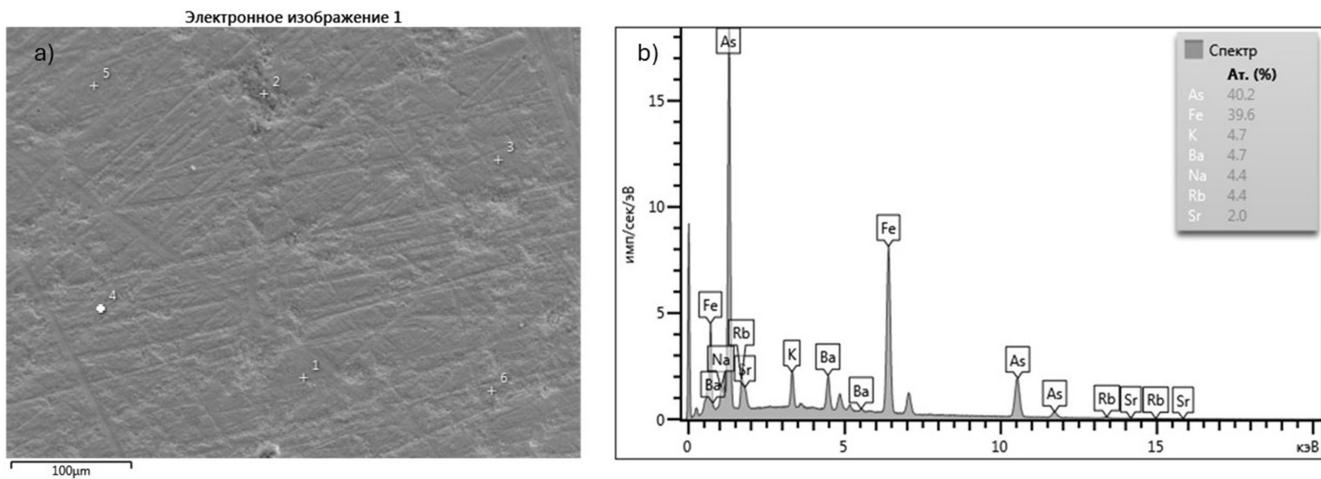


Рис. 2. Микрофотография поверхности твердого раствора (а); Полученный энергетический спектр (б).

Для исследования сверхпроводящих свойств были проведены магнитометрические исследования на установке PPMS-9. На рисунке 3(б) представлен график температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости, полученной в режиме Zero Field Cooling, для $(\text{Na}_{0.22}\text{K}_{0.235}\text{Rb}_{0.22}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.235})\text{Fe}_{1.98}\text{As}_{2.01}$. На кривой $\chi'(T)$ синтезированного образца отчетливо виден резкий переход в сверхпроводящее состояние при $T_C \approx 10.8$ К. Сигнал сверхпроводящего перехода выходит на плато с выраженным экранированием сигнала, что указывает на высокую однородность полученной сверхпроводящей фазы.

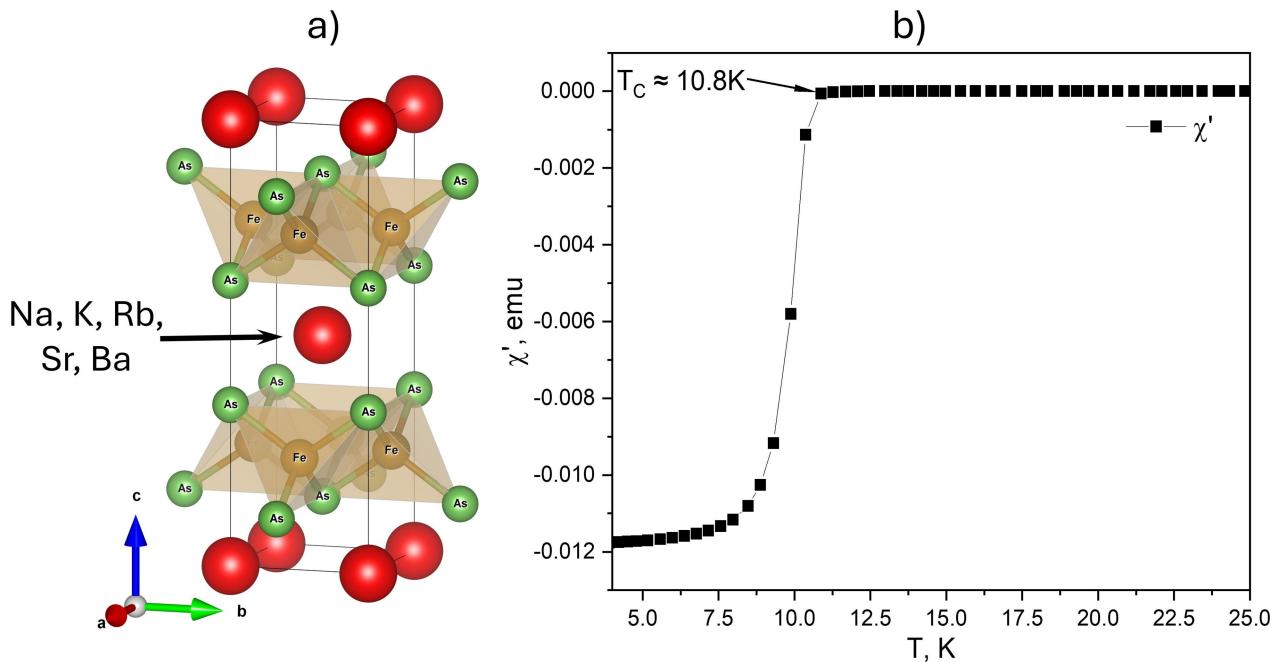


Рис. 3. Модель структуры $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{Fe}_2\text{As}_2$ (а); Зависимость магнитной восприимчивости от температуры в нулевом поле (б).

4. Выводы

В рамках данной работы методом твердофазного синтеза с применением механохимического активирования синтезирован поликристаллический высокоэнтропийный сверхпроводник семейства 122 ($\text{Na}_{0.22}\text{K}_{0.235}\text{Rb}_{0.22}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.235}\text{Fe}_{1.98}\text{As}_{2.01}$) с фазовым составом, подтвержденным методом рентгенофазового анализа. Температура сверхпроводящего перехода составила 10.8 К. По данным магнитных измерений, в образцах присутствует только одна сверхпроводящая фаза.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-12-00307 с использованием оборудования ЦКП ФИАН.

Литература

- [1] Z. Sun, Z. Baraissov, R. D Porter, L. Shpani, Y. Shao, T. Oseroff, M. O Thompson, D. A Muller, M. U Liepe. Smooth, homogeneous, high-purity Nb_3Sn superconducting RF resonant cavity by seed-free electrochemical synthesis, *Supercond. Sci. Technol.* Vol.36, No.11, p.115003 (2023). DOI: 10.1088/1361-6668/acf5ab
- [2] I. Pallecchi, M. Eisterer, A. Malagoli, M. Putti. Supercond. Application potential of Fe-based superconductors, *Supercond. Sci. Technol.* Vol.28, No.11, p.114005 (2015). DOI: 10.1088/0953-2048/28/11/114005
- [3] H. S. Ruiz, J Hänisch, M. Polichetti, A. Galluzzi, L. Gozzelino, D. Torsello, S. Milošević-Govedarović, J. Grbović-Novaković, O.V. Dobrovolskiy, W. Lang, G. Grimaldi, A. Crisan, P. Badica, A.M. Ionescu, P. Cayado, R. Willa, B. Barbiellini, S. Eley, A. Badía–Majós. Critical current density in advanced superconductors, *Progress in Materials Sci.* Vol.155, p.101492 (2026). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2025.101492
- [4] I. V. Zhuvagin, V. A. Vlasenko, A. S. Usoltsev, A. A. Gippius, K. S. Pervakov, A. R. Prishchepa, V. A. Prudkoglyad, S. Yu. Gavrilkin, A. D. Denishchenko, A. V. Sadakov. Synthesis and Properties of a 12442-Family Superconductor, *Jetp Lett.* Vol.120, No.4, pp.277–283 (2024). DOI: 10.1134/S0021364024602021
- [5] А. С. Медведев, А. Д. Денищенко, В. А. Власенко, К. С. Перваков. Синтез методом механохимии стехиометрических сверхпроводников $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ и $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$, Краткие сообщения по физике ФИАН №5, с.28–34 (2025). [A. S. Medvedev, A. D. Denishchenko, V. A. Vlasenko, K. S. Pervakov. Synthesis of $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ and $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$ Stoichiometric Superconductors by Mechanical Alloying, *Bull. Lebedev Phys. Inst.* Vol.52, No.5, pp.208–212 (2025). DOI: 10.3103/S1068335625602195]

- [6] A. Amiri, R. Shahbazian-Yassar. Recent progress of high-entropy materials for energy storage and conversion, *J. Mater. Chem. A* Vol.9, pp.782–823 (2021). DOI: 10.1039/D0TA09578H
- [7] C.-Y. Hsu, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, T.-T. Shun. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition, *Metall Mater. Trans. A*. Vol.35, pp.1465–1469 (2004). DOI: 10.1007/s11661-004-0254-x
- [8] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A*. Vol.375–377, pp.213–218 (2004). DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257
- [9] W.-L. Hsu, C.-W. Tsai, A.-C. Yeh, J.-W. Yeh. Clarifying the four core effects of high-entropy materials, *Nat. Rev. Chem.* Vol.8, pp.471–485 (2024). DOI: 10.1038/s41570-024-00602-5
- [10] S. Peschke, T. Stürzer, D. Johrendt. Ba_{1-x}Rb_xFe₂As₂ and Generic Phase Behavior of Hole-doped 122-Type Superconductors, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. Vol.640, No.5, pp.830–835 (2014). DOI: 10.1002/zaac.201300668
- [11] Z. Wang, H. Yang, C. Ma, H. Tian, H. Shi, J. Lu, L. Zeng, J. Li. The structural and physical properties of Ba_{1-x}Sr_xFe₂As₂ (0 ≤ x ≤ 1) and Ba_{1-x}Sr_xFe_{1.8}Co_{0.2}As₂ (0 ≤ x ≤ 1), *J. Phys.: Condens. Matter*. Vol.21, No.49, p.495701 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/49/49570

Поступила в редакцию 22 октября 2025 г.

После доработки 10 декабря 2025 г.

Принята к публикации 10 декабря 2025 г.