

Синтез и характеристика сверхпроводников состава $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$ (A = K, Cs)

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

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

Методом механоактивации синтезированы поликристаллические образцы стехиометрических железосодержащих сверхпроводников состава $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ и $\text{CaCsFe}_4\text{As}_4$, с фазовым составом, подтвержденным методом рентгенофазового анализа. Температуры сверхпроводящих переходов составляют $T_c^{onset} \approx 34.7$ К и 31.3 К для $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ и $\text{CaCsFe}_4\text{As}_4$, соответственно, а ширина сверхпроводящего перехода составила $\Delta T_c \approx 7.6$ К и 6.3 К. По данным магнитных измерений и рентгенофазового анализа, в образце $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ не обнаружено примесных фаз.

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

1. Введение

Оптимизация критических параметров (J_c , H_{c2} , T_c) в железосодержащих сверхпроводниках семейства 122 (AFe_2As_2 , А – щёлочноземельный металл) требует точного контроля уровня допирования и однородности материала [1–4]. В отличие от соединений семейства 122, стехиометрические сверхпроводники семейства 1144 ($\text{AeAFe}_4\text{As}_4$, где Ae – щелочной металл) являются самодопированными и не нуждаются в допировании, а также обладают высокими значениями $T_c \approx 31\text{--}36$ К, $J_c \sim 10^6$ А/см² и $H_{c2} \sim 90$ Тл при 4.2 К [5–7].

Однако соединения семейства 1144 можно синтезировать только в узком диапазоне температур, за пределами которого соединения распадаются на родительские фазы AFe_2As_2 и AeFe_2As_2 [8–11]. На данный момент наиболее изучены условия получения соединения $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ (CaK1144), которое синтезируется в интервале температур от 920 до 980 °С с небольшим количеством примесей фаз 122, исчезающих при приближении к температуре синтеза в 955 °С [8]. Однако, используя классический твердофазный синтез, одноэтапной

схемы «термообработка-гомогенизация» при 955 °С недостаточно, так как примесные фазы, ухудшающие сверхпроводящие параметры, сохраняются после первого этапа, поэтому требуется 3–4 повторных цикла «термообработки-гомогенизации» [8].

Соединения $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ и $\text{CaCsFe}_4\text{As}_4$ (CaCs1144), были синтезированы ранее [5–11], однако отсутствие высококачественных образцов затрудняет более детальное изучение их физических свойств. Таким образом, синтез высококачественных образцов и исследование данного материала представляет значительный научный и прикладной интерес. Целью данной работы является синтез и характеристика образцов с минимальным содержанием примесных фаз.

2. Синтез и характеристика

Сверхпроводящие соединения были получены из элементов Ca (99.9%), K (99.9%), Cs (99.5%) Fe (99.9%) и As (99.999%). Компоненты загружали в стехиометрическом соотношении в размольную чашу. Размол проводили в вибрационной мельнице *CryoMill*, в которой кинетическая энергия шара, передаваемая порошку при соударении, приводила к уменьшению размера частиц и увеличению реакционной способности компонентов (метод механохимического активирования). После размоля полученные порошки отжигали в печи при температурах 955 °С и 880 °С для CaK1144 и CaCs1144 соответственно. Метод синтеза аналогичного соединения CaRb1144 подробно описан в более ранней работе [12]. Образцы CaK1144 и CaCs1144 были получены с небольшой коррекцией времени термообработки по сравнению с методикой из работы [12], что улучшило состав и сверхпроводящие свойства материалов.

Рентгенофазовый анализ выполнен на *Rigaku MiniFlex 600* ($\text{CuK}\alpha$, 1.5418 Å) в диапазоне $2\Theta = 3\text{--}100^\circ$; измерения проводили в кювете, заполненной аргоном. Параметры кристаллической ячейки уточняли методом *Le Bail* при помощи программного пакета *Jana2020* [13]. Динамическую магнитную восприимчивость определяли на *PPMS-9* (с приставкой *ACMS*). Температурные зависимости магнитной восприимчивости объемных образцов получены в интервале $T = 2\text{--}40$ К в режиме *ZFC* в отсутствии внешнего магнитного поля.

3. Результаты рентгенофазового анализа и магнитных измерений

По результатам рентгенофазового анализа после первичного отжига в исследуемом температурном диапазоне от 850 °С до 1000 °С, была зафиксирована заметная доля примесных 122-фаз для образцов всех трех составов CaK1144 и CaCs1144 . При оптимальной температуре синтеза содержание целевой фазы в образце достигло максимального значения 82

– не менее 97 об. %. Для исследуемых соединений оптимальные температуры составили: 955 °C (CaK1144) и 880 °C (CaCs1144). При дальнейшем увеличении температуры количество примесных фаз снова продолжало расти. Ранее в работе [12] было показано, что для CaRb1144 и EuCs1144 повторная гомогенизация с последующей термообработкой уменьшает количество примесей в образцах. Данный подход был применен и в настоящей работе.

Для CaK1144 последующий цикл термообработки при 900 и 1000 °C практически не изменил концентрацию примесей, тогда как отжиг при 955 °C привёл к исчезновению рефлексов, соответствующих 122-фазам, и к полному исчезновению примесей (рис. 1) после второго отжига. Дальнейшие повторения схемы «термообработка-гомогенизация» приводили к увеличению концентрации примесных фаз, в частности приводили к увеличению доли фазы FeAs, что можно объяснить испарением щелочного или реакцией с материалом тигля или контейнера во время отжига.

Аналогично и для CaRb1144, оптимальной температурой второго этапа термообработки является 900 °C [12], при 850 °C и 950 °C – уровень примесей примерно одинаков (рис. 1).

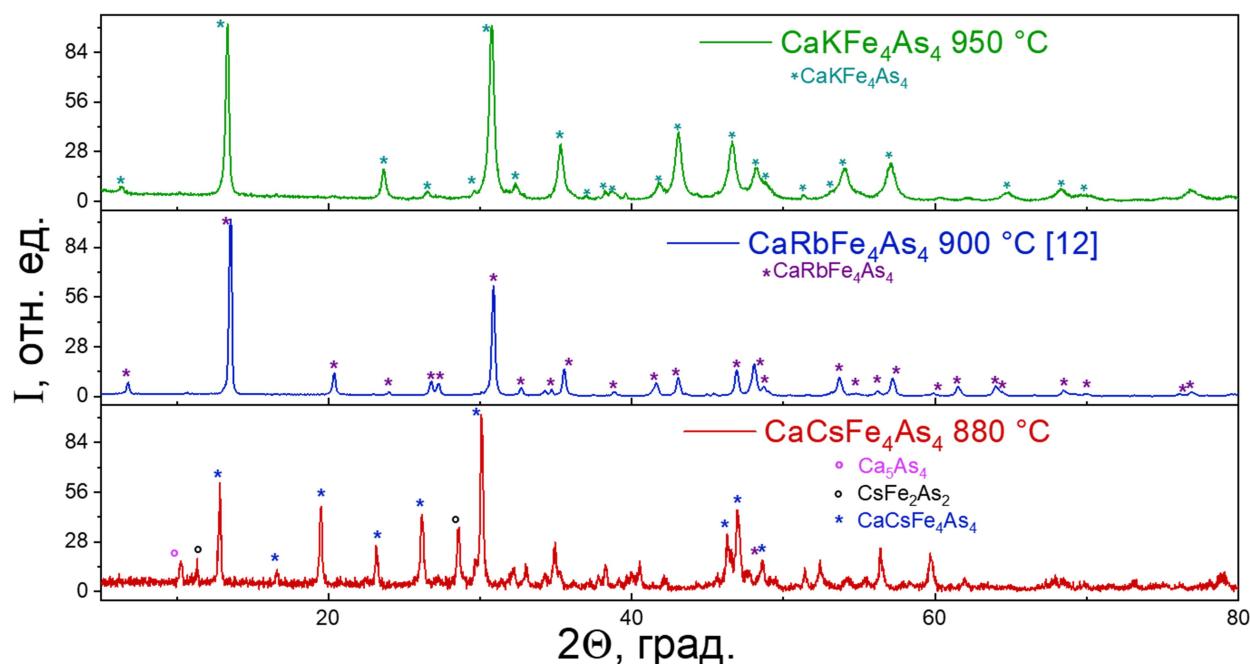


Рис. 1. Дифрактограммы соединений CaKFe₄As₄, CaRbFe₄As₄ и CaCsFe₄As₄.

Параметры элементарной ячейки исследованного соединения уточнены в пространственной группе P4/mmm и составляют: CaKFe₄As₄: $a = 3.8526(6)$ Å и $c = 12.817(2)$ Å, $Rp = 6.385$ %, $wRp = 8.53$ %, что согласуется с литературными данными.

В то же время, повторный размол и отжиг для образцов CaCs1144 значительно ухудшил фазовый состав. Данная особенность синтеза этого соединения говорит о его большей чувствительности к параметрам синтеза, по сравнению с другими соединениями, синтезируемыми в данной работе. Образцы CaCs1144 имеют наименьшую долю примесей при однократной термообработке при температуре в 880 °C (рис. 2 А). Следует отметить, что на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости CaCs1144 при разных температурах синтеза после первой термообработки переход в сверхпроводящее состояние наблюдается только для образцов синтезированных при температуре 880 °C (рис. 2 Б). На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что сверхпроводящий переход существует в образцах CaCs1144, синтезированных в узком диапазоне температур 880 ± 20 °C при отжиге в течение 10 часов.

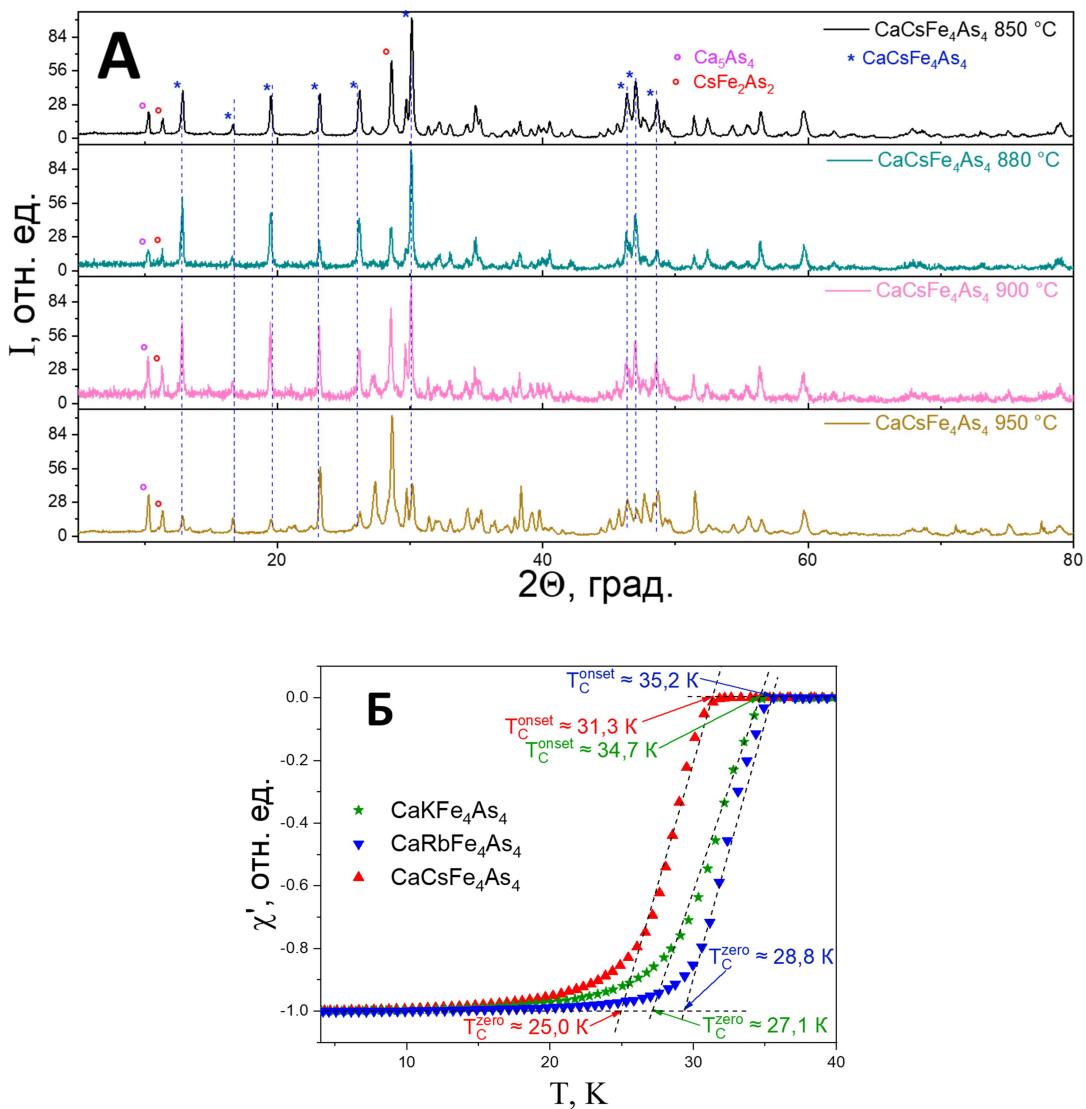


Рис. 2. А) Дифрактограммы CaCs1144 после первого отжига при различных температурах синтеза и Б) зависимость магнитной восприимчивости от температуры соединений CaKFe₄As₄, CaRbFe₄As₄ [12] и CaCsFe₄As₄.

Несмотря на более высокую долю примесей по сравнению с CaRb1144 ($T_{\text{synt}} = 900$ °C) и CaK1144 ($T_{\text{synt}} = 955$ °C), у образца CaCs1144, синтезированного при $T_{\text{synt}} = 880$ °C, ширина перехода в сверхпроводящее состояние ΔT_C на графике температурной зависимости магнитной восприимчивости, сопоставима с значениями ΔT_C упомянутых ранее однофазных образцов и составляет $\Delta T_C \approx 7.6$ K, 6.4 K и 6,3 K, для CaK1144 ($T_{\text{synt}} = 950$ °C), CaRb1144 ($T_{\text{synt}} = 900$ °C) и CaCs1144 ($T_{\text{synt}} = 880$ °C) соответственно.

4. Выводы

Используя метод механоактивации, были получены качественные поликристаллические образцы соединений семейства 1144. Температуры отжига образцов с минимальным количеством примесей составили: для CaK1144 – 955 °C после второго отжига (дальние циклы увеличивают долю FeAs), для CaCs1144 – 880 °C после первого отжига (второй цикл ухудшает фазовый состав). Рентгенофазовый анализ и измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ подтверждают наличие целевой фазы и сверхпроводящих свойств образцов: ширина перехода составляет $\Delta T_c \approx 7.6$ K (CaK1144, $T_{\text{synt}} = 955$ °C) и 6.3 K (CaCs1144, $T_{\text{synt}} = 880$ °C).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 24-72-10109 с использованием оборудования ЦКП ФИАН.

Литература

- [1] V.A. Vlasenko, A.Y. Degtyarenko, A.I. Shilov, A.Y. Tsvetkov, L.F. Kulikova, A.S. Medvedev, K.S. Pervakov. Phase Formation of Iron-Based Superconductors during Mechanical Alloying. Materials Vol: **15** pp. 1-10. (2022) DOI: 10.3390/ma15238438.
- [2] T. Tamegai, D. Miyawaki, S. Pyon, W. Wu, H. Kajitani, N. Koizumi, S. Awaji, Fabrication and Characterization of (Ba,Na)Fe₂As₂ Wires and Tapes. IEEE Transactions on Applied Superconductivity Vol: **31**, pp.1–5. (2021) DOI: 10.1109/TASC.2021.3064543.
- [3] Е.И. Мальцев, К.С. Перваков, В.А. Власенко Синтез железосодержащего сверхпроводника Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ методом механического легирования. Краткие сообщения по физике ФИАН 46, № 8, 248-250 (2019). [E.I. Maltsev, K.S. Pervakov, V.A. Vlasenko. Synthesis of Iron-Based Superconductor Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ by Mechanical Alloying. Bull. Lebedev Phys. Inst. 46 pp.248–250. (2019)] DOI: 10.3103/S1068335619080025
- [4] I.R. Fisher, L. Degiorgi, Z.X. Shen. In-plane electronic anisotropy of underdoped ‘122’ Fe-arsenide superconductors revealed by measurements of detwinned single crystals. Rep. Prog. Phys. Vol: 74 pp.124506. (2011) DOI: 10.1088/0034-4885/74/12/124506.

- [5] G. Mebratie, T. Negussie, G. Kahsay. Synthesis, Characterization, and Measurement of New 1144 - Type Iron - Based Superconductors: A Systematic Review. *Nano Select* pp. e202400124. (2024) DOI: 10.1002/nano.202400124.
- [6] R.L. Stillwell, X. Wang, L. Wang, D.J. Campbell, J. Paglione, S.T. Weir, Y.K. Vohra, J.R. Jeffries. Observation of two collapsed phases in CaRbFe4As4. *Phys. Rev. B* Vol: 100 pp.045152. (2019) DOI: 10.1103/PhysRevB.100.045152.
- [7] M. Bristow, William Knafo, Pascal Reiss, William Meier, Paul C. Canfield, Stephen J. Blundell, Amalia I. Coldea, Competing pairing interactions responsible for the large upper critical field in a stoichiometric iron-based superconductor CaKFe4As4, *Physical Review B*, Vol: **101**, pp. 134502. (2020) DOI: 10.1103/PhysRevB.101.134502
- [8] S.J. Singh, S.J. Cassidy, M. Bristow, S.J. Blundell, S.J. Clarke, A.I. Coldea. Optimization of superconducting properties of the stoichiometric CaKFe4As4. *Supercond. Sci. Technol.* Vol: **33**, pp.025003. (2019) DOI: 10.1088/1361-6668/ab58be.
- [9] Т.К. Ким, К.С. Перваков, В.А. Власенко, А.В. Садаков, А.С. Усольцев, Д.В. Евтушинский, С. Юн, Г. Пёльхен, К. Куммер, Д. Родичев, В.С. Столяров, И.А. Головчанский, Д.В. Вяльых, В. Борисов, Р. Валенти, А. Эрнст, С.В. Еремеев, Е.В. Чулков, В.М. Пудалов Новый магнитный сверхпроводник стехиометрического состава EuRbFe4As4, УФН Том. 192 790–798 (2022) [T. Kim, K.S. Pervakov, V.A. Vlasenko, A.V. Sadakov, A.S. Usoltsev, D. Evtushinsky, S. Jung, G. Poelchen, K. Kummer, D. Roditchev, V.S. Stoliarov, I.A. Golovchanskiy, D.V. Vyalikh, V. Borisov, R. Valenti, A. Ernst, S.V. Eremeev, E.V. Chulkov, V.M. Pudalov. Novel magnetic stoichiometric superconductor compound EuRbFe4As4. *Physics-Uspekhi* Vol: 65, № 7 pp.740–747. (2022)] DOI: 10.3367/UFNe.2021.05.039018.
- [10] K. Kawashima, T. Kinjo, T. Nishio, S. Ishida, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Kihou, H. Eisaki, Y. Yoshida, A. Iyo. Superconductivity in Fe-Based Compound EuAFe4As4 (A = Rb and Cs). *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol: 85 pp.064710. (2016) DOI: 10.7566/JPSJ.85.064710.
- [11] A. Iyo, K. Kawashima, T. Kinjo, T. Nishio, S. Ishida, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Kihou, H. Eisaki, Y. Yoshida. New-Structure-Type Fe-Based Superconductors: CaAFe4As4 (A = K, Rb, Cs) and SrAFe4As4 (A = Rb, Cs). *J. Am. Chem. Soc.* Vol: **138** pp.3410–3415. (2016) DOI: 10.1021/jacs.5b12571.
- [12] А.С. Медведев, А.Д. Денищенко, В.А. Власенко, К.С. Перваков. Синтез методом механохимии стехиометрических сверхпроводников CaRbFe4As4 и EuCsFe4As4, Краткие сообщения по физике ФИАН Том. 52, № 5, 28-34 (2025) A.S. Medvedev, A.D. Denishchenko, V.A. Vlasenko, K.S. Pervakov Synthesis of CaRbFe4As4 and EuCsFe4As4 Stoichiometric Superconductors by Mechanical Alloying. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* Vol: **52**, pp. 208–212. (2025) DOI: 10.3103/S1068335625602195

- [13] V. Petříček, L. Palatinus, J. Plášil, M. Dušek. Jana2020 – a new version of the crystallographic computing system Jana. Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials 238 pp.271–282. (2023) DOI: 10.1515/zkri-2023-0005.

Поступила в редакцию 21 октября 2025 г.

После доработки 11 декабря 2025 г.

Принята к публикации 11 декабря 2025 г.