

УДК 538.9; 538.94; 538.945

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

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  $T_c^{\text{onset}} \approx 34.7 \text{ K}$  и  $31.3 \text{ K}$  для  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$  и  $\text{CaCsFe}_4\text{As}_4$ , соответственно, а ширина сверхпроводящего перехода составила  $\Delta T_c \approx 7.6 \text{ K}$  и  $6.3 \text{ K}$ . 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 ( $\text{AFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{A}$  – щелочноземельный 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  $\text{Ae}$  – щелочной металл) являются самодопированными и не нуждаются в допировании, а также обладают высокими значениями  $T_c \approx 31\text{--}36 \text{ K}$ ,  $J_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$  и  $H_{c2} \sim 90 \text{ Тл}$  при  $4.2 \text{ K}$  [5–7].

Однако соединения семейства 1144 можно синтезировать только в узком диапазоне температур, за пределами которого соединения распадаются на родительские фазы  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  и  $\text{AeFe}_2\text{As}_2$  [8–11]. На данный момент наиболее изучены условия получения соединения  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$  ( $\text{CaK1144}$ ), которое синтезируется в интервале температур от  $920$  до  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  с небольшим количеством примесей фаз 122, исчезающих при приближении к температуре синтеза в  $955 \text{ }^\circ\text{C}$  [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  $\text{CaCsFe}_4\text{As}_4$  ( $\text{CaCs1144}$ ), 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 размола полученные порошки отжигали в печи при температурах 955 °С и 880 °С для  $\text{CaK1144}$  и  $\text{CaCs1144}$  соответственно. Метод синтеза аналогичного соединения  $\text{CaRb1144}$  подробно описан в более ранней работе [12]. Образцы  $\text{CaK1144}$  и  $\text{CaCs1144}$  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.

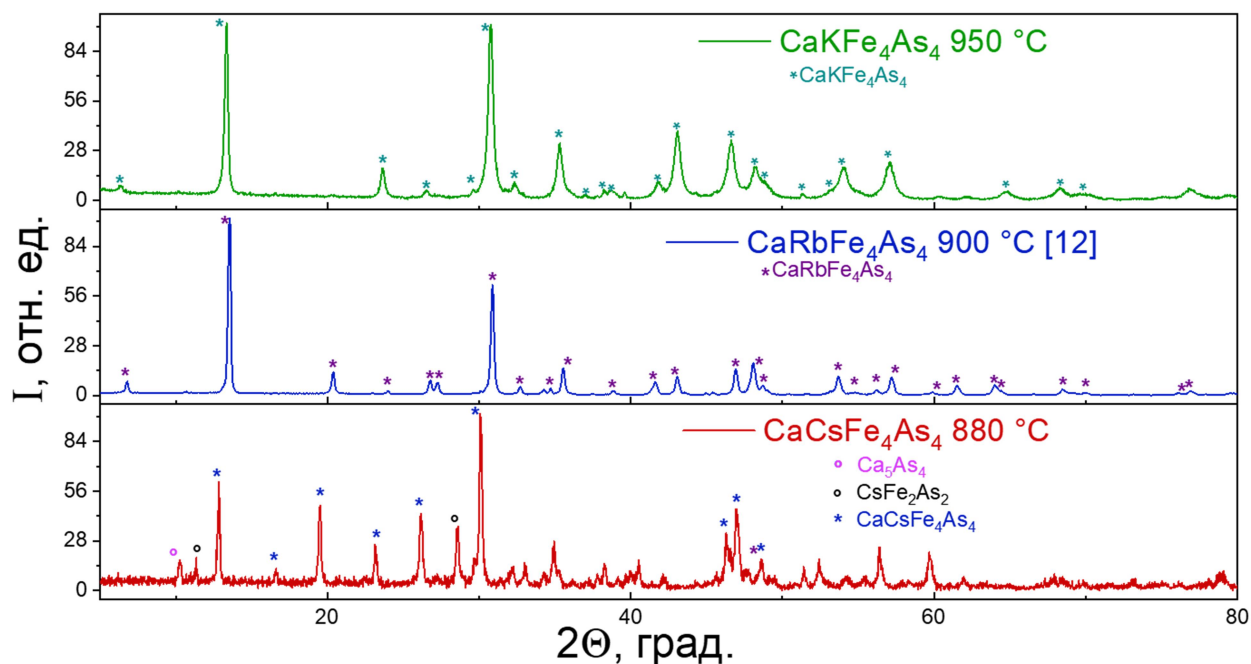
## 3. Результаты рентгенофазового анализа и магнитных измерений

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  $\text{CaK1144}$  и  $\text{CaCs1144}$ . При оптимальной температуре синтеза содержание целевой фазы в образце достигло максимального значения

– не менее 97 об. %. Для исследуемых соединений оптимальные температуры составили: 955 °С (CaK1144) и 880 °С (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 °С практически не изменил концентрацию примесей, тогда как отжиг при 955 °С 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.

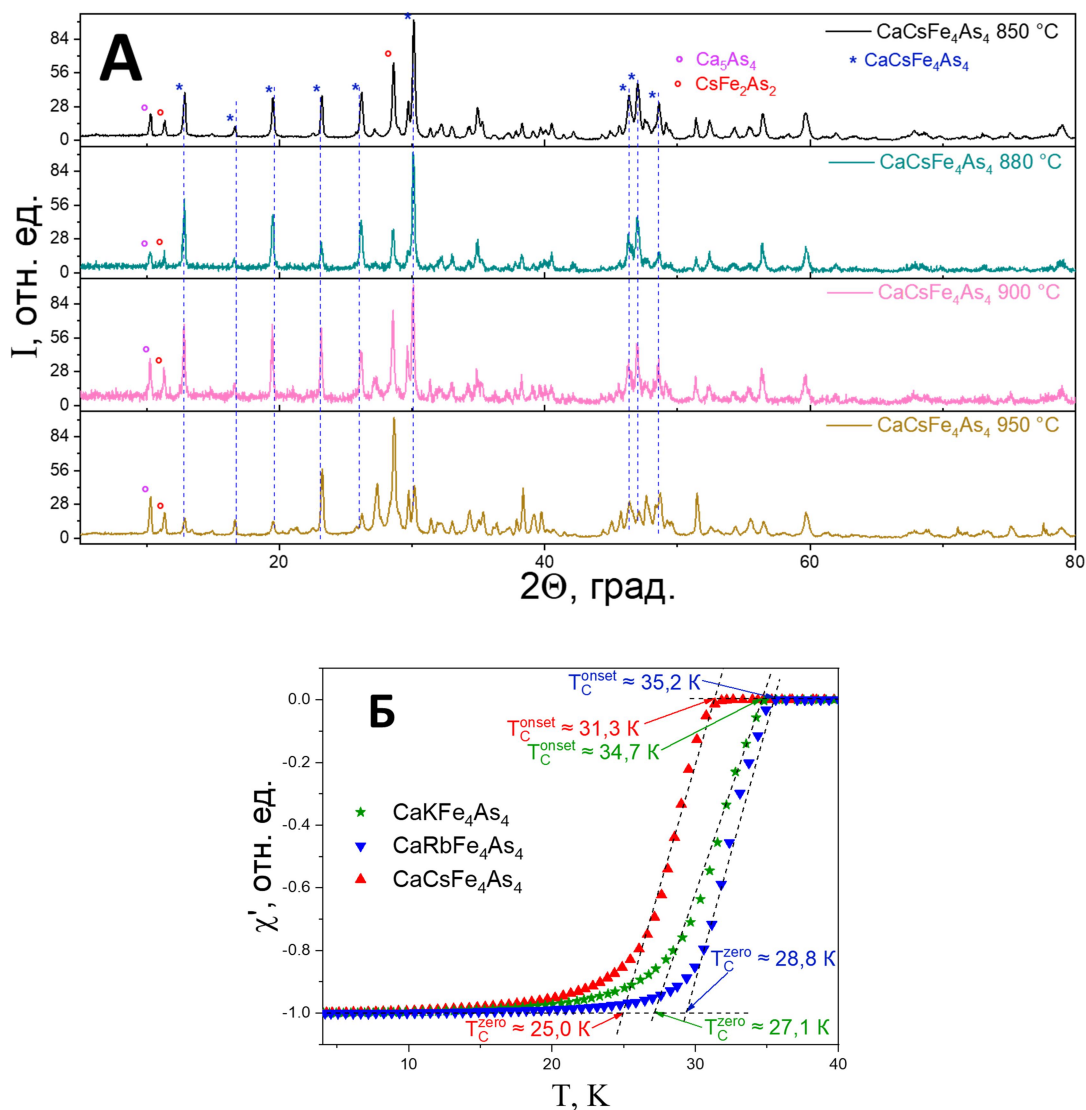
Аналогично и для CaRb1144, оптимальной температурой второго этапа термообработки является 900 °С [12], при 850 °С и 950 °С – уровень примесей примерно одинаков (рис. 1).



**Рис. 1.** Дифрактограммы соединений  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ ,  $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$  и  $\text{CaCsFe}_4\text{As}_4$ .

Параметры элементарной ячейки исследованного соединения уточнены в пространственной группе  $P4/mmm$  и составляют:  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ :  $a = 3.8526(6) \text{ \AA}$  и  $c = 12.817(2) \text{ \AA}$ ,  $R_p = 6.385 \%$ ,  $wR_p = 8.53\%$ , 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  $880 \pm 20^\circ\text{C}$  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 CaKFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>, CaRbFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub> [12] и CaCsFe<sub>4</sub>As<sub>4</sub>.

Несмотря на более высокую долю примесей по сравнению с CaRb1144 ( $T_{\text{synt}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и CaK1144 ( $T_{\text{synt}} = 955\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), у образца CaCs1144, синтезированного при  $T_{\text{synt}} = 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ширина перехода в сверхпроводящее состояние  $\Delta T_c$  на графике температурной зависимости магнитной восприимчивости, сопоставима с значениями  $\Delta T_c$  упомянутых ранее однофазных образцов и составляет  $\Delta T_c \approx 7.6\text{ K}$ ,  $6.4\text{ K}$  и  $6.3\text{ K}$ , для CaK1144 ( $T_{\text{synt}} = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), CaRb1144 ( $T_{\text{synt}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и CaCs1144 ( $T_{\text{synt}} = 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) соответственно.

#### 4. Выводы

Используя метод механоактивации, были получены качественные поликристаллические образцы соединений семейства 1144. Температуры отжига образцов с минимальным количеством примесей составили: для CaK1144 –  $955\text{ }^{\circ}\text{C}$  после второго отжига (дальнейшие циклы увеличивают долю FeAs), для CaCs1144 –  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  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  $\Delta T_c \approx 7.6\text{ K}$  (CaK1144,  $T_{\text{synt}} = 955\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и  $6.3\text{ K}$  (CaCs1144,  $T_{\text{synt}} = 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 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)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 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<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 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<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 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  $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$ . 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  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ , 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  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ . 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. Вялых, В. Борисов, Р. Валенти, А. Эрнст, С.В. Еремеев, Е.В. Чулков, В.М. Пудалов Новый магнитный сверхпроводник стехиометрического состава  $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ , УФН Том. 192 790–798 (2022) [T. Kim, K.S. Pervakov, V.A. Vlasenko, A.V. Sadakov, A.S. Usol'tsev, 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. Ereemeev, E.V. Chulkov, V.M. Pudalov. Novel magnetic stoichiometric superconductor compound  $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ . 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  $\text{EuAFe}_4\text{As}_4$  ( $A = \text{Rb}$  and  $\text{Cs}$ ). 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:  $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) and  $\text{SrAFe}_4\text{As}_4$  ( $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ ). 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  $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$  и  $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$ , 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  $\text{CaRbFe}_4\text{As}_4$  and  $\text{EuCsFe}_4\text{As}_4$  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.