

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ

ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

«ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ»

Факультет физики

Мальцев Евгений Игоревич

СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $\text{SrFe}_{(2-x)}\text{Ni}_x\text{As}_2$ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ $H_{c2}(T)$

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

по направлению подготовки 03.03.02 ФИЗИКА

образовательная программа «Физика»

Научный руководитель

ВК.НС.

В. А. Власенко

Москва 2020

Аннотация

В данной работе представлены результаты исследования технологии синтеза монокристаллов $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, результаты измерений зависимости $R(T)$ кристаллов в полях до 16 Т в параллельной и перпендикулярной плоскости ab ориентациях поля, а также результаты анализа зависимости $H_{c2}(T)$ в приближении двузонной модели. Анализ показал, что данное соединение является многозонным, а суперпозицию нескольких электронных зон можно представить в виде двух зон, анизотропной и почти изотропной, с сильным межзонным взаимодействием. При этом анизотропная зона определяет поведение зависимости $H_{c2}(T)$ вблизи T_c , а изотропная – в остальном температурном диапазоне.

Дополнительно, здесь представлены результаты исследования влияния времени механоактивации на материал $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ и влияния температуры отжига на его сверхпроводящие свойства, и результаты измерения петель намагниченности полученного материала. Было установлено, что необходимое время механоактивации составляет около 120 минут, а температура отжига (длительностью 1 час) – 850 °С. Значение J_c в таком материале составляет порядка 10^4 А/см² при 4 К в поле 9 Т.

In this work we present results of the investigation of the $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ single crystal synthesis features, $R(T)$ measurements in magnetic fields up to 16 T parallel to the c and ab planes and analysis of the $H_{c2}(T)$ dependence approximation. Our analysis showed that $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ is a multiband superconductor with strong interband interaction. And its multiband behavior can be described within two-band model with a high diffusivity anisotropic band and low diffusivity almost-isotropic band. Anisotropic band dominate at the temperatures close to T_c , whereas at a lower temperatures almost-isotropic starts to dominate.

In addition, here presented results of a study of mechanical alloying time effect on a $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ material, investigation of heat treatment temperature influence on its superconducting properties, and magnetization loops measurements

M(H) of annealed sample. It was found that the required time of mechanical alloying is about 120 minutes and temperature of a 1 hour annealing is 850 °C. The J_c values in obtained material is an order of 10^4 A/cm² at 4 K in magnetic field 9 T.

Оглавление

1. Введение	5
2. Сверхпроводники на основе железа	7
Семейства 1111 и 111	9
Семейство 11	11
Семейство 122	12
$\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$	13
Прикладные исследования.....	15
3. Цели и задачи	17
4. Методики и экспериментальные установки.....	19
Методы синтеза.....	19
Измерение рентгеновских дифрактограмм	23
Сканирующий электронный микроскоп.....	26
Измерение АС магнитной восприимчивости χ_{ac}	30
Модели описания зависимости $H_{c2}(T)$	31
5. Синтез и исследование $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$	38
Синтез.....	38
Состав выращенных кристаллов	40
Измерение АС магнитной восприимчивости $\chi'(T)$	41
Измерение зависимости $R(T,H)$	43
Верхнее критическое поле $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$	46
Верхнее критическое поле $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$	48
6. Синтез и исследование $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$	52
Синтез.....	52
Элементное распределение в образцах.....	55
Измерение зависимости АС магнитной восприимчивости $\chi'(T)$	57
Измерение плотности критического тока J_c	58
7. Выводы.....	60
Благодарности.....	63
Список литературы	64

1. Введение

Долгое время считалось, что магнитные атомы подавляют сверхпроводимость, так как обладают большим магнитным моментом. В этом случае статическое упорядочение электронных спинов мешает динамическому формированию куперовских пар. Поэтому открытие высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе железа было удивительным событием, которое привлекло к себе обширное внимание.

Сверхпроводники (СП) на основе железа обладают большим разнообразием вариаций химического состава, и сейчас известно несколько крупных семейств. Наиболее изученными из них являются 1111, 122, 111 и 11 [1-3], но кроме них существуют также 112 [4], 245 [5], 42622 [6] и недавно открытое семейство 1144 [7]. Эти цифры обозначают стехиометрические индексы в формулах соединений, и по ним названы соответствующие семейства. Каждый тип имеет различные электрические и магнитные свойства, включая антиферромагнитные полуметаллы, параметаллы Паули и антиферромагнитные Моттовские изоляторы [8].

Причина данных особенностей и широкого спектра интересных свойств (нематическое состояние, изменение симметрии параметра порядка [9,10]) в сложной многозонной электронной структуре. Так, согласно *ab initio* расчетам [11], основанным на теории функционала плотности (DFT), поверхность Ферми BaFe_2As_2 состоит из трех листов дырочного типа в центре зоны Бриллюэна и двух листов электронного типа в четырех углах зоны. Листы в центре имеют цилиндрическую форму в направлении k_z , что отражает квазидвумерную природу атомной структуры. Для железосодержащих сверхпроводников типичны вложенные электронные и дырочные карманы с сильным межзонным взаимодействием. Причем из-за некоторых типов воздействия на материал данные карманы могут исчезать на уровне Ферми или наоборот появляться.

Разнообразие сверхпроводящих соединений и множество параметров «настройки» предоставляют отличные возможности для систематических и

сравнительных исследований, благодаря которым исследователи лучше узнают природу сверхпроводимости и открывают новые аспекты. Кроме того, СП на основе железа обладают высокими значениями критической температуры T_c , критического поля H_{c2} и критического тока J_c . Что обусловило интерес к данным соединениям в области практического применения. Работы по совершенствованию процесса изготовления сверхпроводящих проводов из железосодержащих сверхпроводников активно ведутся, и максимальный критический ток уже достиг уровня коммерческих сверхпроводящих проводов на основе металлов. Поэтому соединения данного класса до сих пор являются объектами интенсивных теоретических, экспериментальных и прикладных исследований.

Основные результаты, полученные в ходе данной работы, были опубликованы в следующих работах:

- 1) Мальцев Е. И. и др. Верхнее критическое поле двузонного сверхпроводника $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ // Письма в ЖЭТФ. – 2020. – Т. 111. – №. 7-8. – С. 475.
- 2) Мальцев Е. И., Перваков К. С., Власенко В. А. Синтез железосодержащего сверхпроводника $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ методом механохимического активирования // Краткие сообщения по физике Физического института им. ПН Лебедева Российской Академии Наук. – 2019. – Т. 46. – №. 8.

А также на XXIV международном симпозиуме «Нанозифика и наноэлектроника» (Россия, Нижний Новгород 10-13 марта 2020) был представлен стендовый доклад «Исследование $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ в приближении двузонной модели».

2. Сверхпроводники на основе железа

Железосодержащие сверхпроводники принадлежат к классу необычных сверхпроводников, то есть данные сверхпроводники невозможно полностью описать в рамках теории Бардина-Купера-Шриффера (теории БКШ [12]). Необычная сверхпроводимость в сильно-коррелированных материалах часто возникает в фазах, испытывающих некое упорядочение, например, магнитное. Изменение параметров, таких как внешнее давление или химический состав, позволяет влиять на эти фазы и индуцировать фазовые переходы. СП на основе железа являются хорошей платформой для изучения таких фазовых переходов. Особенность этих материалов в том, что в них наблюдается сложное взаимодействие высокотемпературной сверхпроводимости, антиферромагнитного упорядочения, структурных искажений и орбитального упорядочения.

СП на основе железа были впервые открыты в 2006 году в работе [13] с соединением LaFePO с критической температурой $T_c = 4 \text{ K}$. Затем в 2007 году было обнаружено еще одно соединение LaNiAsO [14] с $T_c = 2.4 \text{ K}$, а в 2008 критическая температура в этом классе соединений резко увеличилось до 26 K в новом открытом соединении $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [15]. Электрические и магнитные свойства оксипниктидов, как еще называют данные сверхпроводники, с $3d$ переходными металлами (ПМ) сильно меняются вместе с переходным металлом. Попытки синтеза оксипниктидов с ПМ групп 3-7 и медью не дали результата даже при высоком давлении порядка 9 ГПа , и не было обнаружено явной корреляции между типом используемого ПМ и стабильностью соединения 1111. Объемная сверхпроводимость появляется при использовании Fe и Ni, их схожесть в том, что оба обладают четным числом $3d$ электронов, однако в соединения с использованием Cr с $3d^4$ электронной конфигурацией сверхпроводимость не обнаружена [16]. Уровень Ферми родительских соединений в основном определяется пятью $3d$ орбиталями Fe, поэтому железо играет центральную роль в сверхпроводимости данного класса материалов.

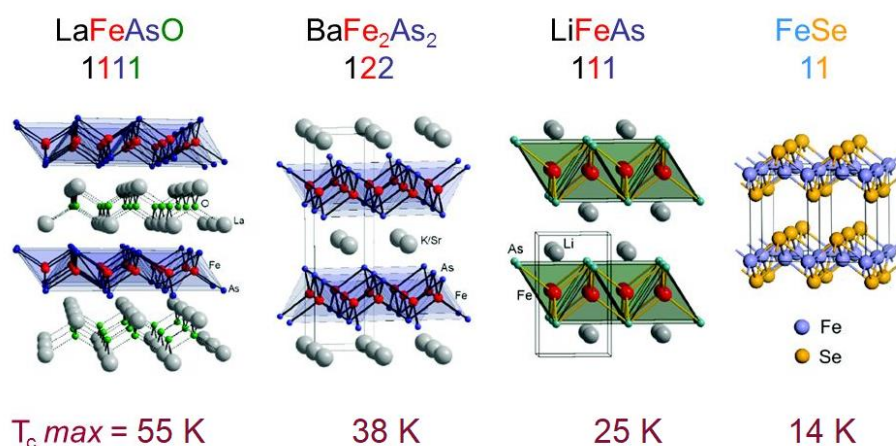


Рисунок 1 Структуры семейств 1111, 122, 111 и 11

После первого сообщения о $T_c = 26 \text{ K}$ в $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ были открыты десятки новых сверхпроводников на основе железа. Все эти материалы содержат общий блок – квадратную планарную решетку ионов Fe^{2+} , находящуюся между двумя слоями ионов Pn или Ch, где Pn и Ch – ионы группы пниктидов и халькогенидов (обычно As и Se), соответственно. При этом каждый ион Fe^{2+} находится в центре тетраэдра, в узлах которого расположены Pn или Ch. Кристаллическая структура семейств 1111 (LaFeAsO , SmFeAsO , PrFeAsO [17-19]), 122 (BaFe_2As_2 , SrFe_2As_2 , CaFe_2As_2 [20-22]), 111 (LiFeAs , NaFeAs , LiFeP [23-25]) и 11 (FeSe [26]) представлена на рисунке 1.

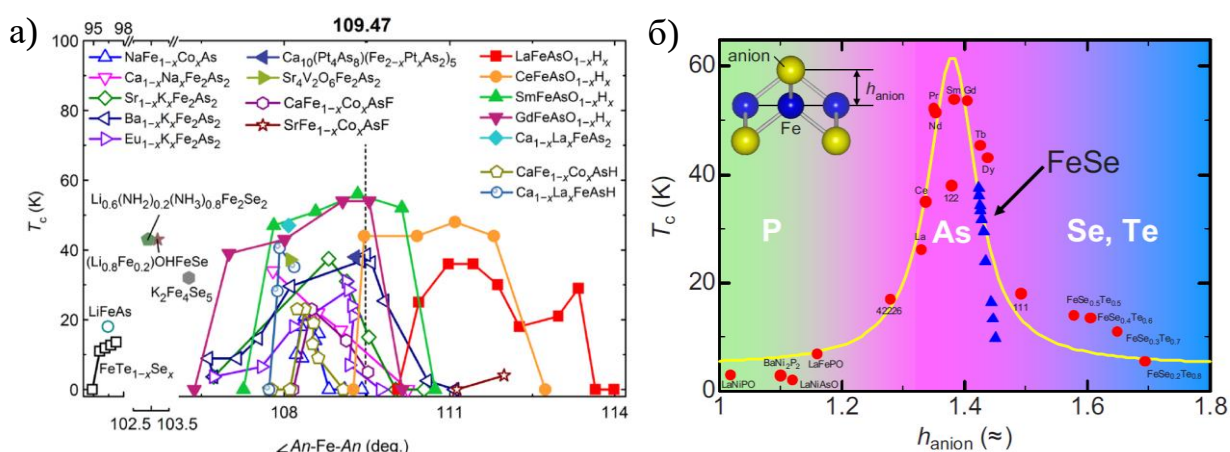


Рисунок 2 Зависимость T_c а) от угла связи анион-Fe-анион, б) от высоты аниона h_{anion} [27,28]

В железосодержащих сверхпроводниках существует четкая корреляция между значением T_c и углом связи анион-Fe-анион в активных слоях (FePn или FeCh) [27]. При изменении внешнего давления или уровня допирования

меняется значение угла связи. Как правило, на фазовых диаграммах железосодержащих СП T_c – $\angle \text{An-Fe-An}$ область сверхпроводимости имеет вид купола, фазовые диаграммы некоторых сверхпроводников представлены на рисунке 2.а. Также можно отметить, что у большинства из них наибольшее значение T_c достигается при величине угла 109.47° , но есть и исключение, например, семейство 11. Подобная корреляция наблюдается и между T_c и высотой аниона в активном слое h_{anion} [28] (рисунок 2.б). Из-за этого можно предположить, что электронные, магнитные и сверхпроводящие свойства железосодержащих сверхпроводников по своей природе связаны со своими структурными параметрами.

Семейства 1111 и 111

Семейство 1111 состоит из соединений, образованных металлическими проводящими слоями FeAs (FeP), чередующимися с изолирующими слоями LnO, где Ln – редкоземельный элемент. В этом семействе существуют соединения, родительские фазы которых являются сверхпроводниками без допирования, например, LaFePO, и соединения, которые без допирования являются антиферромагнетиками (АФМ) при низких температурах, например, CeFeAsO_{1-x}F_x [29]. При этом с увеличением уровня замещения антиферромагнитное упорядочение в таких соединениях подавляется, и сверхпроводимость возникает только при полном его подавлении.

В недопированных пниктидах железа типа 1111 структурный и магнитный фазовые переходы происходят при немного различных температурах. В экспериментах по рассеянию нейтронов на LaFeAsO [30] наблюдается резкий структурный переход из высокотемпературной тетрагональной фазы в низкотемпературную моноклинную при 155 К. В то время как антиферромагнитное упорядочение начинается только при 137 К. Электронное допирование соединений 1111 показало хорошие результаты, значительно увеличив T_c . Например, в соединениях PrFeAsO_{0.89}F_{0.11} и SmFeAsO_{0.9}F_{0.1} T_c равно 52 и 55 К, соответственно [31,32].

Одним из уникальных свойств сверхпроводников на основе железа является возможность изовалентного допирования, примером такого допирования в системе 1111 является замещение As на P. Изовалентное замещение не привносит в систему носителей заряда, вместо этого оно изменяет локальную геометрию вокруг атомов железа, что, в свою очередь, ослабляет антиферромагнитное упорядочение. И так как родительские соединения пниктидов железа являются металлами с достаточным количеством носителей для возникновения сверхпроводимости, основной эффект изовалентного замещения именно в ослаблении АФМ упорядочения.

К семейству 111 железосодержащих сверхпроводников относятся соединения, в которых слои FeAs (FeP) разделены двумя слоями щелочных металлов, образующих пирамидальную структуру. В этом семействе сверхпроводимость возникает в недопированных родительских фазах, основными представителями являются LiFeAs с T_c 18 К [23] и NaFeAs с T_c 9 К [24]. В отличие от остальных семейств в экспериментах по рассеянию нейтронов и рентгеновского излучения в недопированных соединениях 111 структурный и магнитный переходы не обнаружены [33]. Однако при допировании соединения вакансиями по позициям щелочного металла появляются и структурный переход, и магнитное упорядочение, при этом они наблюдаются при различных температурах. Кроме того, при таком замещении возрастает T_c (до 23 К в $\text{Na}_{1-x}\text{FeAs}$ [34]). А замена Fe на Co или Ni в соединениях 111 подавляет магнетизм и улучшает сверхпроводящие свойства.

Несмотря на высокие значения критических параметров T_c и H_{c2} [35,36], соединения обоих семейств малоприспособлены для широкого практического применения. Соединения типа 1111 сложно синтезировать, так как необходимо прикладывать высокое внешнее давление из-за того, что сверхпроводящая фаза данных соединений метастабильна и не образуется при нормальном давлении. А соединения системы 111 быстро деградируют на воздухе, что резко ограничивает области их потенциального применения.

Семейство 11

Простейшей структурой обладает семейство 11, соединения которого состоят только из слоев FeCh (Ch = Se, S, Te). Типичным представителем данного семейства является FeSe с T_c около 8 К. Объемный FeSe, как и другие соединения железосодержащих сверхпроводников, испытывает структурный переход из тетрагональной фазы в орторомбическую с температурой перехода около 90 К [26]. Но в отличие от многих других СП на основе железа, структурный переход в FeSe не сопровождается возникновением магнитного упорядочения. При приложении внешнего давления температура структурного перехода подавляется. При давлении около 1 ГПа возникает магнитно-упорядоченная фаза [37], а температура сверхпроводящего перехода резко возрастает и достигает максимального значения $T_c = 37$ К при давлении порядка 7 ГПа [38].

Следует отметить, что соединение FeSe на самом деле не является стехиометричным – это общепринятое обозначение для FeSe_{0.88}. При электронном допировании данного соединения в отличие от представителей других систем происходит подавление сверхпроводимости и уменьшение T_c (Fe_{1-x}Co_xSe, Fe_{1-x}Ni_xSe [39,40]), так как оно изначально самодопировано электронами. При изовалентном замещении позиций Se происходит возрастание критической температуры и увеличение значений H_{c2} (FeSe_{1-x}Te_x с $T_c = 14$ К [41], FeSe_{1-x}S_x с $T_c = 10.7$ К [42]). На рисунке 2.б (синими треугольниками обозначен FeSe под давлением) можно видеть, что химическое давление, возникающее вследствие изовалентного замещения Se на Te в объемном FeSe, влияет на материал схожим образом, что и приложенное внешнее давление. Происходит изменение высоты аниона, и возрастает критическая температура. При интеркаляции FeSe различными молекулами, то есть при их внедрении между слоями FeSe, T_c значительно увеличивается, до значений порядка 45 К [43].

Еще одной интересной особенностью FeSe является то, что в монослое FeSe T_c в несколько раз больше, чем у объемного материала. Критическая

температура монослоя FeSe, выращенного на подложке SrTiO₃, составляет 60-80 К [44], а в одной из работ было получено значение более 100 К [45]. In situ измерения с помощью СТМ в одной из таких пленок показали открытие щели около 20 мэВ при температуре ниже 45 К.

Семейство 122

Материалы типа 122 вместе с BaFe₂As₂, одним из наиболее заметных соединений среди всех СП на основе железа, изучаются наиболее активно. Это связано с относительной простотой приготовления кристаллов с подходящими для исследования размерами, а также с большим количеством вариантов химического замещения, которые приводят к возникновению сверхпроводимости.

Соединения семейства 122 обладают слоистой структурой, состоящей из слоев FeAs, чередующихся с одним слоем щелочных или щелочноземельных металлов, образующих квадратную решетку. После соединений семейства 1111 максимальным значением T_c при нормальном давлении обладают соединения именно этого типа. Наибольшее значение $T_c = 38$ К было достигнуто в соединении Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ [46].

В системе 122 в недопированных родительских фазах при низких температурах происходит антиферромагнитное упорядочение. Как и в системе 1111 с увеличением уровня замещения антиферромагнитный переход подавляется, однако в отличие от 1111 в системе 122 существует область замещения, при которой антиферромагнитное упорядочение и сверхпроводимость сосуществуют. А оптимальный уровень допирования, при котором T_c максимально, также является уровнем, когда температура Нееля (T_N) достигает 0 К. Сверхпроводимость в этих соединениях возникает как в случае электронного, так и в случае дырочного замещений. При этом, в соединениях, допированных дырками (замещение позиций щелочноземельных металлов щелочными), T_c выше и составляет порядка 30-35 К (Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ [46], Ba_{1-x}Na_xFe₂As₂ [47], Sr_{1-x}K_xFe₂As₂ [48]). В то время как

в соединениях допированных электронами (замещение позиций Fe переходными металлами) типичные значения T_c ниже и равны порядка 20-25 К ($\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ [49], $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ [50], $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ [51]). Также сверхпроводимость возникает и при изовалентном замещении As на P ($\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ с $T_c = 30$ К [52], $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ с $T_c = 33$ К [53]).

А в недавней работе в соединении $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ был обнаружен новый тип сосуществования сверхпроводимости и магнетизма, ранее не наблюдавшийся ни в одном из типов сверхпроводников [54]. В узком диапазоне допирования ($0.7 < x < 0.85$) вследствие нарушенной симметрии обращения времени в данном сверхпроводнике возникают спонтанные токи, генерирующие магнитные поля, то есть сверхпроводник становится источником магнитного поля.

Отличительной особенностью железосодержащих СП является то, что большинство из них обладает высокими значениями H_{c2} по сравнению с используемыми сейчас NbTi и Nb_3Sn [55,56]. Кроме больших критических полей еще одним преимуществом сверхпроводников на основе железа является низкое значение показателя анизотропии $\gamma_H = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$, которое к тому же уменьшается при увеличении поля. Значение γ_H в соединениях 122 снижается до значений 1.5 при низких температурах, что сравнимо со значениями MgB_2 , и предполагает малое влияние термических флуктуаций. Эти особенности соединений 122 в совокупности с простотой синтеза и практически отсутствием деградации на воздухе делают сверхпроводники данной системы отличными кандидатами для практического применения.

$\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$

Соединение $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, принадлежащее к семейству 122, выделяется из ряда данных сверхпроводников своим низким значением T_c ($< 10\text{K}$) и низким, по сравнению с остальными представителями 122, значением $H_{c2}(0)$ [57]. В то время как соединение $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ хорошо в этот ряд вписывается и имеет критическую температуру 32К [48]. То есть допированное дырками

родительское соединение SrFe_2As_2 своими характеристиками похоже на другие соединения 122 с дырочным допированием. Соединение SrFe_2As_2 с частичным замещением железа на кобальт (соседний с никелем элемент) имеет критическую порядка 20 К [51], и тоже вписывается в ряд соединений 122. А сверхпроводник $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ имеет T_c в два раза меньше, чем можно было ожидать.

Родительское соединение SrFe_2As_2 является антиферромагнетиком с температурой перехода около 200 К [58], фазовые диаграммы данного соединения при электронном допировании представлены на рисунке 3. При добавлении электронов в систему температура магнитоструктурного перехода подавляется, пока при определенном уровне замещения ($x = 0.2$ для Co, $x = 0.16$ для Ni) переход не исчезает полностью. Сверхпроводимость в соединении SrFe_2As_2 наблюдается интервалах $x = [0.1, 0.22]$ (Ni) и $x = [0.2, 0.4]$ (Co).

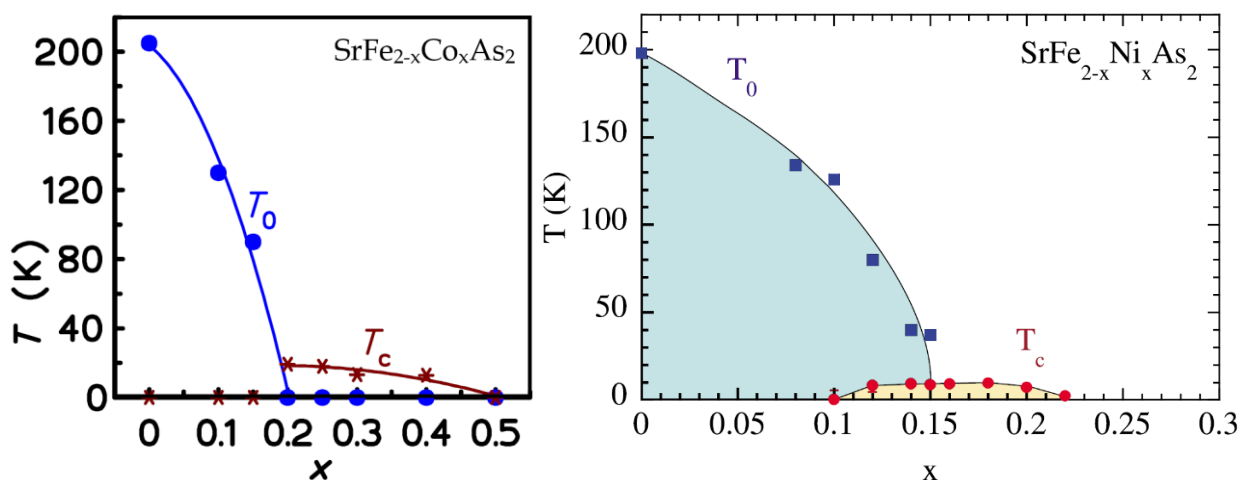


Рисунок 3 Фазовые диаграммы T - x соединений $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ и $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ [51,57]

Согласно измерениям сопротивления Холла в зависимости от температуры и магнитного поля $R_H(T,H)$ в соединении $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ преимущественно электронный тип проводимости с концентрацией носителей заряда $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре [58]. Это согласуется с результатами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) соединения $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$, показывающими, что в допированном кобальтом соединении электронная поверхность Ферми является

доминирующей [59]. У образцов $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ с уровнем замещения $0 < x < 0.08$ при температуре, совпадающей с температурой магнитоструктурного перехода, концентрация носителей начинает уменьшаться и достигает значений около 10^{21} см^{-3} при низких температурах. А у образцов с уровнем $x > 0.08$ концентрация носителей при уменьшении температуры не изменяется.

Значения наклона dH_{c2}/dT $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ на кривой $H_{c2}(T)$, несмотря на низкую температуру, схожи с таковыми для других представителей 122. И на текущий момент ни один из экспериментов с данным соединением не выявил принципиального отличия от остальных железосодержащих СП.

Прикладные исследования

Железосодержащие сверхпроводники обладают несколькими примечательными свойствами, такими как: высокое критическое поле H_{c2} , высокое значение критического тока J_c и металлический тип междоменных границ. Эти свойства позволяют рассчитывать на широкое применение данных сверхпроводников для изготовления проводов. А сосуществование сверхпроводимости и магнетизма делает их привлекательными для применения в области спинтроники.

Самым распространенным методом изготовления проводов из сверхпроводников является метод порошка в трубе (powder-in-tube, PIT), его успешно применяли для изготовления проводов из висмутовых купратов (Bi2223) и MgB_2 , и сейчас доступны коммерческие провода километровой длины [60]. Вскоре после открытия ВТСП на основе железа были получены первые сообщения об успешном изготовлении F-La1111 и F-Sm1111 проводов с использованием данного метода [61,62]. И хотя в данных работах не наблюдали высоких значений транспортного тока I_c , измерения намагниченности выявили, что в ядре провода T_c равно 52 К, а J_c равен примерно $4 \times 10^3 \text{ А/см}^2$ при 5 К, а также слабую зависимость J_c от магнитного

поля. Что послужило вдохновляющим первым шагом на пути к изготовлению сверхпроводящих проводов из пниктидов железа.

После этого та же группа методом PIT изготовила провода K-Sr122 [63]. Чтобы получить высокое значение I_c , они усовершенствовали процесс производства, добавив к реагентам Ag для улучшения роста зерен. В данном проводе успешно наблюдали транспортный ток J_c 1.2×10^3 А/см² при 4.2 К. Затем были опубликованы многие работы по изготовлению сверхпроводящих проводов из соединений семейств 1111, 122 [64], и 11 [65] с высокими значениями J_c . А транспортные значения J_c уже достаточно высоки и достигают порядка 0.1 МА/см² в поле 10 Т при 4.2 К, что превосходит общепринятую отсечку для использования материала на практике.

Среди всех железосодержащих сверхпроводников наиболее подходят для практического применения соединения семейства 122, так как обладают высокими значениями $H_{c2} > 60$ Т при 20 К [66], низкой анизотропией ($\gamma < 2$) и простотой изготовления по сравнению с семейством 1111. Критический угол в соединениях 122, при котором начинается заметное влияние на сверхпроводящий ток, составляет 9° [67], что существенно снижает влияние эффекта слабой связи между зернами по сравнению с YBCO, где угол порядка $3-5^\circ$. Это означает, что для изготовления проводов из сверхпроводников на основе железа применим масштабируемый PIT метод, то есть из этих материалов возможно создавать длинные провода с высокими значениями J_c . В 2016 году впервые был изготовлен сверхпроводящий провод из соединения 122 длиной 100 м. Что продемонстрировало на практике возможность производства проводов из железосодержащих сверхпроводников для создания высокополевых сверхпроводящих магнитов.

Среди сверхпроводников семейства 122 одним из наиболее вероятных кандидатов для практического применения является соединение $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$, так как обладает хорошей совокупностью критических параметров T_c , H_{c2} и J_c , а также низким значением анизотропии γ_n .

3. Цели и задачи

В системе 122 железосодержащих сверхпроводников давно известна закономерность: допированные дырками соединения обладают критической температурой T_c порядка 30-35 К, в то время, как соединения, допированные электронами, обладают T_c около 20-25 К. Однако соединения 122 на основе стронция $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ и $\text{SrFe}_{2-x}\text{Pd}_x\text{As}_2$ не укладываются в данную закономерность, их $T_c < 10$ К, а критические поля меньше характерных для 122 значений. Данные соединения слабо изучены и из-за своего отличия от других соединений 122 представляют интерес для детального изучения их свойств. Поэтому целью данной работы было исследовать особенности соединения $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ на основе данных аппроксимации зависимости $H_{c2}(T)$.

Практическое применение результатов экспериментальных исследований является важной составляющей технологического прогресса, при этом открываются широкие перспективы для новых экспериментальных исследований. Поэтому еще одной целью было исследовать применимость масштабируемого метода механоактивации для синтеза соединения $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. Выбор соединения обусловлен его низкой анизотропией сверхпроводящих свойств, наибольшим значением T_c при нормальном давлении среди соединений 122 и большим критическим током J_c .

Поэтому в данной работе были сформулированы цели: исследовать особенности соединений системы $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ и синтезировать $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ методом механоактивации.

Для этого были поставлены следующие задачи:

- 1.1 Синтезировать монокристаллы сверхпроводников системы $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ и исследовать состав выращенных кристаллов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.
- 1.2 Охарактеризовать кристаллы с помощью измерения зависимости АС магнитной восприимчивости $\chi'(T)$.
- 1.3 Измерить зависимости сопротивления от температуры в полях до 16 Т в продольной и поперечной ориентациях поля.

- 1.4 На известных многозонных сверхпроводниках системы $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ отработать численную аппроксимацию данных $H_{c2}(T)$ двузонной моделью.
- 1.5 На основании аппроксимации данных $H_{c2}(T)$ установить применимость моделей для описания сверхпроводника $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$.
- 2.1 Методом механоактивации синтезировать фазу $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ и определить оптимальное время механообработки.
- 2.2 Провести термообработку материала.
- 2.3 Исследовать поверхность материала с помощью рентгеноструктурного анализа и сканирующего электронного микроскопа
- 2.4 Провести измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости и магнитного момента в магнитных полях материала $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$.

4. Методики и экспериментальные установки

Методы синтеза

Основным методом выращивания монокристаллов в лабораторных условиях является метод синтеза из расплава. Компоненты загружают в тугоплавкий тигель, после чего в печи нагревают до температур выше температуры плавления синтезируемого соединения. При высокой температуре элементы реагируют друг с другом, а за счет диффузии происходит выравнивание концентрации элементов в расплаве. Затем печь медленно охлаждают, со скоростью около 1-5 °С/ч, до температур ниже температуры кристаллизации синтезируемого соединения. Для синтеза кристаллов из расплава лучше всего подходят соединения без полиморфных модификаций и не разлагающиеся в процессе плавления.

Достоинством данного метода можно считать относительную простоту приготовления шихтового состава, а также размер выращенных монокристаллов. Недостатками же являются низкая скорость производства (время роста кристаллов составляет несколько недель) и сложность контролирования стехиометрического состава в процессе синтеза кристаллов, если в состав входят легколетучие элементы.

Одной из модификаций этого метода является метод выращивания во флюсе. В этом случае в тигель помимо компонент синтезируемого вещества в избытке добавляют элемент или соединение, которые выступают в роли флюса. Температура плавления флюса меньше, чем у целевого соединения, и при повышении температуры все его компоненты растворяются во флюсе. Причина, по которой данный метод применяют, в том, что флюс понижает температуру плавления синтезируемого соединения. То есть становится возможным синтез кристалла в печах с температурой нагрева меньше, чем температура плавления соединения. К минусам такого метода можно отнести то, что после синтеза в тигле остается материал, состоящий из поликристаллического флюса, внутри которого находятся выросшие

монокристаллы требуемого соединения. То есть необходимо выкалывать кристаллы из флюса, при этом они могут царапаться и ломаться. Для решения этой проблемы можно использовать специальный контейнер и центрифугу (или печь с возможностью изменения наклона) для декантации флюса. Но у метода роста во флюсе есть еще один недостаток. В случае, если флюс хорошо смачивает кристалл, даже после декантации между слоями выращенных монокристаллов и на поверхности остается некоторое количество флюса. При проведении экспериментов он будет давать свой вклад, например, если флюс является сверхпроводником, а кристалл нет, при измерении сопротивления $R(T)$ данного кристалла может быть виден сверхпроводящий переход. Эту проблему решает метод роста из избытка одного из собственных компонент («self-flux» метод). Данный метод – это метод роста с флюсом, однако в этом случае в роли флюса выступает избыток одного из исходных компонентов.

Однако данные методы не масштабируемы и не подходят для синтеза материалов для дальнейшего изготовления из них сверхпроводящих проводов или лент. Вместо этого при подготовке материала для изготовления проводов используется метод твердофазного синтеза, когда синтезируемый материал подвергают многократным операциями отжига и измельчения. Данный метод можно масштабировать, но термообработка материала занимает слишком много времени, в некоторых случаях это время сравнимо с временем роста кристалла из расплава.

Метод механохимического активирования, который также называют механоактивацией или механическим сплавлением, принципиально отличается от методов, рассмотренных выше. В основе метода лежит использование динамической деформации порошковых смесей компонентов материала. Механохимическое сплавление производится с помощью планетарных мельниц. Компоненты, загруженные в мельницу, высокоэнергетичными ударами размольных шаров измельчаются, и увеличивается их реакционная способность (рисунок 4.а). В данной работе

была использована планетарная мельница Fritsch Pulverisette 7 premium line, схема планетарной мельницы приведена на рисунке 4.б.

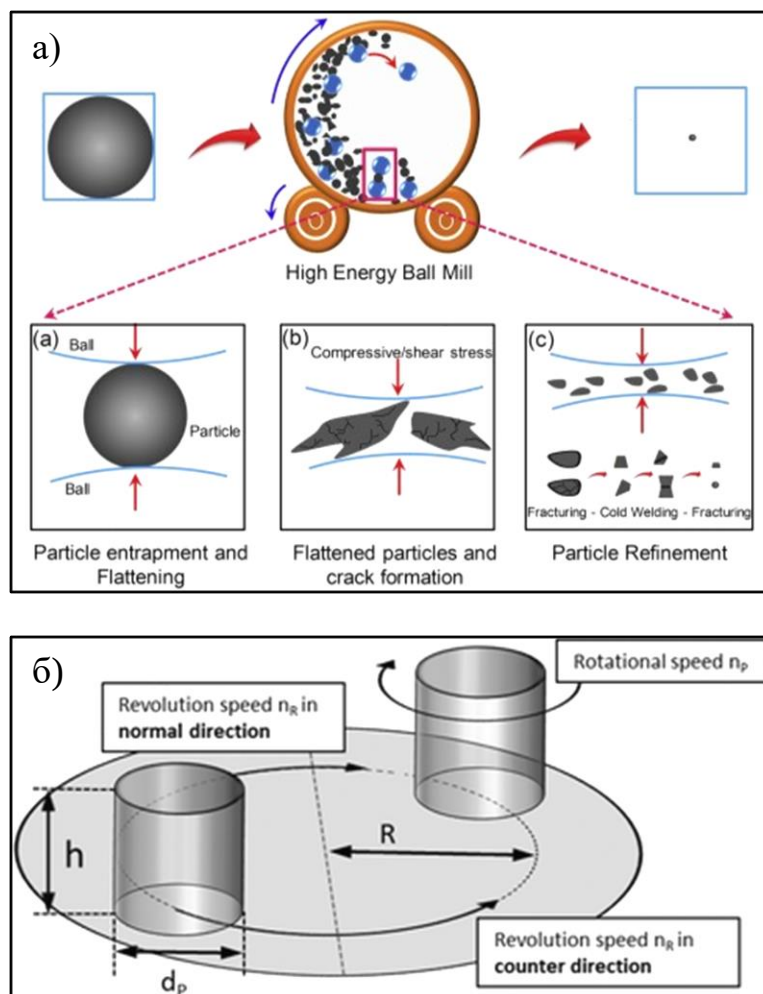


Рисунок 4 а) Принцип работы мельницы, б) схема планетарной мельницы [68]

В размольный стакан загружают измельчаемый материал и размольные шары, использующиеся в качестве дробящих частей. Объем и материала, и шаров составляет примерно 1/3 от объема стакана, оставшийся объем необходим для осуществления механоактивации. Затем размольный стакан закрепляют на планетарном диске в положении диаметрально противоположному противовесу той же массы, что и стакан. Во время работы мельницы стакан вращается вместе с планетарным диском вокруг оси диска и одновременно вращается вокруг своей оси в противоположном направлении. Из-за центробежной силы измельчаемый материал и шары отделяются от внутренней стенки размольного стакана. Отделившиеся шары падают на противоположную стенку стакана и измельчают материал, находящийся там.

Загруженные компоненты в процессе механического сплавления измельчаются до размеров порядка десятков или сотен нанометров. Из-за уменьшения площади поверхности и накопленных дефектов компоненты становятся очень активными и реагируют между собой. Полученный мелкодисперсный материал затем отжигают для релаксации накопленных в процессе дефектов.

Главной особенностью механоактивации является высокий коэффициент диффузии атомов и ионов в процессе синтеза. Диффузия такого типа называется деформационное атомное перемешивание, или баллистическая диффузия. Предполагается, что баллистическая диффузия осуществляется по междоузельным позициям в решетке, однако, также существует мнение, что каналами диффузии в этом случае служат дислокации, число которых в процессе синтеза возрастает [69]. Существует несколько моделей протекающих процессов при механохимической активации [70]:

1. Модель локальных разогревов. В результате соударений шаров и при деформации компонентов локально выделяющаяся энергия идет на нагрев компонентов и сохранение сплавленного состояния.
2. Модель деформационного перемешивания. Значительно увеличивается подвижность атомной структуры из-за чередующиеся процессов сжатия и релаксации решетки и миграции структурных дефектов в зернах.
3. Модель спонтанного сплавообразования. Из-за увеличения поверхностной энергии достигшие наноразмеров частицы спонтанно сплавляются.
4. Модель образования «зернограничной фазы». В процессе механосинтеза в межзеренных границах из-за создавшихся термодинамических предпосылок зарождается и растет фаза.
5. Модель межфазных «интерфейсов». Фаза образуется и растет в межфазных прослойках частиц, достигших наноразмерных масштабов, в процессе механосинтеза.

Преимуществами метода являются относительная простота, масштабируемость метода и высокая скорость синтеза. С помощью данного

метода также возможно синтезировать твердые растворы с существенно большей степенью замещения, чем представляется возможным с помощью обычных методов синтеза. А также методом механохимической активации возможно синтезировать метастабильные твердые растворы и низкотемпературные полиморфные модификации.

Измерение рентгеновских дифрактограмм

Анализ рентгеновских дифрактограмм широко применяется для исследования монокристаллических и поликристаллических материалов. Он позволяет индифицировать соединения, входящие в состав образца, определить параметры ячейки кристаллической решетки, напряжения в решетке и кристалличность образца.

Метод рентгеноструктурного анализа основан на дифракции рентгеновского излучения на периодической структуре исследуемого кристалла. Угол дифракционного максимума зависит от длины волны и расстояния между плоскостями кристалла согласно формуле Брэгга-Вульфа $2d \sin(\theta) = n\lambda$, где d – межплоскостное расстояние, θ – угол между поверхностью кристалла и падающим лучом, λ – длина волны падающего излучения. Рентгеновское излучение используется, так как для наблюдения брэгговского отражения необходимо выполнение условия $\lambda \leq 2d$, а параметр d в кристаллах имеет масштаб нескольких ангстрем. В данной работе исследования фазового состава образцов были выполнены с помощью настольного дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (рисунок 5.а).

Наибольшее распространение в качестве лабораторного источника рентгеновского излучения получили рентгеновские трубки с использованием вольфрама и меди. На вольфрамовый катод подается электрический ток, который приводит к нагреву катода и испусканию им термоэлектронов; электроны притягиваются на анод из меди, находящийся под напряжением порядка десятков киловольт (в данной работе было использовано значение напряжения 40 кВ). Испущенные электроны взаимодействуют с веществом

анода, в результате чего генерируется излучение в рентгеновском диапазоне длин волн. Данное излучение имеет непрерывный спектр с резким скачком интенсивности излучения в области $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (K_{α} линия меди). На фоне непрерывного тормозного излучения проявляется дискретный пик характеристического излучения. Данный пик связан с переходами электронов в атомах меди с L оболочек на вакантные места электронов K оболочки, которые ранее были выбиты термоэлектронами.

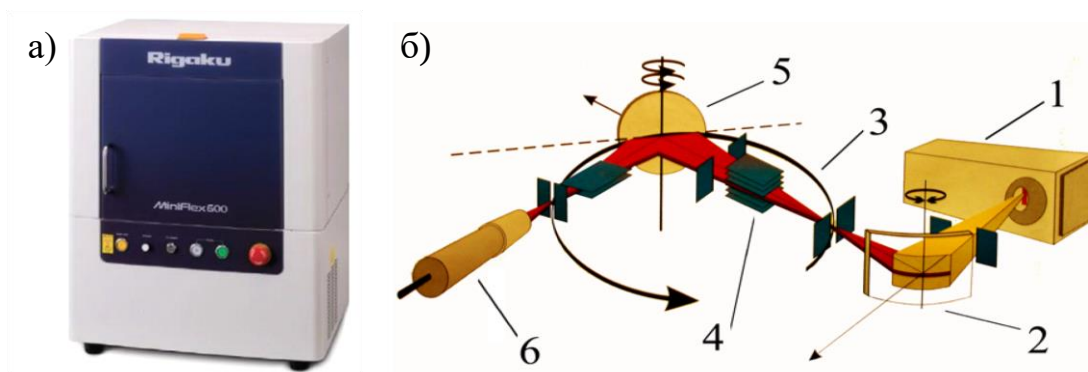


Рисунок 5 а) Внешний вид Rigaku MiniFlex 600, б) схема измерения дифрактограмм по Брэггу-Бреннано: 1 – рентгеновская трубка, 2 – монохроматор, 3 – гониометр, 4 – щели, 5 – образец, 6 – детектор.

Для отбора линии K_{α} на выходе из рентгеновской трубки устанавливают монохроматор (графитовый в данной установке), который отражает падающее излучение с длиной волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ под необходимым углом, остальное излучение поглощается защитой установки. Затем рентгеновский луч проходит сквозь щель, определяющую его геометрию. Луч попадает на образец, и согласно условию Брэгга-Вульфа под углом θ происходит отражение. Отраженные от образца лучи попадают на детектор (в данном дифрактомере используется сцинтилляционный детектор на основе иодида натрия), который считает количество попавших на него импульсов. В Rigaku MiniFlex 600 ширина луча составляет порядка 1 мм, что накладывает ограничение на размер образцов, которые можно исследовать с его помощью. При размерах образца миллиметр и менее лишь часть излучения попадает на образец, и, следовательно, интенсивность отраженного излучения также ниже.

Существует несколько схем измерения дифрактограмм, например, метод Лауэ, метод вращающегося кристалла и порошковый метод Дебая-Шеррера. Однако в настоящее время наиболее распространенной является схема Брэгга-Брентано, которая используется и в Rigaku MiniFlex 600 (схема представлена на рисунке 5.б). Данный метод позволяет исследовать монокристаллические, поликристаллические и органические образцы.

В схеме измерения по Брэггу-Брентано основной частью дифрактометра является гониометр, на который установлены рентгеновская трубка, держатель образца и детектор. Измерение происходит следующим образом – образец устанавливается под углом θ по отношению к падающему лучу, при этом детектор поворачивается на угол 2θ для того, чтобы по отношению к образцу он также был под углом θ , и отраженные дифракционные лучи падали точно на детектор. Также это называется сканированием в режиме θ - 2θ . Образец поворачивается на углы в некотором заданном диапазоне, и при каждом значении угла детектор фиксирует количество поступивших сигналов. На основании этих данных строится дифрактограмма, то есть зависимость интенсивности отраженного излучения от угла θ , пример представлен на рисунке 6.б.

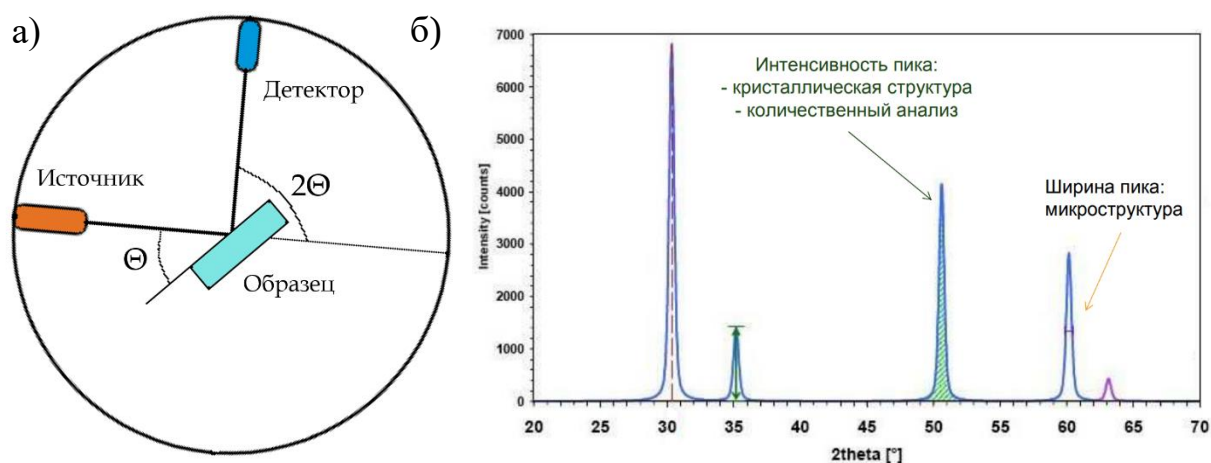


Рисунок 6 а) Схематический рисунок метода Брэгга-Брентано, б) пример дифрактограммы

Фазовый состав исследуемых образцов определялся с помощью сравнения снятой зависимости $I(2\theta)$ в программе PDXL 2 с эталонными карточками соединений из базы ICDD PDF-4+ 2020. В случае, если образец

состоит из нескольких различных соединений, дифрактограмма образца представляет собой сумму дифрактограмм этих соединений, и каждое нужно индицировать отдельно.

Интенсивность пика отраженных лучей зависит от числа плоскостей в материале, для которых при данном угле θ выполняется условие Брэгга-Вульфа. То есть интенсивность зависит от количества кристаллической фазы соответствующего пика соединения. Ширина же пика в свою очередь зависит от того, насколько сильно отличаются параметры решетки в кристаллитах, так как изменение параметра d приводит к смещению положения пика.

Сканирующий электронный микроскоп

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) используется для исследования поверхности образца. К исследуемому образцу предъявляются следующие требования: а) поверхность образца должна быть открыта, б) образец должен быть надежно прикреплен к держателю образца, в) образец должен хорошо проводить ток. В случае необходимости исследовать непроводящий образец, поверхность образца соединяют токопроводящим материалом с держателем, чтобы электроны не накапливались на поверхности. При взаимодействии атомов поверхности образца и электронного пучка, создаваемого электронной пушкой, излучаются вторичные электроны, которые регистрируют детектором. Последовательно направляя пучок электронов на разные участки поверхности, то есть сканируя ее, и обрабатывая данные с детектора вторичных электронов для каждой точки сканирования, получают топографическое изображение исследуемого образца.

В данной работе для исследования образцов был использован СЭМ JEOL JSM 7001FA. Схема СЭМ и фотография JEOL JSM 7001FA представлены на рисунке 7, все части, представленные на схеме 7.а, находятся в камере с высоким вакуумом около 10^{-4} Па, создаваемый диффузионным насосом.

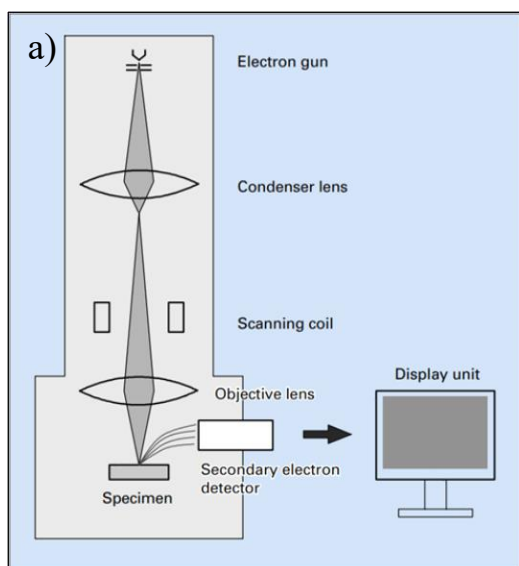


Рисунок 7 а) Схема рабочей камеры сканирующего электронного микроскопа, б) фотография СЭМ JEOL JSM 7001FA

В данном электронном микроскопе в качестве источника электронов выступает кристалл LaB_6 , нагретый до температуры порядка 1900 К. Испущенный электронной пушкой пучок проходит через конденсорную линзу. Это магнитная линза, которая представляет собой аксиально-симметричную катушку с сердечником с зазором. Выступ этого сердечника с зазором называется полюсным наконечником, схема представлена на рисунке 8.а. В зазоре при пропускании тока через катушку образуется магнитное поле, которое взаимодействует с пучком по известному закону Лоренца, вследствие чего электронный пучок фокусируется. При этом сила линзы зависит от плотности магнитных линий в зазоре, которая регулируется величиной пропускаемого через катушку тока. Затем пучок попадает на апертуру, тонкую металлическую пластину с круглым отверстием, и лишь его часть проходит дальше. Если линза сильная, то ее фокальная плоскость находится слишком близко к самой линзе. И к моменту, когда пучок доходит до апертуры, он обладает значительной шириной, а значит уменьшается число электронов, которые проходят апертуру. То есть, изменяя силу конденсорной линзы, мы изменяем диаметр и ток электронного пучка.

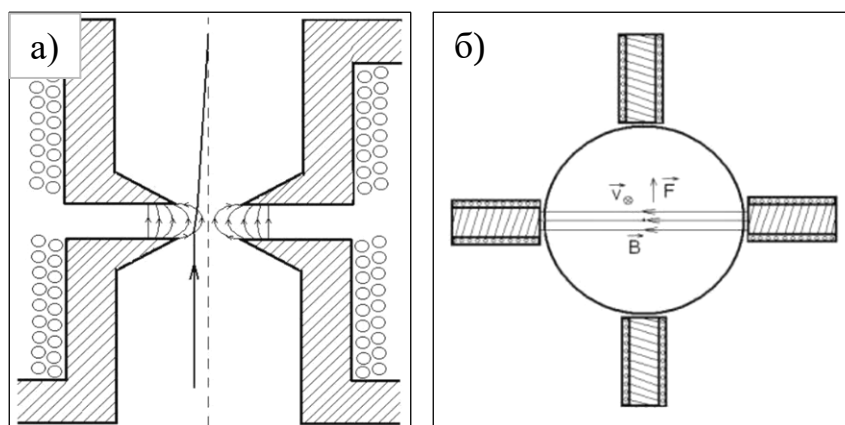


Рисунок 8 а) Схема магнитной линзы, б) схема отклоняющей системы

Прошедший апертуру пучок, попадает в отклоняющую систему, состоящую из пар катушек, оси которых перпендикулярны оптической оси (рисунок 8.б). Система позволяет отклонять электронный пучок с помощью магнитного поля катушек при сканировании пучком некоторой области образца или при смещении области наблюдения. Затем пучок проходит через объективную линзу, устройство которой аналогично конденсорной, фокусируется и попадает на образец.

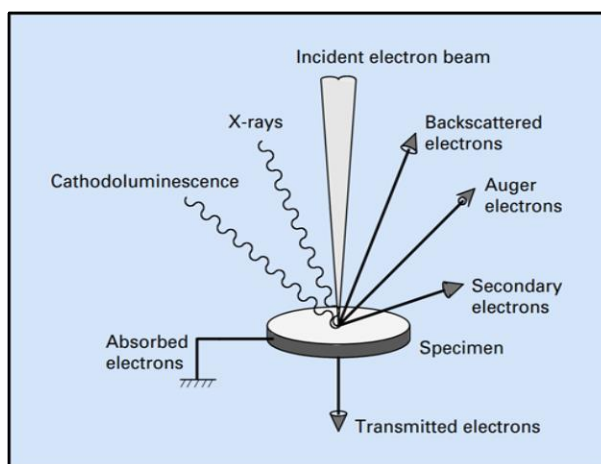


Рисунок 9 Диаграмма типов испускаемых образцом сигналов, индуцируемых взаимодействием с первичными электронами.

Электроны, попав в образец, рассеиваются и постепенно теряют энергию. Глубина рассеяния электронов под поверхностью зависит от энергии падающих электронов и плотности атомов. Чем выше энергия электронов в пучке, тем глубже они способны проникнуть. А плотность атомов наоборот сказывается на проникающей способности электронов отрицательно. Из-за

взаимодействия первичных электронов с веществом из исследуемого образца вылетают электроны и кванты электромагнитного излучения. Каждый из типов сигналов используется для получения различной информации. Так, например, данные о вторичных электронах используют для получения топографического изображения поверхности, а данные о рентгеновском излучении – для получения информации об элементном составе. Схематическая диаграмма, изображающая сигналы, испускаемые образцом, представлена на рисунке 9.

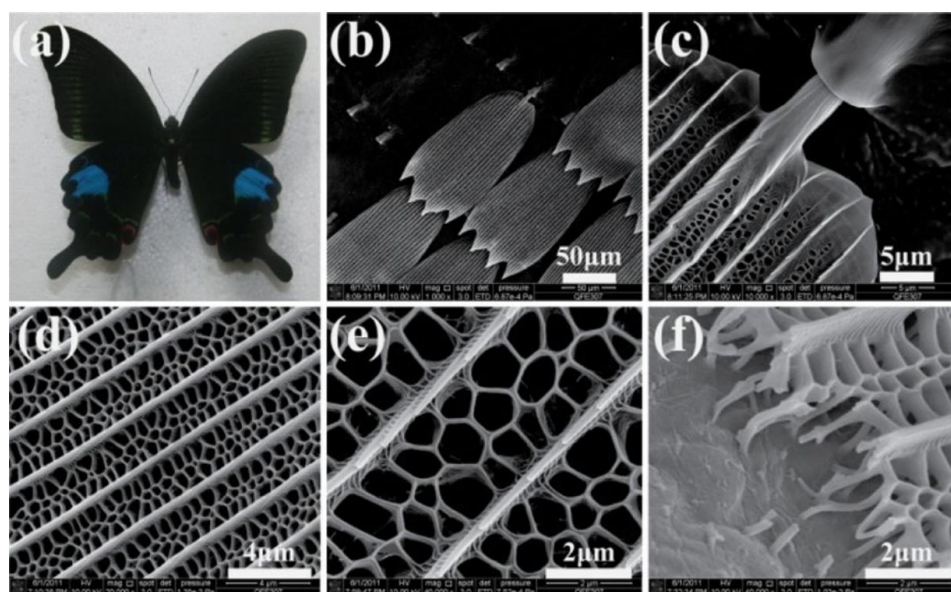


Рисунок 10 а) Фотография бабочки, b-f) электронные изображения крыла бабочки

Вторичные электроны образуются вследствие эмиссии валентных электронов атомов вещества. Так как энергия таких электронов невелика, только электроны, сгенерированные вблизи поверхности (область порядка 10 нм), могут вылететь наружу, остальные поглощаются образцом. Кроме того, число вылетевших наружу вторичных электронов зависит от угла падения пучка. Это означает, что вторичные электроны очень чувствительны к морфологии поверхности образца. Испущенные образцом вторичные электроны захватываются детектором, к которому приложено напряжение порядка 10 кВ. После чего они попадают в сцинтиллятор и генерируют фотоны. Фотоны проходят через фотоумножитель, попадают на фотодетектор, и полученный электрический сигнал затем дополнительно усиливается.

Обработав данные об уровне сигнала в каждой точке выбранного участка поверхности, на экран выводится электронное изображение образца. Пример электронного изображения из работы [71] представлен на рисунке 10.

Первичные электроны могут выбить электроны из внутренних электронных оболочек атомов. Вакантное место выбитого электрона затем занимает электрон с одной из внешних оболочек, при этом испускается гамма квант с энергией, равной разности энергии двух уровней. Такое излучение называется характеристическим рентгеновским излучением, так как его энергия является характеристикой отдельных элементов. Для анализа характеристического излучения используется энергодисперсионный рентгеновский спектроскоп (EDX). Испущенные кванты излучения попадают на полупроводниковый детектор, где они порождают электрон-дырочные пары. Измерение электрического тока позволяет получить значение энергии рентгеновского излучения. И таким образом осуществляется количественный анализ, определяющий элементный состав исследуемого участка поверхности. Метод EDX позволяет анализировать рентгеновское излучение элементов от В до U одновременно.

Измерение АС магнитной восприимчивости χ_{ac}

Измерение зависимости АС магнитной восприимчивости от температуры является быстрым, бесконтактным и мощным методом исследования магнитных материалов или сверхпроводников. В случае сверхпроводников реальная χ' и мнимая χ'' части АС восприимчивости χ_{ac} отражают меру выталкивания магнитного потока за счет экранирующих токов и диссипации вследствие движения вихрей, соответственно. В данной работе измерения магнитной восприимчивости и магнитного момента были выполнены с помощью установки Physical Property Measurement System (PPMS-9).

Для измерения магнитной восприимчивости в PPMS-9 используется «трехкатушечная», схема представлена на рисунке 11. Внутри модулирующей

катушки K_m размещены две катушки: эталонная катушка K_s и катушка с образцом K_o . Катушки включены навстречу друг другу и подключены к высокочастотному вольтметру. Параметры катушек K_s и K_o одинаковы.

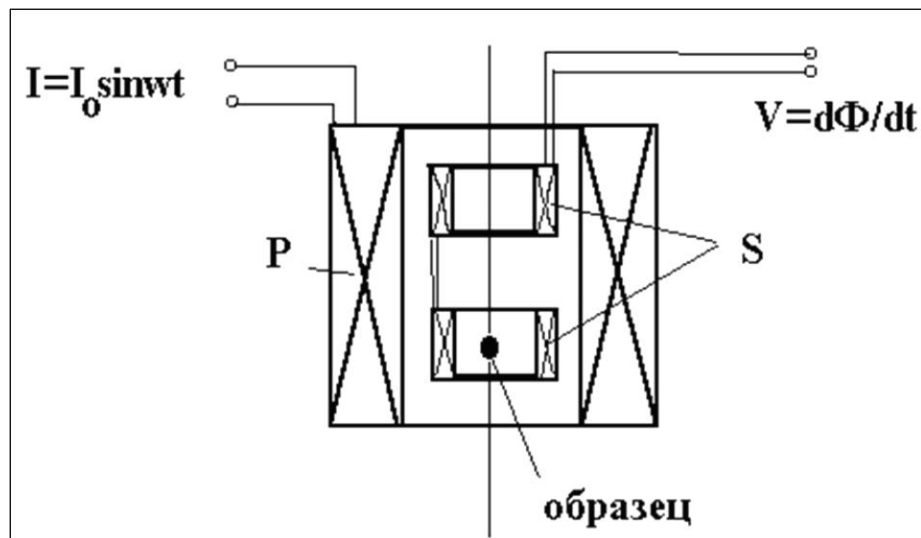


Рисунок 11 "Трехкатушечная" схема измерения магнитной восприимчивости

На модулирующую катушку подается переменное напряжение с резонансной для данного контура частотой ω (337 Гц в данном случае), в результате чего внутри соленоида K_m возникает переменное магнитное поле ($H_{ac}=5$ Э). Магнитное поле вызывает во внутренних катушках ЭДС индукции. При этом с вольтметра снимается напряжение раскомпенсации $U_{раск} = U_{K_s} - U_{K_o}$. При отсутствии образца в K_o и идеальном согласовании параметров K_o и K_s напряжение раскомпенсации равно нулю. При помещении образца в K_o полной компенсации не будет вследствие наличия у образца намагниченности. И значение $U_{раск}$ пропорционально магнитной восприимчивости.

Сверхпроводящий образец при переходе в сверхпроводящее состояние приобретает свойство идеального диамагнетика, и в катушке K_o не будет возникать ЭДС индукции. На графике зависимости $U_{раск}$ от T это выглядит как скачкообразное изменение значения $U_{раск}$ при $T = T_c$.

Модели описания зависимости $H_{c2}(T)$

Одной из самых важных характеристик сверхпроводников II рода является верхнее критическое поле H_{c2} , так как, проанализировав зависимость

$H_{c2}(T)$, мы можем получить ценную информацию о фундаментальных свойствах сверхпроводника, таких как длина когерентности, анизотропия сверхпроводящих свойств, некоторые детали электронной структуры, размерность сверхпроводимости и информацию о механизме разрушения куперовских пар. В СП II рода существует два механизма разрушения куперовских пар магнитным полем: орбитальный и спин-парамагнитный [74]. Орбитальный механизм осуществляется за счет действия силы Лоренца на заряды спаренных электронов. А спин-парамагнитное разрушение пар происходит вследствие эффекта Зеемана, который поляризует спины электронов по полю, когда энергия поляризации превосходит энергию конденсации куперовской пары, другое название этого эффекта – парамагнитный предел Паули.

Существует несколько моделей, применяемых для описания температурной зависимости H_{c2} . Основными из них являются однозонная модель WHH [75] и несколько моделей, позволяющих описывать сверхпроводники с более чем одной зоной. Самой простой из таких и наиболее часто используемой является двухзонная модель Гуревича [76].

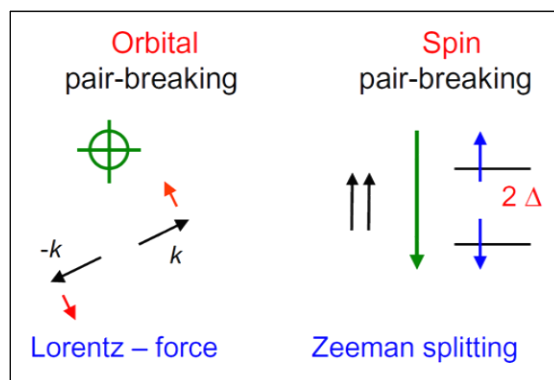


Рисунок 12 Орбитальный и парамагнитный механизмы разрушения куперовских пар [74]

В 1966 году Н. Р. Вертхамер, Е. Хельфанд и П. Хозэнберг, используя результаты работ Л. П. Горькова и К. Маки с помощью теории Гинзбурга-Ландау разработали модель (WHH). Данная модель учитывает вклад обоих механизмов, орбитального и спин-парамагнитного, в разрушение спаренных электронов однозонного СП II рода под действием магнитного поля.

Используя безразмерные параметры $h = 2eH_{c2}(v_F/2\pi T_c)^2$, $t = T/T_c$ и $\lambda = 0.882\xi_0/l$, полученное ими выражение записывается в виде

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{|2\nu+1|} - \frac{(t/\sqrt{h})J(a_\omega)}{1 - (\lambda/\sqrt{h})J(a_\omega)} \right), \quad (1)$$

где

$$J(a_\omega) = \int_0^\infty \exp(-\omega^2) \tan^{-1}(a_\omega \omega) d\omega \quad (2)$$

и

$$a_\omega = \frac{\sqrt{h}}{|2\nu+1|t + \lambda}. \quad (3)$$

Это выражение справедливо как для «чистого» предела, когда длина свободного пробега пар l много больше длины когерентности БКШ ξ_0 , так и в «грязном» пределе, когда $l \sim \xi_0$.

Однако в «грязном» пределе выражения (1)-(3) можно переписать, используя дигамма функции, следующим образом

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) + \psi\left(\frac{1}{2}\right) = \left(1 + \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma}\right) \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{h + \lambda_{so}/2 + i\gamma}{2t}\right) + c. c., \quad (4)$$

где

$$\gamma = \sqrt{(\alpha h)^2 - \lambda_{so}^2/4}, \quad (5)$$

а с.с. обозначает комплексное сопряжение. Здесь были использованы следующие параметры: $\alpha = 3/2mv_F^2\tau$ – так называемый параметр Маки, $\lambda_{so} = 1/3\pi T_c\tau_2$ – константа спин-орбитального рассеяния, $h = -4H_{c2}/\pi^2(dH/dt)$, $t = 1$, $1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$; τ_1 – среднее время пробега для случая бесспинового рассеяния, τ_2 – среднее время пробега для случая спин-орбитального рассеяния. Величина параметра Маки показывает относительную величину вкладов спин-парамагнитного и орбитального эффектов в подавление сверхпроводимости.

В случае если $\alpha = 0$, основным механизмом разрушения куперовских пар является орбитальный механизм. Этот случай, как правило, реализуется в обычных сверхпроводниках. При значении α больше 1 сверхпроводимость в

магнитном поле подавляется, когда энергия спиновой поляризации превосходит энергию конденсации пары. На практике α и λ_{so} играют роль подгоночных параметров при аппроксимировании измеренных значений $H_{c2}(T)$.

Однако как уже отмечено выше данная модель построена в предположении, что в сверхпроводнике существует только одна зона и соответствующий ей сверхпроводящий конденсат. Поэтому данная модель не может корректно описать особенности на кривой $H_{c2}(T)$, происходящие вследствие многозонной структуры сверхпроводника. Например, изгиб кривой $H_{c2}(T)$ вверх при понижении температуры в одной ориентации поля ($H||c$) или в двух ($H||c$ и $H||ab$).

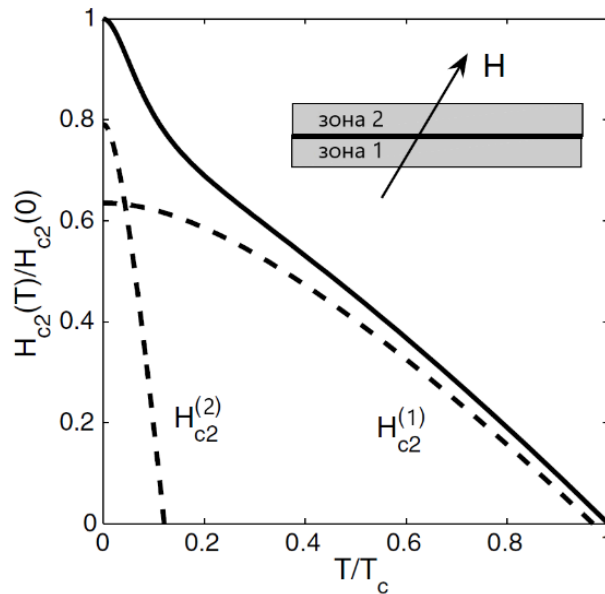


Рисунок 13 Зависимость $H_{c2}(T)$ двуслойной модели [76]

Качественно двузонную модель можно понять, представив ее в виде простой двуслойной модели, схема которой представлена на рисунке 13. Мы представляем сверхпроводник с двумя зонами в виде двух пленок, которые соответствуют зонам 1 и 2, разделенных Джозефсоновским контактом, который моделирует межзонное взаимодействие. Общая величина $H_{c2}(T)$ такого бислоя со слабой связью в основном определяется пленкой с наибольшим значением H_{c2} , даже если критические температуры $T_c^{(1)}$ и $T_c^{(2)}$ пленок очень отличаются. Например, если пленка 2 гораздо грязнее пленки 1,

то $H_{c2}^{(1)}(T)$ будет доминировать при высоких температурах, а при низких наоборот – определяющей станет $H_{c2}^{(2)}$, что приведет к изгибу кривой $H_{c2}(T)$ вверх.

Двухзонная модель Гуревича строится на основе уравнений Узаделя. В «чистом» пределе, то есть в случае $l \gg \xi_0$, с учетом орбитального и спин-парамагнитного механизмов разрушения куперовских пар, а также с учетом возможного возникновения состояния Фулде-Феррелла-Ларкина-Овчинникова (состояние FFLO) двухзонная модель Гуревича [77] имеет вид

$$a_1(\ln t + U_1) + a_2(\ln t + U_2) + a_0(\ln t + U_1)(\ln t + U_2) = 0. \quad (6)$$

Где $t = T/T_c$ – безразмерное значение температуры, $a_1 = 1 + \lambda_-/\lambda_0$, $a_2 = 1 - \lambda_-/\lambda_0$, $a_0 = 2w/\lambda_0$, $\lambda_- = \lambda_{11} - \lambda_{22}$, $w = \det \lambda$, $\lambda_0 = \sqrt{\lambda_-^2 + 4\lambda_{12}\lambda_{21}}$, а λ – матрица констант спаривания, диагональные элементы которой описывают внутризонное спаривание, а элементы на побочной диагонали – межзонное. А функции U_1 и U_2 выглядят следующим образом:

$$U_1 = 2e^{q^2} \text{Re} \sum_{n=0}^{\infty} \int_q^{\infty} du e^{-u^2} \left\{ \frac{u}{n + 1/2} - \frac{t}{\sqrt{b}} \tan^{-1} \left[\frac{u\sqrt{b}}{t(n + 1/2) + i\alpha b} \right] \right\}, \quad (7)$$

$$U_2 = 2e^{q^2 s} \text{Re} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{q\sqrt{s}}^{\infty} du e^{-u^2} \left\{ \frac{u}{n + 1/2} - \frac{t}{\sqrt{b\eta}} \tan^{-1} \left[\frac{u\sqrt{b\eta}}{t(n + 1/2) + i\alpha b} \right] \right\}. \quad (8)$$

Здесь b , α , q , η и s определены выражениями:

$$b = \frac{\hbar^2 v_1^2 H}{8\pi \phi_0 T_c^2}, \quad \alpha = \frac{4\mu \phi_0 T_c}{\hbar^2 v_1^2}, \quad q^2 = \frac{Q_z^2 \phi_0 \epsilon_1}{2\pi H}, \quad \eta = \frac{v_2^2}{v_1^2}, \quad s = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}. \quad (9)$$

Использованы следующие обозначения: μ – магнитный момент электрона, ϕ_0 – квант магнитного потока, ϵ_j – параметр анизотропии массы в j -ой зоне, v_j – Ферми скорость в плоскости ab в j -ой зоне, Q_z – проекция вектора FFLO на ось, параллельную направлению поля H .

Модель (6) позволяет описать любую зависимость $H_{c2}(T)$, однако в ней присутствует 8 параметров. Такое большое количество свободных параметров сильно затрудняет интерпретацию их значений, полученных в ходе аппроксимации. Поэтому при аппроксимации рекомендуется использовать

экспериментальные данные о коэффициентах спаривания λ , полученных из таких экспериментов, как break-junction или ARPES. Однако это не всегда возможно, параметры λ экспериментально измерены лишь для малого числа соединений железосодержащих сверхпроводников. Из-за этого и из-за необходимости громоздкого численного решения трансцендентного уравнения с неявной зависимостью от T и H в большинстве случаев для описания $H_{c2}(T)$ используют более простую двузонную модель.

Двузонная модель в «грязном» пределе, то есть $l \sim \xi_0$, без учета возможности возникновения состояния FFLO и с учетом орбитального и спин-парамагнитного взаимодействий имеет вид [76]:

$$\ln(t) = -\frac{1}{2} \left(U_1(h) - U_2(h) + \frac{\lambda_0}{w} \right) + s \sqrt{\frac{1}{4} \left(U_1(h) - U_2(h) - \frac{\lambda_-}{w} \right)^2 + \frac{\lambda_{12}\lambda_{21}}{w^2}}, \quad (10)$$

$$U_{1,2}(h) = \text{Re} \psi \left(1/2 + h(i + D_{1,2}/D_0) \right) - \psi \left(\frac{1}{2} \right). \quad (11)$$

Здесь $h = D_0 \hbar H / 2 \phi_0 k_B T$ – безразмерное значение магнитного поля, $D_0 = \hbar / 2m$ – квантовый коэффициент диффузии, D_j – коэффициент диффузии в j -ой зоне в нормальном состоянии, $s = \text{sgn}(w)$. Комплексная часть аргумента в функциях $U_{1,2}(h)$ учитывает парамагнитные эффекты. Если ими пренебречь, то получим $U_{1,2}(h) = \psi(1/2 + hD_{1,2}/D_0) - \psi(1/2)$. Данная модель была выведена в предположении малого межзонного рассеяния и малых парамагнитных эффектов. Она хорошо описывает зависимости $H_{c2}(T)$ и когда межзонное спаривание мало, и в случае сопоставимого вклада мезонного и внутризонного механизмов спаривания.

Коэффициенты диффузии двух зон D_1 и D_2 играют важную роль в модели, так как содержат в себе усредненное интегрирование по поверхности Ферми. Поэтому они в некотором абстрактном виде отражают подвижность носителей заряда в зонах – чем меньше скорость Ферми, тем меньше коэффициент диффузии. Так как магнитное поле слабее воздействует на

медленные электроны и, соответственно, слабее орбитальное разрушение куперовских пар, то меньший коэффициент диффузии означает большее значение $H_{c2}(0)$ и наоборот. Отношение $\eta = D_2/D_1$ сильно влияет на форму $H_{c2}(T)$. В случае $\eta = 1$ двузонная модель упрощается до однозонного выражения Де Жена-Маки [78], а при $\eta \ll 1$ и $\eta \gg 1$ кривые $H_{c2}(T)$ обладают участками с кривизной вверх. При этом в последних двух случаях $H_{c2}(0)$ может быть значительно больше, чем значение однозонной экстраполяции.

Аппроксимировав экспериментально измеренную зависимость $H_{c2}(T)$ для полей $H||c$ и $H||ab$ двузонной моделью можно получить значения D_j для обеих ориентаций поля H , значения элементов матрицы λ , а из экстраполяции кривой можно так же получить значения $H_{c2}^{H||c}(0)$, $H_{c2}^{H||ab}(0)$. Получив значения D_j для случаев $H||c$ и $H||ab$, можно определить степень анизотропии и асимметрию зон, а значения λ позволяют определить преимущественный вариант спаривания электронов в зонах. Значения верхних критических полей в свою очередь позволяют определить длины когерентности.

5. Синтез и исследование $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$

Синтез

Для исследования влияния уровня допирования на параметры соединения $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, от которых зависит $H_{c2}(T)$, такие как коэффициенты диффузии электронов в зонах и константы спаривания в зонах, было решено синтезировать несколько образцов с разным уровнем замещения. Были выбраны соединения с оптимальным уровнем замещения – $\text{SrFe}_{1.83}\text{Ni}_{0.17}\text{As}_2$, недодопированного и передопированного составов – $\text{SrFe}_{1.87}\text{Ni}_{0.13}\text{As}_2$ и $\text{SrFe}_{1.79}\text{Ni}_{0.21}\text{As}_2$, соответственно.

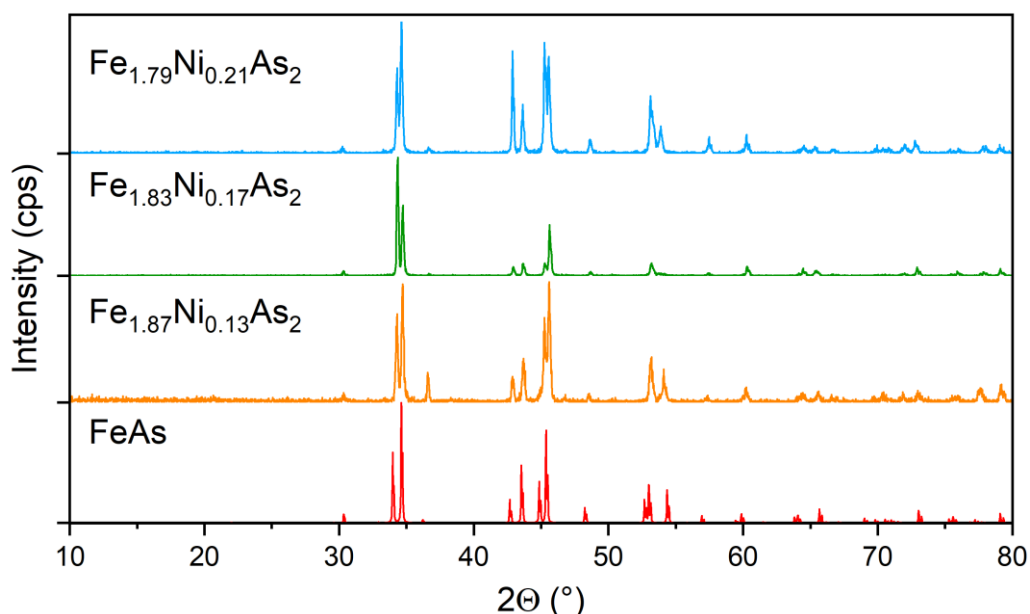


Рисунок 14 Дифрактограммы выращенных прекурсоров $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ и для сравнения картонка FeAs из базы ICDD

Для синтеза соединений $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ заданного состава были синтезированы прекурсоры $\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ ($x = 0.13, 0.17, 0.21$). Все операции по подготовке материалов к синтезу осуществлялись в перчаточном боксе с атмосферой Ar и концентрацией кислорода и воды менее 0.1 ppm. В кварцевые ампулы в стехиометрическом соотношении загрузили порошок Fe, стружку Ni и металлический As, после чего ампулы были запаяны с остаточным давлением Ar 0.2 атм. Затем ампулы в муфельной печи подвергли последовательной термообработке: нагрели до 600 °C и держали при этой температуре 72 часа, нагрели до 900 °C и снова держали 72 часа, нагрели до

1100 °C и держали 48 часов. После чего печь была выключена. Полученные прекурсоры были исследованы методом рентгеноструктурного анализа. На дифрактограммах выращенных прекурсоров (рисунок 14) видно, что рентгеновские пики соответствуют пикам эталонной карточки FeAs, взятой из базы данных ICDD, но смещены относительно них из-за замещения части атомов железа никелем. Это можно хорошо увидеть на пиках около 45°, по мере увеличения допирования они смещаются вправо, а два пика около 35° сближаются. На основании данных измерений можно сказать, что в синтезированных прекурсорах большая часть загруженных элементов прореагировала.

Исследование влияния количества флюса на синтез было проведено на соединении $\text{SrFe}_{1.87}\text{Ni}_{0.13}\text{As}_2$. Sr и прекурсор $\text{Fe}_{1.87}\text{Ni}_{0.13}\text{As}_2$ в избытке были загружены в три корундовых тигля в соотношениях 1:1.7, 1:2 и 1:3. В дальнейшем для маркировки образцов из синтезов с разным количеством флюса будет использоваться соотношение $\text{Sr}:\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2:\text{флюс}$ (1:1:0.7, 1:1:1 и 1:1:2). Затем тигли вместе герметизировали в одном ниобиевом контейнере в атмосфере аргона. Ниобиевый контейнер нагрели в печи до 1200°C и держали при этой температуре в течение 12 часов для полного расплавления элементов и прохождения реакций. Затем медленно, со скоростью 1.5°C/ч, охлаждали до 900°C для роста кристаллов. При этой температуре образцы отжигали в течение 60 часов для уменьшения количества дефектов в кристаллах. После чего печь выключили, и образцы медленно остывали до комнатной температуры.

Выращенные монокристаллы $\text{SrFe}_{1.87}\text{Ni}_{0.13}\text{As}_2$ во всех трех случаях имели форму пластин с гладкой блестящей поверхностью и толщиной примерно 0.1 – 0.2 мм. Кристаллы оказались не чувствительны к кислороду и влаге в атмосфере и на протяжении нескольких недель оставались на воздухе без каких-либо признаков деградации. На рисунке 15 представлены фотографии части выросшего материала в тигле и выращенных кристаллов, соответственно.

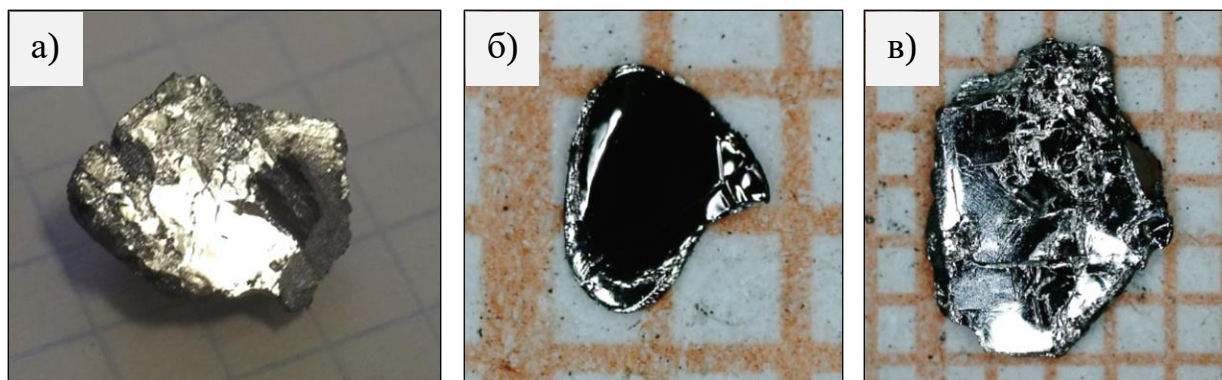


Рисунок 15 Фотографии а) выросшего материала из тигля, б,в) выколотых кристаллов $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$

Состав выращенных кристаллов

Состав выращенных монокристаллов был определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 7001FA. По результатам усреднения нескольких измерений EDX, было установлено, что вблизи поверхности образцов концентрация Ni соответствует уровню замещения $x = 0.12 \pm 0.003$ во всех трех ростах. Поэтому далее эти образцы будут обозначены как $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ в соответствии с измеренной концентрацией Ni.

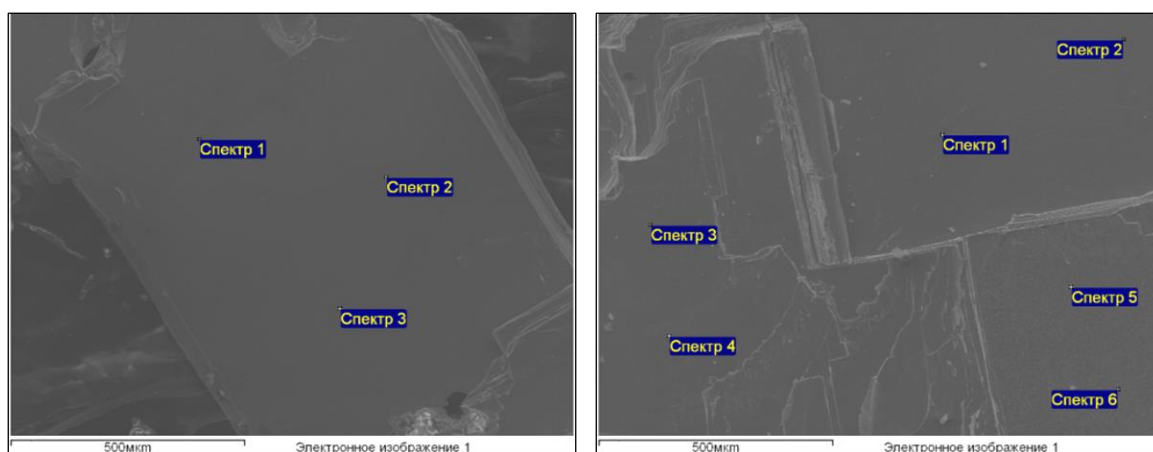


Рисунок 16 Электронные изображения кристаллов $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, снятые с помощью JEOL JSM 7001FA, с указанием точек измерения энергетического спектра

На рисунке 17 представлены электронные изображения выращенных монокристаллов $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$. На этих изображениях видно, что кристаллы обладают слоистой структурой и большими участками с ровной поверхностью.

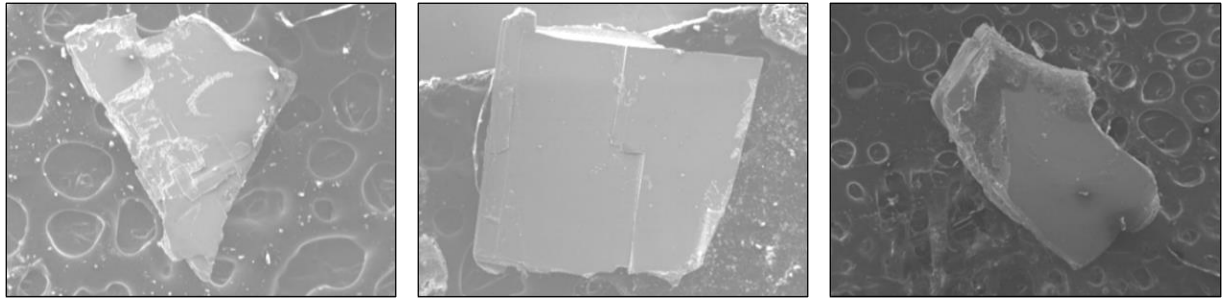


Рисунок 17 Электронные изображения кристаллов $SrFe_{2-x}Ni_xAs_2$, снятые с помощью JEOL JSM 7001FA

Измерение АС магнитной восприимчивости $\chi'(T)$

После этого на установке PPMS-9 была измерена температурная зависимость $\chi'(T)$ для 9 образцов из каждого роста. На рисунке 18 показаны кривые $\chi'(T)$ приведенные к одинаковому масштабу нормировкой значений.

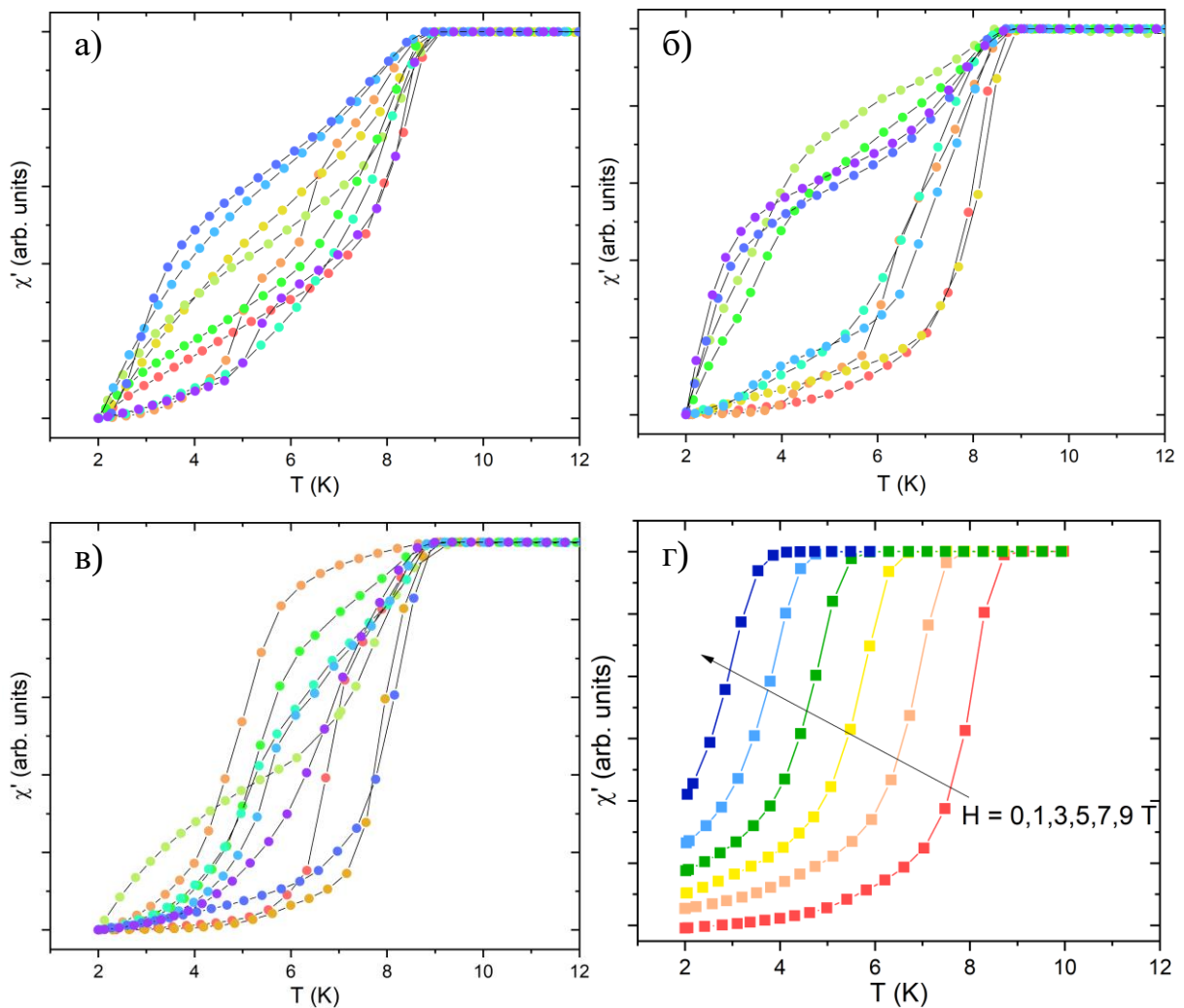


Рисунок 18 Измерения магнитной восприимчивости кристаллов $SrFe_{1.88}Ni_{0.12}As_2$ с отношением а) 1:1:0.7, б) 1:1:1, в) 1:1:2. г) Магнитная восприимчивость образца 1:1:1 в полях до 9 Т.

На рисунке 18 видно, что во всех образцах при температуре примерно 9 К начинается уменьшение значений χ' , что является индикатором начала перехода в сверхпроводящее состояние. Однако в образцах 1:1:0.7 (рисунок 18.а) полного перехода в сверхпроводящее состояние при заданных в эксперименте температурах не наблюдается. Кроме того, кривые зависимостей $\chi'(T)$ данных образцов имеют линейные участки и изломы, что характерно для кристаллов с наличием другой фазы и неоднородным распределением допанта. Кристаллы 1:1:1 разделились на две группы (рисунок 18.б). Одни кристаллы выросли с более чем одной фазой, что видно по изломам на кривых $\chi'(T)$. При этом можно отметить, что ни один из образцов этой группы не перешел в сверхпроводящее состояние полностью до температуры 2 К. Другая же группа образцов является однофазной и обладает резким сверхпроводящим переходом с длинным пологим участком на кривой $\chi'(T)$, что означает переход всего кристалла в сверхпроводящее состояние. Среди кристаллов 1:1:2 так же, как и у кристаллов предыдущей группы наблюдаются многофазные и однофазные образцы (рисунок 18.в). Однако в отличие от них кривые $\chi'(T)$ всех образцов, за исключением одного, имеют пологий участок вблизи 2 К. И больше образцов являются однофазными.

Исходя из этих наблюдений был сделан вывод о том, что при росте кристаллов $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ методом self-flux число однофазных монокристаллов с равномерным распределением допанта выше при стехиометрии шихты ($\text{Sr}:\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x:\text{флюс}$) 1:1:2. Поэтому рост соединений $\text{SrFe}_{1.83}\text{Ni}_{0.17}\text{As}_2$ и $\text{SrFe}_{1.79}\text{Ni}_{0.21}\text{As}_2$ был проведен только с этим соотношением.

Также на установке PPMS-9 была измерена зависимость АС магнитной восприимчивости от температуры $\chi'(T)$ в полях до 9 Т одного из кристаллов 1:1:1. Как можно видеть на рисунке 18.г при увеличении магнитного поля переход остается резким, и на ходе кривых $\chi'(T)$ не появляется никаких особенностей, таких как изломы. Это подтверждает хорошее качество, выращенных кристаллов и равномерное распределение допанта по объему образца. Так как в случае неравномерного распределения по всему объему

кристалла образуются локальные области с отличающимся уровнем допирования и соответственно с отличающимися T_c и $H_{c2}(T)$. Что привело бы к изменению формы кривой $\chi'(T)$ при изменении внешнего магнитного поля.

Измерение зависимости $R(T,H)$

Измерения зависимости $R(T)$ проводились стандартным четырехконтактным методом на установке Cryogen Free Measurement System (CFMS-16). Для измерения $R(T)$ монокристаллов $SrFe_{2-x}Ni_xAs_2$ первоначально из фольгированного текстолита была изготовлена подложка с четырьмя медными контактными площадками. Контактные площадки были обработаны ортофосфорной кислотой, а затем залужены оловянным припоем. К залуженным контактам были припаяны объемные куски индия. После чего в центр площадки поместили кристалл и прижали к нему индий, чтобы создать достаточно хорошие омические контакты. Схема подложки с смонтированным на ней кристаллом представлена на рисунке 19.

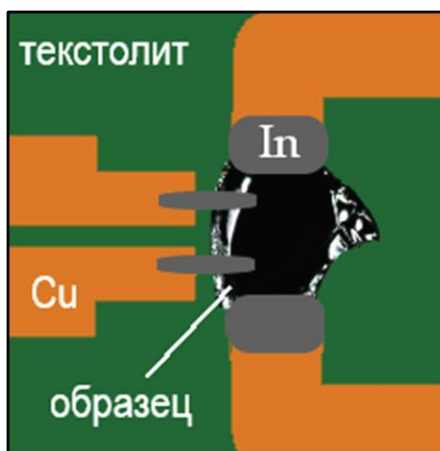


Рисунок 19 Схема смонтированного на подложку образца $SrFe_{2-x}Ni_xAs_2$

Затем подложку приклеили клеем БФ-2 на держатель образца CFMS и развели контакты подложки с помощью тонкой золотой проволоки. Держатель с образцом загрузили в CFMS, где его температура контролировалась с помощью паров He^4 , при этом через верхний и нижний контакт пропускали ток, а на боковых измерялось падение напряжения. При первом измерении зависимости $R(T,H)$ в полях до 16 Т поле было установлено параллельно направлению c . После окончания измерения поле постепенно вывели в 0 Т,

держатель повернули на 90° и следующее измерение $R(T, H)$ проводили в полях параллельных плоскости ab . Однако стоит отметить, что в обоих измерениях ток протекал только в плоскости ab .

Из охарактеризованных на PPMS-9 кристаллов $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ было выбрано два: один из роста с соотношением 1:1:1, другой – 1:1:2. На установке CFMS-16 были измерены их температурные зависимости сопротивления $R(T)$ от комнатной температуры до температур около 1.7 K.

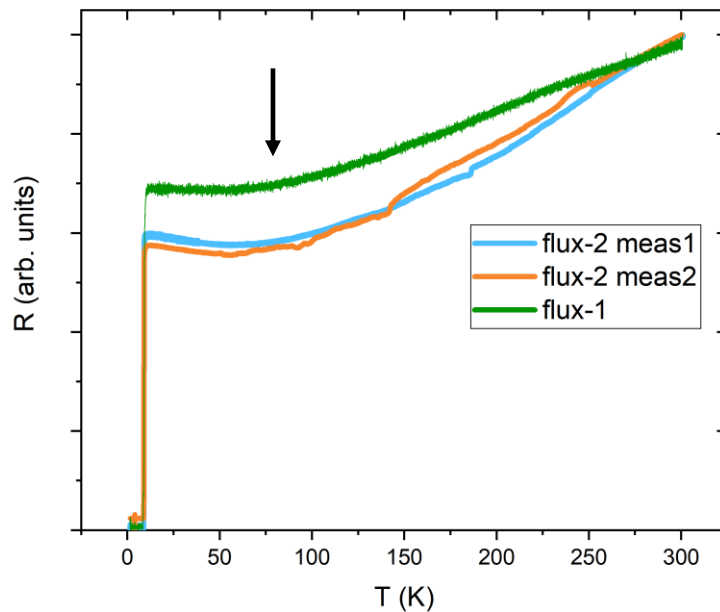


Рисунок 20 Зависимость $R(T)$ кристаллов $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ (1:1:1 и 1:1:2)

На рисунке 20 показаны графики зависимости $R(T)$ в нулевом поле в диапазоне температур от 300 до 1.7 K. На всех трех кривых $R(T)$ при понижении температуры ниже 80 K наблюдается увеличение сопротивления, что является следствием магнитоструктурного перехода при данной температуре и согласуется с литературными данными. На графике $R(T)$ образца 1:1:2 в первом измерении при температуре около 190 K виден скачок сопротивления. Чтобы подтвердить, что данная особенность возникла лишь из-за несовершенства контактов было проведено еще одно измерение $R(T)$ данного образца. На втором измерении $R(T)$ скачков сопротивления стало больше, однако нет скачка при температуре 190 K, значит наше предположение было верно.

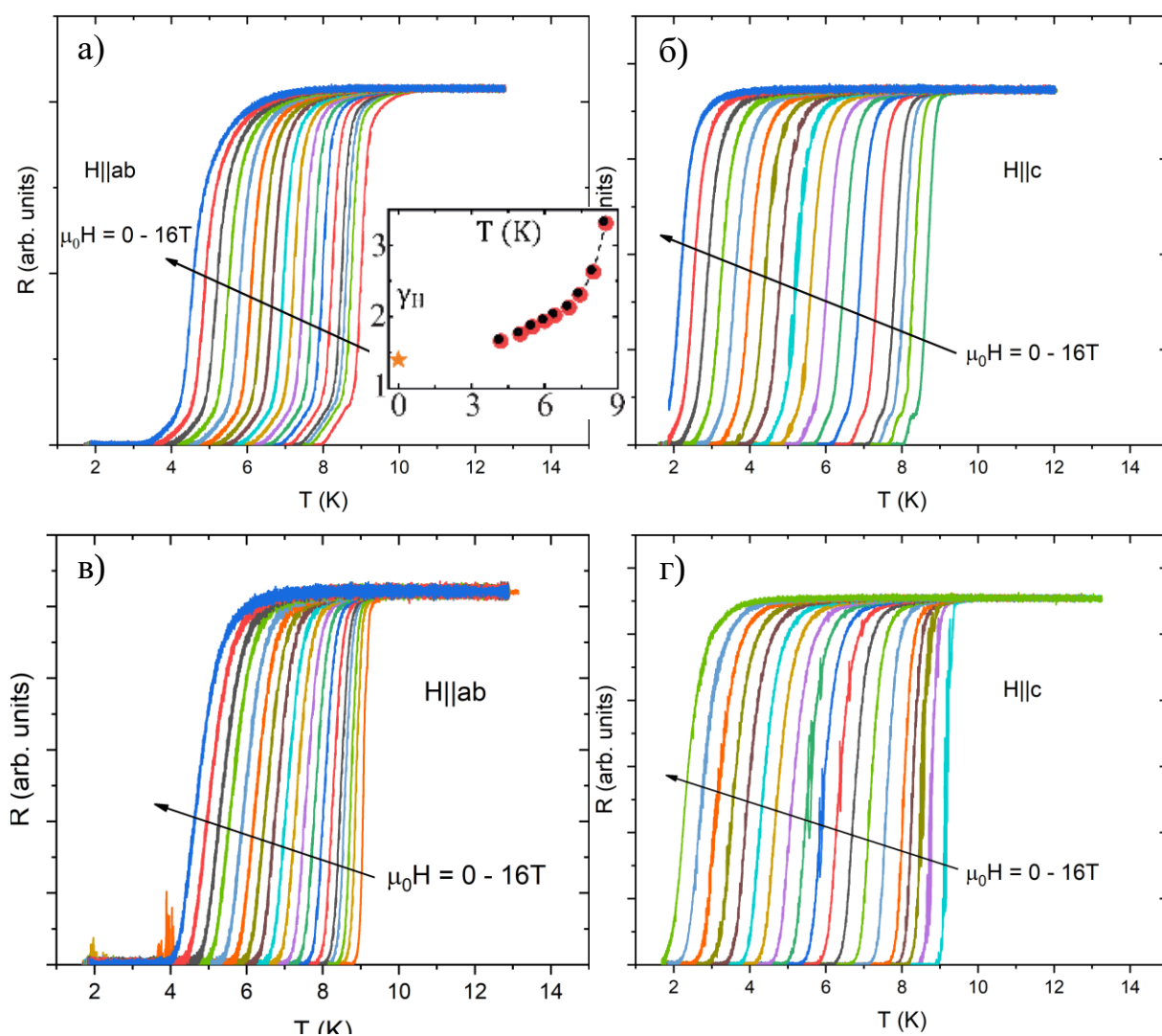


Рисунок 21 Зависимость $R(T, H)$ кристаллов $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ а), б) с соотношением 1:1:1, в), г) с соотношением 1:1:2. Ориентация поля по отношению к кристаллу указана на панелях. Вставка: анизотропия верхнего критического поля.

Затем были измерены зависимости $R(T)$ выбранных кристаллов в магнитных полях до 16 Т. Измерения проводили в двух вариантах: поле направлено перпендикулярно слоям кристалла $H||c$, и поле направлено параллельно слоям кристалла $H||ab$. На рисунке 21 представлены результаты измерений $R(T, H)$ образцов $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$. Критическая температура в данной работе определялась как пересечение прямой линейной экстраполяции сверхпроводящего перехода и нуля сопротивления. Можно заметить, что у образца 1:1:2 ширина сверхпроводящего перехода уже. И составляет около 0.5 К при малых полях, а при увеличении поля до 15 Т переход уширяется до 1 К. Данная особенность может быть связана с кристаллическими дефектами в кристалле. Также стоит обратить внимание, что при приложении магнитного

поля параллельно направлению c , сверхпроводимость подавляется сильнее, чем при поле той же величины параллельному плоскости ab . Зависимость анизотропии γ_H от температуры представлена на вставке рисунка 21. При $T=T_c$ значение γ_H составляет около 3.5, однако с ростом температуры уменьшается.

Верхнее критическое поле $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$

Двухзонная модель сначала была опробована на достаточно хорошо изученных соединениях $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. Для этого были использованы данные измерений кристаллов с уровнями допирования $x = 0, 0.04, 0.09$ и 0.11 из предыдущих исследований. Были использованы данные измерений $R(T)$ в полях до 16 Т в ориентации поля параллельном оси c . Для определения T_c был использован стандартный 50% критерий. На основании этого была построена зависимость $H_{c2}(T)$.

При исследовании зависимости $H_{c2}(T)$ $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ были использованы данные λ_{11} и λ_{22} из работы [79], в которой изучалось влияние внешнего давления на FeSe. Было предположено что, допирование аналогично воздействию внешнего давления на кристалл. Так как оно создает химическое давление из-за разности атомных радиусов замещающего и замещаемого элементов, что приводит к изменению углов связи и высоты аниона в плоскостях FeAs.

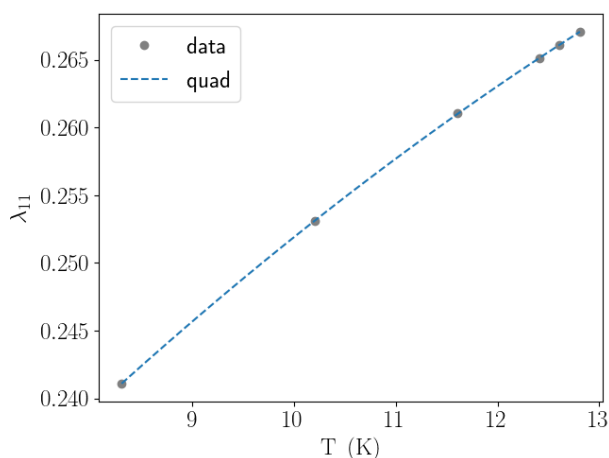


Рисунок 22 Зависимость λ_{11} FeSe от критической температуры

Зависимость коэффициентов λ_{11} в зависимости от критической температуры была аппроксимирована квадратичной зависимостью, для

дальнейшей возможности расчета λ_{11} по T_c исследуемых образцов (рисунок 22). При этом коэффициент λ_{22} был использован с одним и тем же значением, так как в той же работе было показано, что он не зависит от прикладываемого давления и, следовательно, не связан со значением T_c . Аппроксимация данных $H_{c2}(T)$ проводилась с использованием пакета SciPy[80] для Python, ее результаты представлена на рисунке 23.

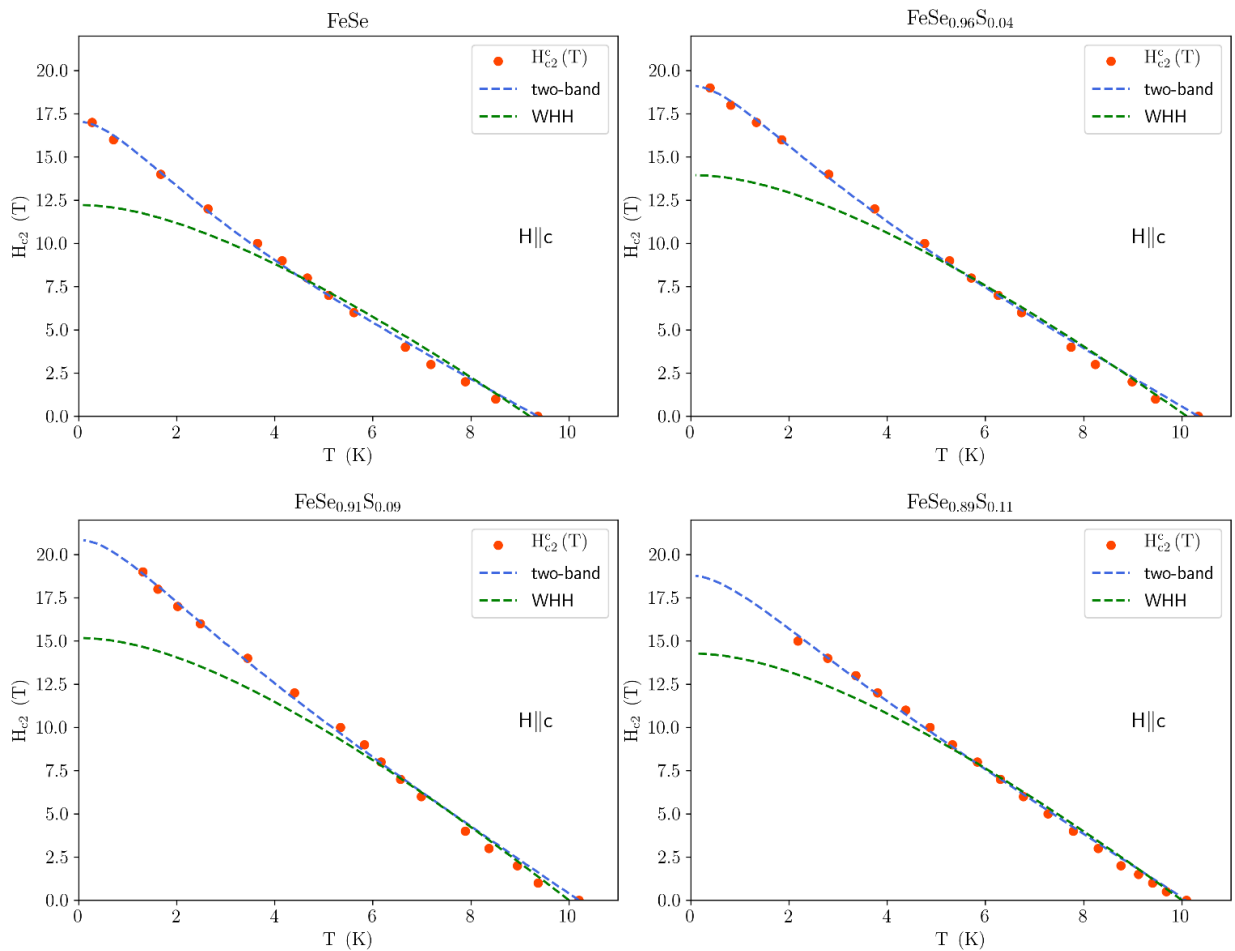


Рисунок 23 Зависимость $H_{c2}(T)$ образцов $FeSe_{1-x}S_x$

Были получены следующие результаты: с увеличением уровня замещения x от 0 до 0.09 коэффициент межзонного спаривания λ_{12} растет, что означает, что зоны между собой взаимодействуют сильнее; при этом коэффициенты диффузии D_1 и D_2 монотонно уменьшаются, то есть носители заряда в зонах становятся менее подвижны, что приводит увеличению верхнего критического поля (от 17 до 20.8 T). Однако при дальнейшем увеличении допирования ($x = 0.11$) коэффициент λ_{12} и коэффициенты

диффузии D_1 и D_2 увеличиваются, и верхнее критическое поле уменьшается до 18.8 Т.

Также была проведена аппроксимация данных в приближении однозонной модели WHH, однако она не смогла корректно описать данные, что является закономерным результатом, так как, согласно литературе, FeSe является многозонным сверхпроводником [81].

Полученные значения λ_{12} в образцах $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ имеют тот же порядок величины, что и коэффициенты λ внутризонного спаривания, что означает равенство вкладов межзонного и внутризонного механизмов спаривания в данном соединении. А так как значения коэффициента $\eta = D_2/D_1$ остаются почти постоянными при всех значениях x и равны примерно $0.16 \text{ см}^2/\text{с}$, можно предположить, что в данном сверхпроводнике основным эффектом на зоны является не их реконфигурация, а изменение силы их взаимодействия между собой.

Верхнее критическое поле $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$

На основании измерений $R(T, H)$ была построена зависимость $H_{c2}(T)$ для двух направлений поля. Полученные данные были аппроксимированы в приближениях WHH и двузонной модели. Обе модели использовались в «грязном» пределе, так как исследуемые образцы допированы, то есть в системе дополнительно увеличено число центров рассеяния. На рисунке 24 представлены результаты аппроксимации, на обоих панелях рисунка отмечены экспериментально измеренные значения $H_{c2}(T)$ кристалла $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ 1:1:1.

На рисунке 24.а показаны результаты аппроксимации данных в приближении WHH. Для $H \parallel ab$ модель хорошо описывает данные во всем температурном диапазоне, но для $H \parallel c$ модель хорошо описывает только данные до 5 К. При дальнейшем уменьшении температуры расхождение модели и экспериментальных данных только увеличивается. В результате аппроксимации были получены следующие результаты: параметр Маки $\alpha = 0$,

константа спин-орбитального взаимодействия $\lambda_{so} = 0$. В этом случае верхнее критическое поле определяется лишь эффектом спин-орбитального разрушения куперовских пар под действием магнитного поля. Так же случай $\alpha = 0$ задает ограничение сверху на значения $H_{c2}(0)$, которые можно получить в модели WHH. В «грязном» пределе он задается выражением $H_{c2}(0) = -0.693T_c dH/dT|_{T \rightarrow T_c}$. Учитывая, что для $H \parallel c$ $dH/dT = -2.1$ Т/К, а для $H \parallel ab$ $dH/dT = -3.91$ Т/К, получили, что $H_{c2}^c(0)$ и $H_{c2}^{ab}(0)$ равны 13 и 23 Т, соответственно; однако оценка величины $H_{c2}^c(0)$ по WHH ниже экспериментально измеренных значений H_{c2} . Не способность однозонной модели WHH полностью описать данные $H_{c2}(T)$ $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ указывает на многозонный тип сверхпроводимости в данном соединении. Стоит так же отметить, что WHH в «чистом» пределе отличается от «грязного» лишь увеличением значений H_{c2} примерно на 5%, однако форма кривой $H_{c2}(T)$ одинакова. Таким образом модель WHH даже в «чистом» пределе не способна описать наши экспериментальные данные.

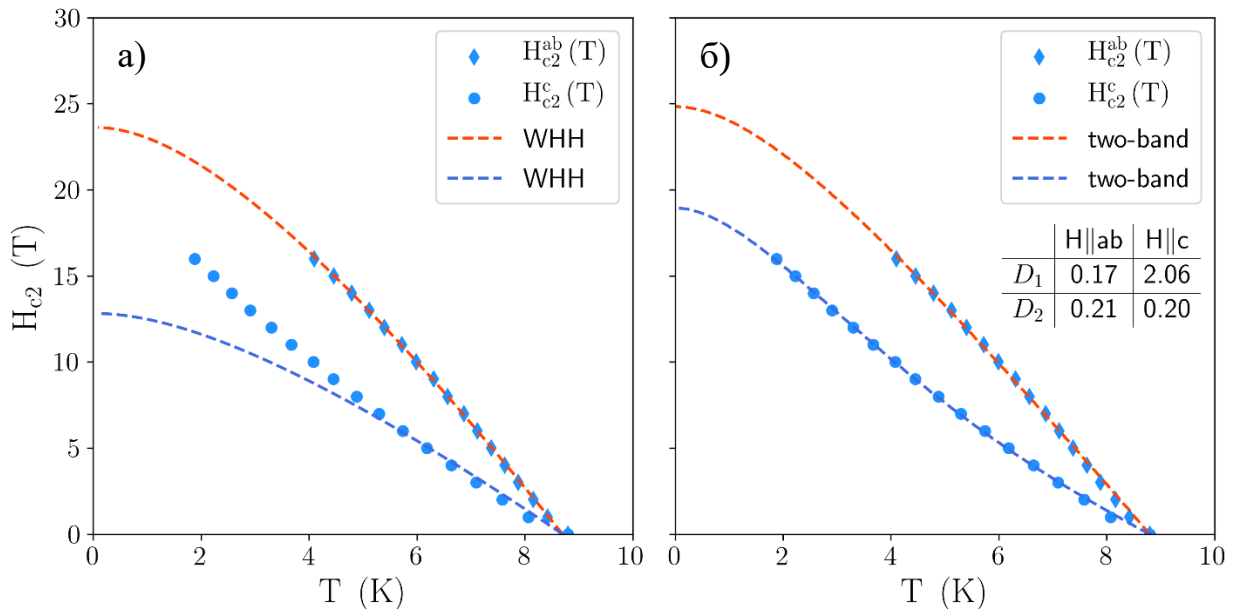


Рисунок 24 Зависимость $H_{c2}(T)$ $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ (1:1:2) и аппроксимация данных а) однозонной моделью WHH, б) двузонной моделью Гуревича

На рисунке 24.б показаны результаты аппроксимации данных в приближении двузонной модели Гуревича в «грязном» пределе с учетом только спин-орбитального взаимодействия и в приближении малого

межзонного взаимодействия. Аппроксимация $H_{c2}^c(T)$ и $H_{c2}^{ab}(T)$ была осуществлена одновременно самосогласованным способом. При аппроксимации с целью уменьшения количества свободных параметров было использовано условие $\lambda_{12} = \lambda_{21}$. Это справедливое допущение, так как данные коэффициенты входят в модель лишь в виде совместного произведения $\lambda_{12}\lambda_{21}$. Из-за этого также следует тот факт, что в данной модели принципиально невозможно различить случаи s^{++} -волнового спаривания ($\lambda_{12}, \lambda_{21} > 0$) и $s^\pm$ спаривания ($\lambda_{12}, \lambda_{21} < 0$). Как видно на рисунке данная модель хорошо описывает экспериментальные данные во всем температурном диапазоне как для $H||ab$ так и для $H||c$.

В ходе аппроксимации двузонной моделью были получены следующие результаты: при $H||c$ $D_1 = 2.06$ см²/с, $D_2 = 0.2$ см²/с, при $H||ab$ $D_1 = 0.17$ см²/с, $D_2 = 0.21$ см²/с, матрица $\lambda = \begin{pmatrix} 0.23 & 0.36 \\ 0.36 & 0.63 \end{pmatrix}$. Из экстраполяции данных $H_{c2}(T)$ были получены значения верхних критических полей $H_{c2}^c(0)$ и $H_{c2}^{ab}(0)$, они равны 18 и 25Т, соответственно. На основе полученных значений $H_{c2}^c(0)$ и $H_{c2}^{ab}(0)$ были вычислены значения $\xi^c = 3.2$ нм и $\xi^{ab} = 4.2$ нм. Для этого были использованы формулы $\xi^{ab} = \sqrt{\phi_0/2\pi H_{c2}^c}$, $\xi^c = \phi_0/2\pi \xi^{ab} H_{c2}^{ab}$.

Абсолютные значения данных λ , полученных в ходе аппроксимации двузонной моделью, нельзя считать истинными, так как существует целый набор решений для данной задачи. Однако этот набор решений можно охарактеризовать по соотношению $\lambda_{11}\lambda_{22} \approx \lambda_{12}\lambda_{21}$, которое означает, что нет преимущественного механизма спаривания и вклады внутризонного и межзонного механизмов спаривания соизмеримы.

Значения коэффициентов диффузии зоны 1 отличаются почти в 10 раз при различном направлении поля. В то время как в зоне 2 коэффициенты диффузии почти равны для обеих ориентаций поля. На основании этого можно сделать вывод, что зоны в соединении $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ ведут себя также, как анизотропная зона с большим коэффициентом диффузии электронов и почти изотропная зона с меньшим. В двузонной модели Гуревича показано, что зона

с большим коэффициентом диффузии определяет поведение зависимости $H_{c2}(T)$ вблизи T_c , а зона с меньшим коэффициентом – при низких температурах. Таким образом вблизи T_c основной вклад в $H_{c2}(T)$ вносит анизотропная зона, а при понижении температуры начинает доминировать почти изотропная зона, и она же определяет значение $H_{c2}(0)$. Что косвенно подтверждается тем фактом, что с уменьшением температуры так же уменьшается и анизотропия γ_H , которая стремится к значению 1.4 при нулевой температуре. Данная картина не уникальна и встречается в других железосодержащих образцах.

6. Синтез и исследование $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$

Синтез

Для синтеза соединения $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ предварительно был синтезирован прекурсор FeAs. Для этого гранулы Fe (99.98%, Alfa Aesar) и металлический As (99.9999%, Ланхит) в перчаточном боксе были загружены в кварцевые ампулы в стехиометрическом соотношении. Затем ампулы запаляли с остаточным давлением аргона внутри около 0.15 атм. Ампулы загрузили в муфельную печь и нагрели до 1000 °С, далее в течение 48 часов их отжигали при данной температуре. После этого печь выключили. Полученный прекурсор исследовали методом рентгеновской дифракции. В ходе анализа дифрактограммы были подтверждены состав соединения и его однофазность.

Затем в перчаточном боксе металлические Ba (99%, Sigma Aldrich), K (99.5%, Sigma Aldrich) и прекурсор FeAs были смешаны в соотношении 0.6:0.4:2 и загружены в размольный стакан вместе с размольными шарами из карбида вольфрама диаметром 5 мм. Стакан с герметичной крышкой вынесли из бокса и установили в планетарную мельницу Fritsch Pulverisette 7 premium line, где материал обрабатывался в течение 30 циклов размола (5 минут) и охлаждения (5 минут).

Было исследовано влияние количества циклов механообработки на фазовый состав материала. Для этого после некоторых циклов обработки стакан заносили в бокс, брали часть материала, прессовали в герметичном держателе и исследовали на дифрактометре. Герметичный держатель необходим, так как в ходе механоактивации в материале образуется множество оборванных связей. И соединения, полученные таким образом, без термообработки, как правило, очень активны. Дифрактограммы материала, снятые после 15, 60 и 150 минут размола (после 3, 12 и 30 циклов, соответственно), представлены на рисунке 25.

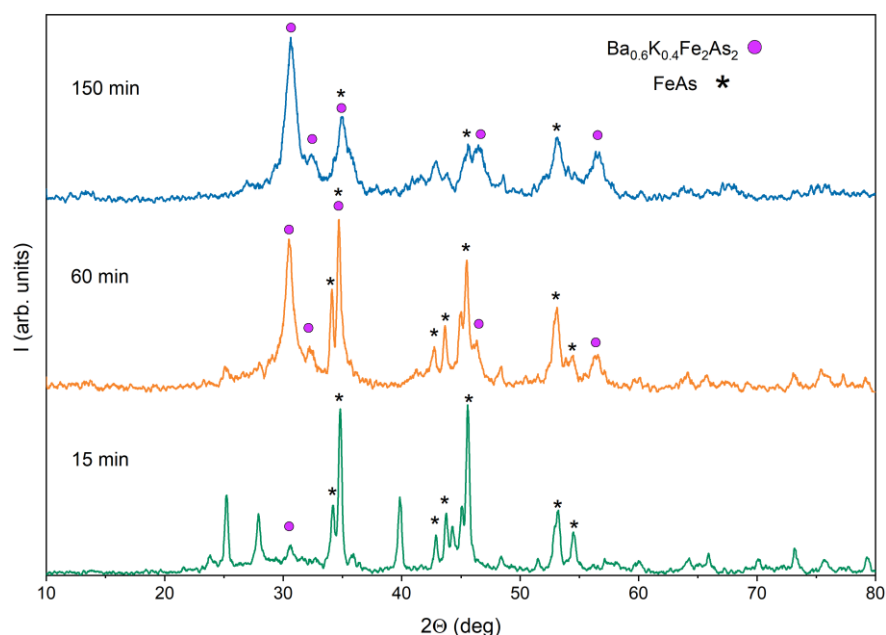


Рисунок 25 Дифрактограммы материала после 15, 60 и 150 минут механообработки

После трех циклов размол в материале видны лишь пики прекурсора FeAs, что связано в первую очередь с тем, что Ba является пластичным металлом и не размоллся за данное время, а K плохо распределен по объему. Однако уже после 30 минут обработки на дифрактограмме появляется пик, соответствующий соединению $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$. При дальнейшем увеличении времени механообработки появляется все больше пиков, соответствующих целевой фазе, а пики FeAs уменьшаются. После 60 минут обработки материала почти отсутствуют пики FeAs, а пики $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ четко выражены. Дифракционные пики материала, обработанного в течение 120 минут, более широкие по сравнению с пиками после 60 минут. Это связано с тем, что синтезированный материал начал аморфизироваться. А после 150 минут обработки пики фазы не только уширились, но и уменьшились, что уже является признаком разрушения синтезированной фазы под действием соударений размольных шаров. После этого процесс механохимического синтеза был прекращен.

Из синтезированного методом механоактивации материала в боксе были спрессованы 9 таблеток диаметром 5 мм и высотой около 4 мм. Таблетки запаляли в индивидуальные кварцевые ампулы с остаточным давлением аргона

0.2 атм. Таблетки в ампулах в муфельной печи отжигали при различных температурах в течение часа. После чего они так же были исследованы методом рентгеновской дифракции, чтобы проанализировать влияние температуры отжига на фазовый состав образцов, дифрактограммы представлены на рисунке 26. Предварительно поверхность таблеток была отшлифована с помощью наждачной бумаги для тонкой шлифовки. Это было сделано, чтобы убрать с поверхности нагар, образовавшийся после отжига, и получить ровную поверхность. Сравнительный анализ дифрактограмм показал, что наибольшим содержанием поликристаллической фазы и гомогенностью обладает образец, отожженный при 750 °С.

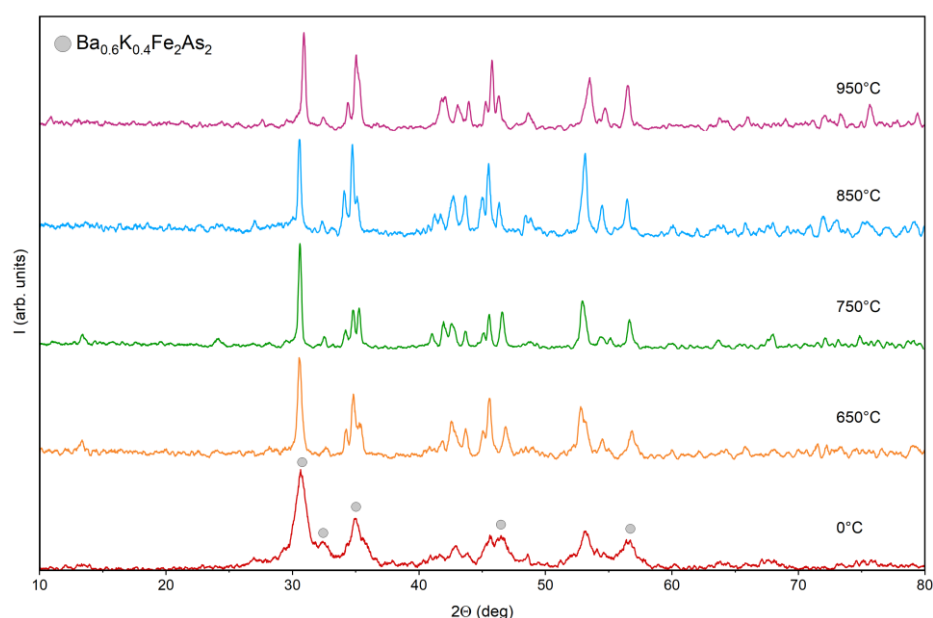


Рисунок 26 Дифрактограммы синтезированных образцов $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ после отжига

Затем образцы $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа, электронные изображения с увеличением $\times 10^4$ ($\times 5000$ для панели в) представлены на рисунке 27. На этих изображениях видно, что с увеличением температуры отжига происходит заполнение пустот в материале и его реструктуризация. При температуре отжига более 700 °С значительных отличий на изображениях уже не видно.

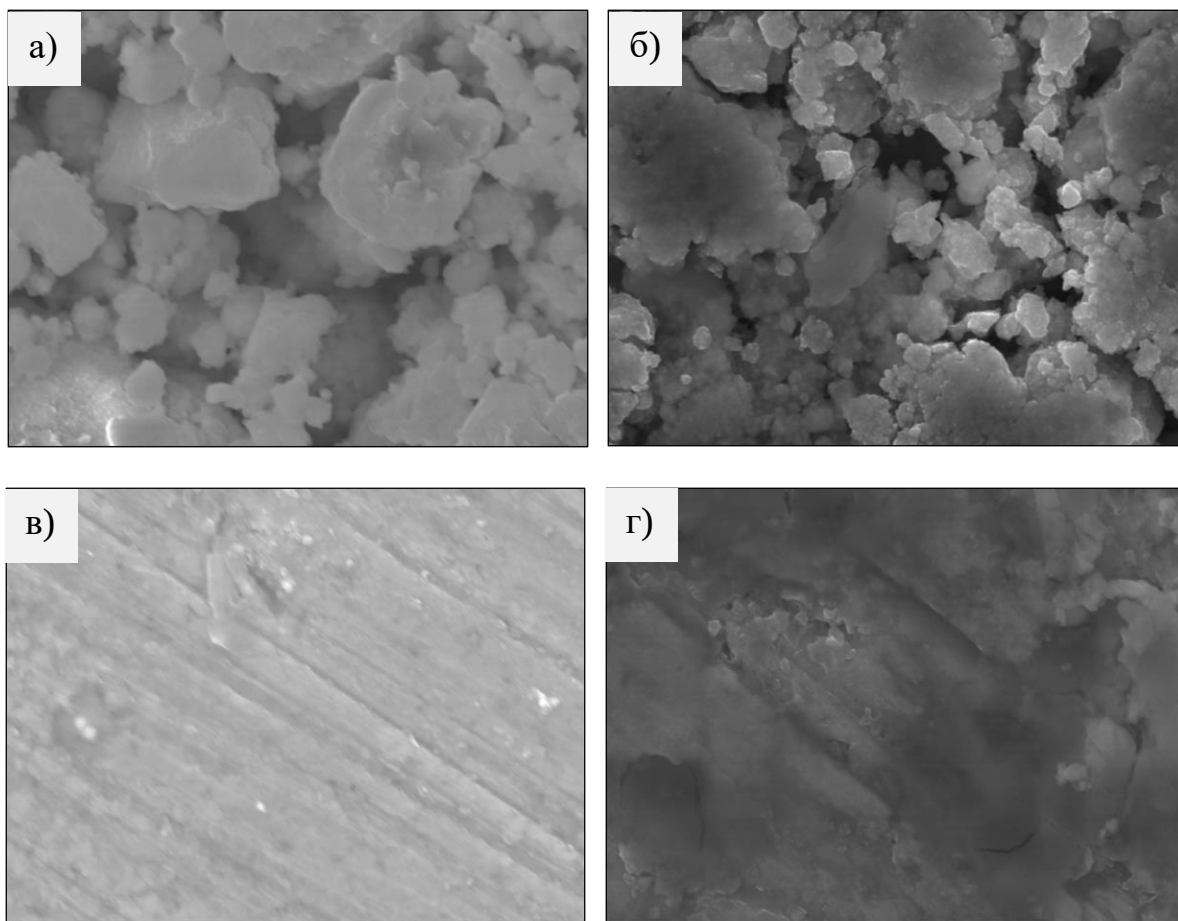


Рисунок 27 Электронные изображения а) материала без термообработки, б,в,г) образцов отожженных при 500, 750 и 850 °С, соответственно

Элементное распределение в образцах

Для исследования влияния температуры отжига на однородность распределения элементов в образце на электронном микроскопе методом EDX было проведено картирование поверхности образцов, результаты представлены на рисунках 28, 29. В ходе анализа полученных изображений было установлено, что изначально элементы в образцах распределены однородно. Однако при температуре отжига более 750 °С распределение постепенно становится все менее однородным. Мы предполагаем, что это связано с испарением калия и мышьяка с поверхности таблеток и распадом синтезированной фазы на составляющие элементы. Кроме того, с увеличением температуры отжига также увеличивается количество кислорода на поверхности исследуемых образцов. Стоит отметить, что темные участки в распределении элементов на рисунке 28 связаны с топологией поверхности.

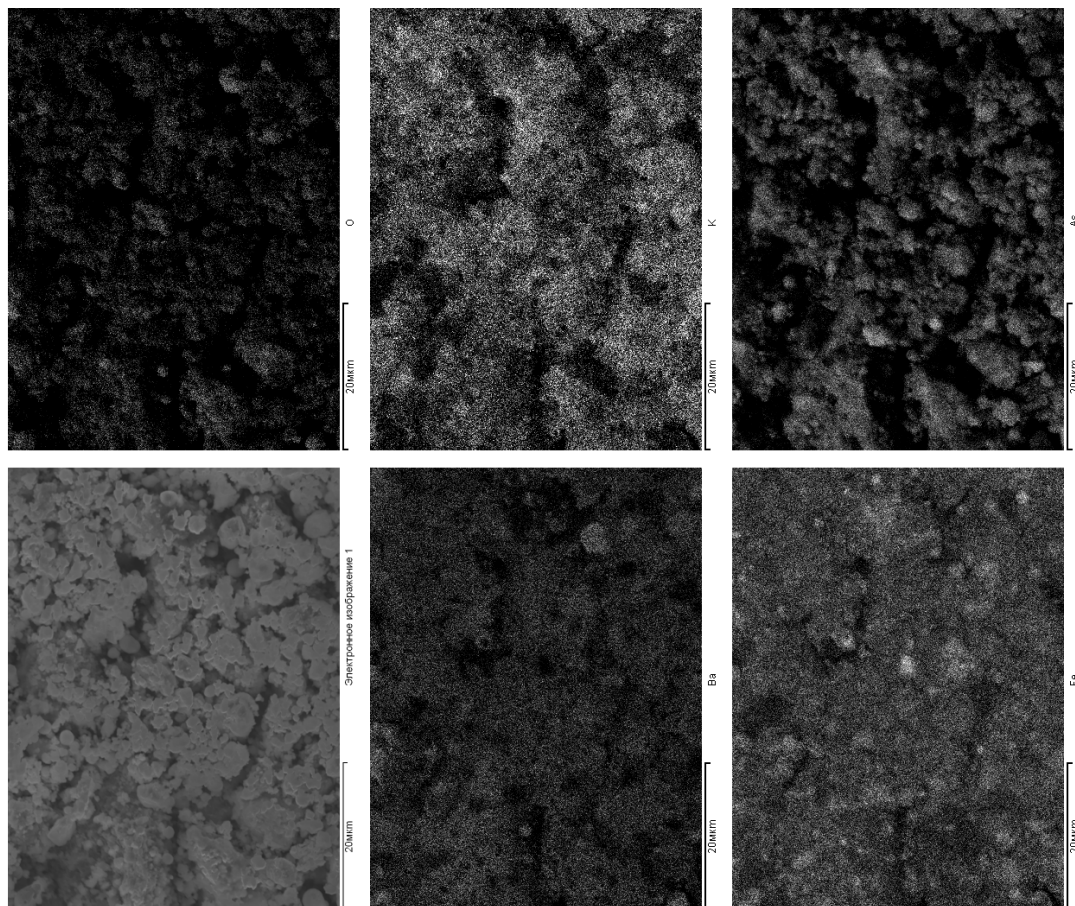


Рисунок 28 Распределение элементов на поверхности материала без термообработки (масштаб x1000)

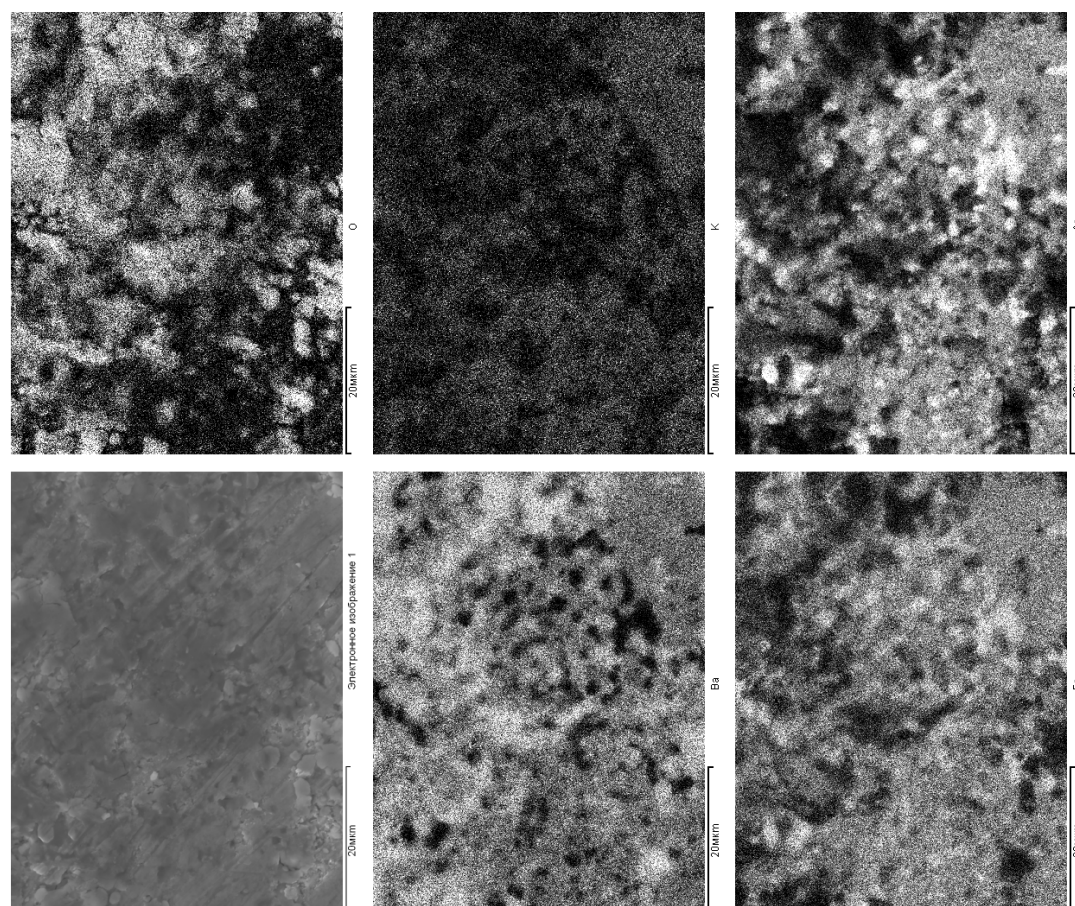


Рисунок 29 Распределение элементов на поверхности образца, отожженного при 850 °C (масштаб x1000)

Измерение зависимости АС магнитной восприимчивости $\chi'(T)$

Затем на установке PPMS были проведены измерения температурной зависимости АС магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ поликристаллических образцов и порошка $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ без термообработки для характеристики их сверхпроводящих свойств. Данные измерений представлены на рисунке 30.

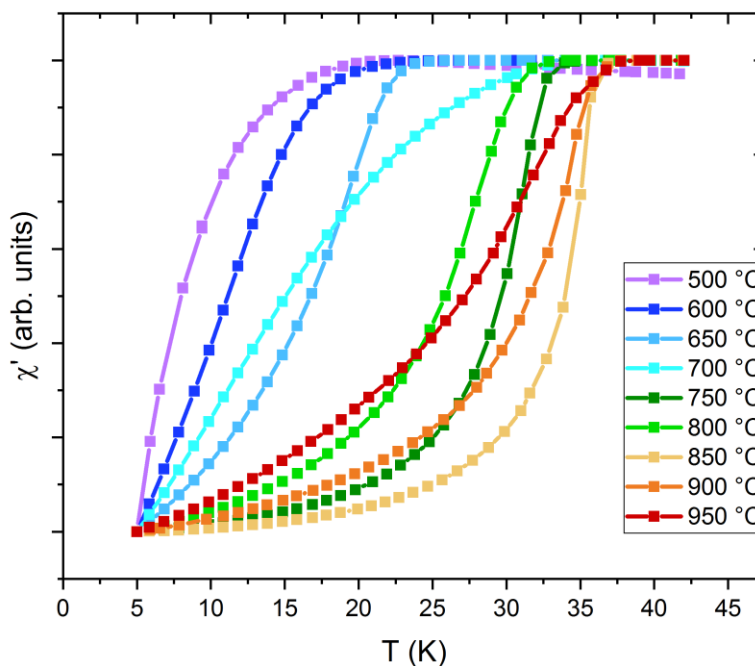


Рисунок 30 Зависимость магнитной восприимчивости образцов с различной температурой отжига от T

У материала без термообработки не было обнаружено сверхпроводящих свойств, а все отожженные образцы испытывают сверхпроводящий переход при температуре выше 20 К. Критическая температура T_c здесь определялась как температура начала сверхпроводящего перехода (onset критерий). Однако в образцах с температурой отжига менее 750 °С полного перехода сверхпроводящей фазы в сверхпроводящее состояние не происходит даже при температуре 5 К. Это связано с низкими значениями T_c в данных образцах и неомогенном распределении допанта по объему образцов. Также видно, что при увеличении температуры отжига до 850 °С, критическая температура образцов увеличивается и достигает значения 37 К, а ширина сверхпроводящего перехода уменьшается. При дальнейшем увеличении температуры отжига значение T_c не меняется, но сверхпроводящий переход уширяется. То есть по мере увеличения температуры отжига распределение К

по объему образцов сначала становится все более однородным, но при температурах выше 850 °С происходит активное испарение К с поверхности образца. Из-за этого распределение допанта по объему становится менее однородным: в центре таблетки оптимальное содержание допанта, а поверхность обеднена. На основании данных измерений зависимости $\chi'(T)$ при различных температурах отжига был сделан вывод о том, что оптимальной является температура отжига 850 °С, так как при этом образец обладает наибольшим значением T_c и самым узким сверхпроводящим переходом.

На основании данных рентгеноструктурного анализа и картирования поверхности оптимальная температура отжига определена как 750 °С, так как при температурах выше 750 °С начинается испарение калия и мышьяка с поверхности, и это мы видим в данных экспериментах. Однако, судя по всему, этот эффект при 850 °С еще мал и слабо влияет на распределение калия в объеме образца, что может быть связано с малым временем термообработки образцов.

Измерение плотности критического тока J_c

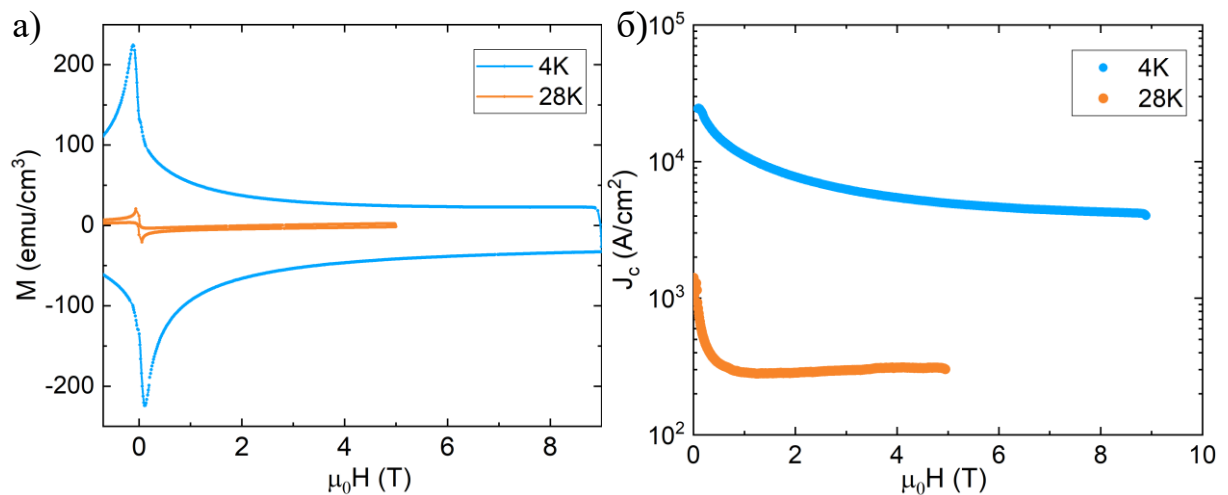


Рисунок 31 а) Петли намагниченности $M(H)$ и б) плотность критического тока $J_c(H)$ образца $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, отожженного при 850 °С

Затем на установке PPMS в магнитных полях до 9 Т были проведены измерения петель намагниченности $M(H)$ в образце, отожженном при температуре 850 °С (рисунок 31). Из этих данных, согласно модели критического состояния Бина [82] были рассчитаны значения плотности

критического тока в образце J_c . При температуре 4 К в нулевом магнитном поле значение J_c равно 2.4×10^4 А/см². А при увеличении поля до 9 Т плавно уменьшается до 0.4×10^4 А/см². При температуре 28 К в нулевом поле J_c равно примерно 1.5×10^3 А/см². Полученные значения J_c сравнимы с результатами других поликристаллических пниктидов железа. В образце $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ при температуре около 5 К J_c равно 0.9×10^4 А/см² в нулевом поле [83]. Причем при значении H больше 4 Т в $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ зависимость $J_c(H)$ так же слабо выражена и критический ток равен около 0.1×10^4 А/см² в диапазоне от 4 до 14 Т.

7. Выводы

$\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$

В ходе данной работы были синтезированы прекурсоры $\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ и монокристаллы $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ с уровнем допирования $x = 0.13$. Исследование выращенных монокристаллов $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ с помощью электронного микроскопа показало, что кристаллы обладают слоистой структурой, а их действительный уровень содержания Ni примерно на 10% меньше, чем было загружено при синтезе.

Проведены измерения зависимости АС магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ 27 образцов $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$. По результатам измерений был определен оптимальный состав шихты для роста кристаллов хорошего качества с равномерным распределением допанта.

Измерена зависимость $R(T)$ кристаллов $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ в полях до 16 Т при ориентации магнитного поля $H||c$ и $H||ab$. Определен показатель анизотропии γ_H для данного соединения и его температурная зависимость. С уменьшением температуры уменьшается и анизотропия сверхпроводящих свойств данного материала. Экстраполированное до 0 К значение γ_H равно 1.4.

Проведено обучение численной аппроксимации $H_{c2}(T)$ в приближении двузонной модели Гуревича. Для этого были использованы экспериментальные данные образцов $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. В ходе аппроксимации были получены значения λ_{12} , D_1 , D_2 и $H_{c2}^c(0)$ для образцов $x = 0, 0.04, 0.09, 0.11$. На основании полученных результатов выдвинуто предположение, что сила межзонного взаимодействия растет с увеличением уровня замещения до $x = 0.09$, а при дальнейшем увеличении степени замещения уменьшается.

На основании данных $R(T)$ $\text{SrFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ была построена зависимость $H_{c2}(T)$, которая затем была аппроксимирована в рамках модели WHH и двузонной модели Гуревича. Анализ результатов аппроксимации показал, что однозонная модель WHH в данном случае не применима, так как не способна полностью описать зависимость $H_{c2}(T)$. В то время как двузонная модель

хорошо описывает ход кривой $H_{c2}(T)$. На основании этого был сделан вывод, что сверхпроводник $SrFe_{2-x}Ni_xAs_2$ является многозонным с сильным межзонным взаимодействием. Причем многозонная природа данного соединения хорошо описывается в приближении двузонной модели, где одна из зон является анизотропной и обладает большим коэффициентом диффузии, а другая почти изотропна с малым коэффициентом диффузии.

Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂

В ходе данной работы методом механоактивации была получена несверхпроводящая фаза $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$. Методом рентгеновской дифрактометрии проведено исследование влияния длительности механообработки на синтезируемый материал $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$. Установлено, что оптимальное время механообработки составляет 1.5-2 часа.

Из синтезированного материала $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ спрессованы таблетки, которые затем были подвергнуты термической обработке в течение 1 часа при различных температурах.

Поверхность таблеток после термообработки была исследована методом рентгеноструктурного анализа и с помощью картирования на сканирующем электронном микроскопе. Анализ данных измерений показал, что при температуре отжига выше 750 °C с поверхности образца начинают испаряться K и As.

Методом измерения зависимости АС магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ исследованы сверхпроводящие свойства полученных образцов. Сделан вывод, что оптимальной температурой отжига является температура 850 °C, так как при этом наблюдается наибольшее значение T_c и наименьшая ширина сверхпроводящего перехода. На основании этого выдвинуто предположение о том, что при температурах отжига до 850 °C испарение K и As с поверхности слабо влияет на объемные сверхпроводящие свойства при кратковременной термообработке.

Измерены петли намагниченности $M(H,T)$ образца, отожженного при оптимальной температуре 850 °С. Рассчитанное по петлям значение плотности критического тока J_c при температуре 4 К составило 2.4×10^4 А/см², что сравнимо с результатами, полученными в других сверхпроводниках на основе железа.

На основании результатов проведенных измерений можно заключить, что выбранный нами метод синтеза позволяет получать сверхпроводящий поликристаллический материал $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ хорошего качества за короткое время. При этом такой материал обладает критической температурой T_c сравнимой с T_c монокристалла и высокой плотностью сверхпроводящего тока J_c при низких температурах.

Благодарности

Автор благодарит научного руководителя Власенко В. А. за его помощь во всех аспектах на протяжении всего периода работы и при написании диплома. Первакова К. С. за его советы и помощь при синтезе материалов, за обучение работе на СЭМ и за замечания в ходе написания диплома. Садакова А. В. и Соболевского О. А. за помощь и советы при монтаже образцов, и измерение зависимостей $R(T,H)$ на установке CFMS. Гаврилкина С. Ю. за терпение и измерение более 40 зависимостей $\chi'(T)$ на установке PPMS-9. А также Чареева Д. А. (Институт физики твердого тела РАН) за предоставленные образцы $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Список литературы

1. Paglione, Johnpierre, and Richard L. Greene. "High-temperature superconductivity in iron-based materials." *Nature physics* 6.9 (2010): 645-658.
2. Johnston, David C. "The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides." *Advances in Physics* 59.6 (2010): 803-1061.
3. Stewart, G. R. "Superconductivity in iron compounds." *Reviews of Modern Physics* 83.4 (2011): 1589.
4. Xie, Tao, et al. "Crystal growth and phase diagram of 112-type iron pnictide superconductor $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$." *Superconductor Science and Technology* 30.9 (2017): 095002.
5. Bao, Wei. "Structure, magnetic order and excitations in the 245 family of Fe-based superconductors." *Journal of Physics: Condensed Matter* 27.2 (2014): 023201.
6. Shirage, Parasharam M., et al. "Superconductivity at 28.3 and 17.1 K in $(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{6-y})(\text{Fe}_2\text{Pn}_2)(\text{Pn} = \text{As and P})$." *Applied Physics Letters* 97.17 (2010): 172506.
7. Vlasenko, V. A., K. S. Pervakov, and S. U. Gavrilkina. "Vortex dynamic, pinning and irreversibility field investigation in $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ superconductor." *arXiv preprint arXiv:1906.04597* (2019).
8. Song, Yu, et al. "A Mott insulator continuously connected to iron pnictide superconductors." *Nature communications* 7.1 (2016): 1-8.
9. Kuo, Hsueh-Hui, and Ian R. Fisher. "Effect of disorder on the resistivity anisotropy near the electronic nematic phase transition in pure and electron-doped BaFe_2As_2 ." *Physical review letters* 112.22 (2014): 227001.
10. Kuzmicheva, Tatiana E., et al. "On the structure of the superconducting order parameter in high-temperature Fe-based superconductors." *Physics-Uspekhi* 60.4 (2017): 419.
11. Sen, Smritijit, and Haranath Ghosh. "Fermiology of 122 family of Fe-based superconductors: An ab initio study." *Physics Letters A* 379.9 (2015): 843-847.

12. Bardeen, John, Leon N. Cooper, and John Robert Schrieffer. "Theory of superconductivity." *Physical review* 108.5 (1957): 1175.
13. Kamihara, Yoichi, et al. "Iron-based layered superconductor: LaOFeP." *Journal of the American Chemical Society* 128.31 (2006): 10012-10013.
14. Watanabe, Takumi, et al. "Nickel-based oxyphosphide superconductor with a layered crystal structure, LaNiOP." *Inorganic Chemistry* 46.19 (2007): 7719-7721.
15. Kamihara, Yoichi, et al. "Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x= 0.05– 0.12) with T_c= 26 K." *Journal of the American Chemical Society* 130.11 (2008): 3296-3297.
16. Park, Sang-Won, et al. "Magnetic structure and electromagnetic properties of LnCrAsO with a ZrCuSiAs-type structure (Ln= La, Ce, Pr, and Nd)." *Inorganic chemistry* 52.23 (2013): 13363-13368.
17. Takahashi, Hiroki, et al. "Superconductivity at 52 K in hydrogen-substituted LaFeAsO_{1-x}H_x under high pressure." *Scientific reports* 5.1 (2015): 1-6.
18. Chen, X. H., et al. "Superconductivity at 43 K in SmFeAsO_{1-x}F_x." *nature* 453.7196 (2008): 761-762.
19. Rotundu, C. R., et al. "Phase diagram of the PrFeAsO_{1-x}F_x superconductor." *Physical Review B* 80.14 (2009): 144517.
20. Rotter, Marianne, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt. "Superconductivity at 38 K in the iron arsenide (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂." *Physical Review Letters* 101.10 (2008): 107006.
21. Sasmal, Kalyan, et al. "Superconducting Fe-based compounds (A_{1-x}Sr_x)Fe₂As₂ with A= K and Cs with transition temperatures up to 37 K." *Physical Review Letters* 101.10 (2008): 107007.
22. Shirage, Parasharam Maruti, et al. "Superconductivity at 26 K in (Ca_{1-x}Na_x)Fe₂As₂." *Applied physics express* 1.8 (2008): 081702.
23. Wang, X. C., et al. "The superconductivity at 18 K in LiFeAs system." *Solid State Communications* 148.11-12 (2008): 538-540.

24. Parker, Dinah R., et al. "Structure, antiferromagnetism and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs." *Chemical Communications* 16 (2009): 2189-2191.
25. Deng, Z., et al. "A new "111" type iron pnictide superconductor LiFeP." *EPL (Europhysics Letters)* 87.3 (2009): 37004.
26. Hsu, Fong-Chi, et al. "Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105.38 (2008): 14262-14264.
27. Hosono, Hideo, et al. "Recent advances in iron-based superconductors toward applications." *Materials today* 21.3 (2018): 278-302.
28. Okabe, H., et al. "Pressure-induced high-T_c superconducting phase in FeSe: Correlation between anion height and T_c." *Physical Review B* 81.20 (2010): 205119.
29. Zhao, Jun, et al. "Structural and magnetic phase diagram of CeFeAsO_{1-x}F_x and its relation to high-temperature superconductivity." *Nature materials* 7.12 (2008): 953-959.
30. de La Cruz, Clarina, et al. "Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered LaO_{1-x}F_xFeAs systems." *nature* 453.7197 (2008): 899-902.
31. Ren, Zhi-An, et al. "Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound Pr[O_{1-x}F_x]FeAs." *Materials Research Innovations* 12.3 (2008): 105-106.
32. Zhi-An, Ren, et al. "Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound Sm[O_{1-x}F_x]FeAs." *Chinese Physics Letters* 25.6 (2008): 2215.
33. Brand, J., et al. "Spin susceptibility in superconducting LiFeAs studied by polarized neutron diffraction." *Physical Review B* 89.4 (2014): 045141.
34. Chen, G. F., et al. "Multiple phase transitions in single-crystalline Na_{1- δ} FeAs." *Physical review letters* 102.22 (2009): 227004.
35. Hunte, F., et al. "Two-band superconductivity in LaFeAsO_{0.89}F_{0.11} at very high magnetic fields." *Nature* 453.7197 (2008): 903-905.

36. Khim, Seunghyun, et al. "Pauli-limiting effects in the upper critical fields of a clean LiFeAs single crystal." *Physical Review B* 84.10 (2011): 104502.
37. Bendele, M., et al. "Coexistence of superconductivity and magnetism in FeSe_{1-x} under pressure." *Physical Review B* 85.6 (2012): 064517.
38. Margadonna, S., et al. "Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe (T_c = 37 K)." *Physical Review B* 80.6 (2009): 064506.
39. Mizuguchi, Yoshikazu, et al. "Substitution effects on FeSe superconductor." *Journal of the Physical Society of Japan* 78.7 (2009): 074712-074712.
40. Urata, T., et al. "Superconductivity pairing mechanism from cobalt impurity doping in FeSe: Spin (s±) or orbital (s++) fluctuation." *Physical Review B* 93.1 (2016): 014507.
41. Sales, Brian C., et al. "Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of Fe_{1+y}Te_xSe_{1-x}." *Physical Review B* 79.9 (2009): 094521.
42. Abdel-Hafiez, Mahmoud, et al. "Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide." *Physical Review B* 91.16 (2015): 165109.
43. Burrard-Lucas, Matthew, et al. "Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer." *Nature materials* 12.1 (2013): 15-19.
44. Qing-Yan, Wang, et al. "Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃." *Chinese Physics Letters* 29.3 (2012): 037402.
45. Ge, Jian-Feng, et al. "Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃." *Nature materials* 14.3 (2015): 285-289.
46. Rotter, Marianne, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt. "Superconductivity at 38 K in the iron arsenide (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂." *Physical Review Letters* 101.10 (2008): 107006.
47. Avci, Sevda, et al. "Structural, magnetic, and superconducting properties of Ba_{1-x}Na_xFe₂As₂." *Physical Review B* 88.9 (2013): 094510.

48. Mittal, R., et al. "Phonon dynamics in $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ and $\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from neutron scattering and lattice-dynamical calculations." *Physical Review B* 78.22 (2008): 224518.
49. Wang, X. F., et al. "The peculiar physical properties and phase diagram of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ single crystals." *New journal of physics* 11.4 (2009): 045003.
50. Sefat, Athena S., et al. "Structure and anisotropic properties of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 1$, and 2) single crystals." *Physical Review B* 79.9 (2009): 094508.
51. Leithe-Jasper, A., et al. "Superconducting state in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ by internal doping of the iron arsenide layers." *Physical review letters* 101.20 (2008): 207004.
52. Jiang, Shuai, et al. "Superconductivity up to 30 K in the vicinity of the quantum critical point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$." *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.38 (2009): 382203.
53. Kobayashi, Tatsuya, et al. "Electronic Phase Diagram of $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$: Effect of Structural Dimensionality." *Journal of the Physical Society of Japan* 83.10 (2014): 104702.
54. Grinenko, V., et al. "Superconductivity with broken time-reversal symmetry inside a superconducting s-wave state." *Nature Physics* (2020): 1-6.
55. Zhou, Jian, et al. "Evidence that the upper critical field of Nb_3Sn is independent of whether it is cubic or tetragonal." *Applied Physics Letters* 99.12 (2011): 122507.
56. Tarantini, C., et al. "Significant enhancement of upper critical fields by doping and strain in iron-based superconductors." *Physical Review B* 84.18 (2011): 184522.
57. Saha, S. R., et al. "Evolution of bulk superconductivity in SrFe_2As_2 with Ni substitution." *Physical Review B* 79.22 (2009): 224519.
58. Butch, N. P., et al. "Effective carrier type and field dependence of the reduced- T_c superconducting state in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$." *Physical Review B* 81.2 (2010): 024518.

59. Brouet, V., et al. "Nesting between hole and electron pockets in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0-0.3$) observed with angle-resolved photoemission." *Physical review B* 80.16 (2009): 165115.
60. Osabe, G., et al. "Recent progress of high performance Ag-sheathed Bi2223 wire." *Physica C: Superconductivity and its applications* 470.20 (2010): 1365-1368.
61. Gao, Zhaoshun, et al. "Preparation of $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ wires by the powder-in-tube method." *Superconductor Science and Technology* 21.10 (2008): 105024.
62. Gao, Zhaoshun, et al. "Superconducting properties of granular $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wires with $T_c=52$ K prepared by the powder-in-tube method." *Superconductor Science and Technology* 21.11 (2008): 112001.
63. Qi, Yanpeng, et al. "Superconductivity of powder-in-tube $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ wires." *Physica C: Superconductivity* 469.13 (2009): 717-720.
64. Ma, Yanwei, et al. "Development of powder-in-tube processed iron pnictide wires and tapes." *IEEE Transactions on applied superconductivity* 21.3 (2010): 2878-2881.
65. Vlasenko, V., et al. "Effect of heat treatment on superconducting properties of FeSe wire fabricated by PIT method." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 507. No. 2. IOP Publishing, 2014.
66. Gurevich, Alex. "To use or not to use cool superconductors?" *Nature materials* 10.4 (2011): 255-259.
67. Katase, Takayoshi, et al. "Advantageous grain boundaries in iron pnictide superconductors." *Nature communications* 2.1 (2011): 1-6.
68. Ambika, Selvaraj, M. Devasena, and Indumathi Manivannan Nambi. "Synthesis, characterization and performance of high energy ball milled meso-scale zero valent iron in Fenton reaction." *Journal of environmental management* 181 (2016): 847-855.
69. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Болдырева Е. В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических

- технологий – Новосибирск: Издательство сибирского отделения РАН, 2009.
– 340 с.
- 70.Лазарова, З. К., Кубалова Л. М. "Механическое сплавление как метод синтеза сплавов." *Современные наукоемкие технологии* 7-2 (2014): 90-90.
- 71.Yin, Chao, et al. "Biomimetic fabrication of WO_3 for water splitting under visible light with high performance." *Journal of nanoparticle research* 15.8 (2013): 1812.
- 72.Zevenhoven, Koos Cornelis Jacobus. "Solving transient problems in ultra-low-field MRI." (2011).
- 73.Bedanta, S., et al. "A sample holder design for high temperature measurements in superconducting quantum interference device magnetometers." *Review of scientific instruments* 76.8 (2005): 083910.
- 74.Fuchs, G., et al. "Orbital and spin effects for the upper critical field in As-deficient disordered Fe pnictide superconductors." *New Journal of Physics* 11.7 (2009): 075007.
- 75.Werthamer, N. R., Ef Helfand, and P. C. Hohenberg. "Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2} . III. Electron spin and spin-orbit effects." *Physical Review* 147.1 (1966): 295.
- 76.Gurevich, A. "Limits of the upper critical field in dirty two-gap superconductors." *Physica C: Superconductivity* 456.1-2 (2007): 160-169.
- 77.Gurevich, Alex. "Upper critical field and the Fulde-Ferrel-Larkin-Ovchinnikov transition in multiband superconductors." *Physical Review B* 82.18 (2010): 184504.
- 78.Hu, Rongwei, et al. "Upper critical fields and two-band superconductivity in $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{Fe}_{0.89}\text{Co}_{0.11})_2\text{As}_2$ ($x= 0.20$ and 0.46)." *Physical Review B* 85.6 (2012): 064511.
- 79.Khasanov, R., et al. "Evolution of two-gap behavior of the superconductor FeSe_{1-x} ." *Physical review letters* 104.8 (2010): 087004.
- 80.Virtanen, Pauli, et al. "SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python." *Nature methods* 17.3 (2020): 261-272.

81. Watson, M. D., et al. "Emergence of the nematic electronic state in FeSe." *Physical Review B* 91.15 (2015): 155106.
82. Bean, Charles P. "Magnetization of high-field superconductors." *Reviews of modern physics* 36.1 (1964): 31.
83. Ding, Y., et al. "Density effect on critical current density and flux pinning properties of polycrystalline $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconductor." *Superconductor Science and Technology* 24.12 (2011): 125012.