

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук**

На правах рукописи

Садаков Андрей Владимирович

**ТРАНСПОРТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ
СВЕРХПРОВОДНИКОВ:
ОКСИПНИКТИДОВ, ХАЛЬКОГЕНИДОВ И ОКСИКАРБОНАТОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук,

Пудалов Владимир Моисеевич

Москва

2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. Магнитные, транспортные и термодинамические свойства сверхпроводящих оксипниктидов железа $GdFeAsO_xF_{1-x}$, $GdFeAsO_x$, $EuFeAsO_xF_{1-x}$	13
ГЛАВА 2. Поиск новых структурных моделей железосодержащих высокотемпературных сверхпроводников.....	27
ГЛАВА 3. Свойства сверхпроводящих монокристаллов слоистого оксикарбоната висмута $Bi_2Sr_4Cu_2CO_3O_8$	42
ГЛАВА 4. Свойства сверхпроводящих монокристаллов халькогенида железа $FeSe$	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	75
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	76
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	78

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Открытие сверхпроводимости в допированном фтором соединении LaFeAsO с температурой сверхпроводящего перехода, T_c , около 26К [1] вызвало огромный интерес многочисленных исследовательских групп. Опубликованные вскоре работы показали, что замена иона La на ион других редкоземельных элементов значительно увеличивает температуру сверхпроводящего перехода. Таким образом, стало очевидно, что открыт принципиально новый класс высокотемпературных сверхпроводников с общей формулой REFeAsO (класс «1111»), содержащих в своем составе железо. В этих соединениях допирование фтором ($\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$) несверхпроводящего материнского соединения (REFeAsO) приводит к сверхпроводимости при температурах, для RE= Nd -53К [2], для Pr - 52К [3], для Sm - 55К [4], для Gd – 53К [5], для Dy – 52К [6], для Ce – 41К[7], для Tb – 48К [8], для Eu – 11К [9].

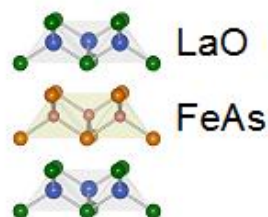
Вскоре стало ясно, что допирование фтором не является единственным способом получения сверхпроводимости в соединениях семейства «1111». Схожие по величине температуры сверхпроводящих переходов были получены для образцов с недостатком кислорода, т.е. для соединений REFeAsO_{1-x} . Полученные таким образом критические температуры T_c составляют: 28К для La [10], 42К для Ce [11], 55К для Sm, 53.5К для Nd, 49 К для Pr [12]. В ряде работ [13, 14] сверхпроводимость была получена в соединении $\text{AFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ (A= La, Sm), при замещении железа кобальтом. Высокие значения T_c были получены при замещении редкой земли в слоях REO, например, в $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ [15] $T_c = 56\text{К}$.

При комнатной температуре соединения «1111» кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе $P4/nmm$. Слои FeAs чередуются со слоями REO (рисунок 1а). Чередующиеся слои напоминают структуру купратов –

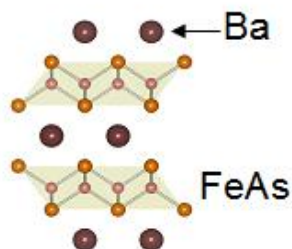
другого класса высокотемпературных сверхпроводников, где слои с редкоземельными ионами чередуются со слоями CuO .



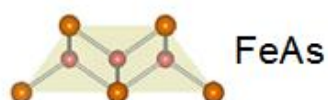
(a)



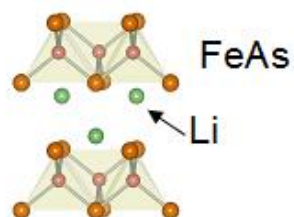
(b)



(c)



(d)



(e)

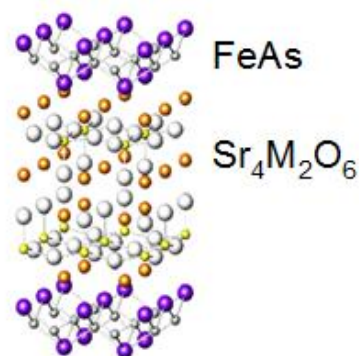


Рисунок 1. Структура железосодержащих высокотемпературных сверхпроводников.

Исходное соединение «1111» в недопированном состоянии является антиферромагнетиком. Антиферромагнитный дальний порядок устанавливается при температуре порядка 150К. Такое упорядочение связано с установлением волны спиновой плотности (SDW) в подрешетке ионов железа в слоях FeAs. После допирования SDW упорядочение подавляется, и сопротивление этих соединений показывают типичное металлическое поведение вплоть до сверхпроводящего перехода. Ниже сверхпроводящего перехода в некоторых соединениях имеет место еще одно антиферромагнитное упорядочение, уже в слоях «резервуаров» ионов редких земель (Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ce).

Вскоре после открытия сверхпроводящих соединений «1111», сверхпроводимость была обнаружена в соединениях с похожей структурой, где чередующиеся слои FeAs присутствуют в элементарной ячейке парами и перемежаются со слоями Ba, частично замещенного на K.

Такие структуры получили обозначение «122». В соединении $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [16] при оптимальном допировании сверхпроводимость возникает при температуре 38 К. Это ниже, чем T_c у класса «1111», но зато оказалось, что для соединений «122» легко можно получить монокристаллы достаточно больших размеров (порядка нескольких мм), что дало возможность изучать физические свойства этого класса материалов более тщательно и глубоко. Получить же монокристаллы для более высокотемпературного класса – «1111» пока удалось лишь с размерами не более 160мкм [17].

Структура соединений типа «122» показана на **рисунке 1b**. Пространственная группа при комнатной температуре – $I4/mmm$. Как видно из рисунка слои FeAs хоть и похожи на подобные слои FeAs в соединениях «1111», но в соседствующих слоях направление тетраэдров арсенида противоположное.

Сверхпроводимость была также обнаружена в соединениях LiFeAs при температуре 18К [18] и в $Na_{1-x}FeAs$ при температуре 25К [19, 20]. Соединения

этого типа получили обозначение «111»; в них слои FeAs разделены слоями с Li или Na (**рисунок 1c**).

Еще одним классом сверхпроводников на основе железа, обозначаемым как «11», является FeSe [21] или $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ [22] со структурой слоев FeSe идентичной FeAs и не имеющих пространственного разделителя (**рисунок 1d**). FeSe существует в двух модификациях. Тетрагональная фаза имеет структуру типа PbO (beta-FeSe) и обладает сверхпроводимостью с T_c 8-13.5 К [23] при нормальном давлении. Гексагональная фаза FeSe со структурой типа NiAs (delta-FeSe) сверхпроводящей не является [24]. Видно, что сверхпроводимость в этих системах появляется при температурах более низких, чем у других представителей железосодержащих сверхпроводников. Отсутствие ядовитого мышьяка (As) в составе халькогенидов железа значительно упрощает работу с этими материалами. Кроме того, FeSe является простейшим, со структурной точки зрения, представителем сверхпроводников на основе железа.

Несмотря на его относительную структурную простоту, получить высококачественные монокристаллы FeSe в beta-фазе оказалось очень сложно. Узкий диапазон составов вблизи температуры образования создает серьезные препятствия для получения этого материала. Магнитные примеси, такие как alpha-Fe, Fe₇Se₈, Fe₃O₄, несомненно, присутствуют практически во всех известных кристаллах и большинстве керамик и влияют на их свойства [25].

Во всех железо-содержащих сверхпроводниках слой атомов Fe образует квадратную решетку с расстоянием между атомами Fe ~2.6 Å. Атомы Se (As) располагаются выше и ниже плоскости атомов Fe в центрах квадратов, образуемых атомами Fe [26]. Дефицит Fe или Se в FeSe влияет на электронные и магнитные свойств, а также на сверхпроводящее состояние FeSe [27]. При замене части Se на S или Te критическая температура T_c увеличивается до 15 К [28]. Под влиянием внешнего давления ~9 ГПа T_c увеличивается до 37 К [29]. При понижении температуры от $T = 300\text{K}$ FeSe претерпевает структурный переход при

70-90 К от тетрагональной фазы к орторомбической. Структурный переход не сопровождается каким либо магнитным переходом [30].

FeSe допускает легирование щелочными металлами и Tl (соединение AFe_2Se_2 – 122 фаза). Ионы металла встраиваются между блоками $[Fe_2Se_2]$ и значительно увеличивают концентрацию электронов в системе. Критическая температура при этом повышается. Максимальная $T_c \sim 31K$ достигнута в $K_{0.8}Fe_2Se_2$ [31].

Еще одной частью семейства железосодержащих высокотемпературных сверхпроводников стали соединения со структурой «42622» ($Sr_4M_2O_6Fe_2As_2$) [32]. В этих соединениях двойные слои FeAs чередуются с перовскитовыми слоями $Sr_4M_2O_6$ (рисунок 1e).

Как видно, пниктиды и халькогениды железа образуют новый огромный класс высокотемпературных сверхпроводников. Этот класс отличает большое разнообразие структур и свойств. Таким образом, исследование свойств сверхпроводников на основе железа вызывает значительный интерес с точки зрения выяснения механизма сверхпроводимости. Их изучение актуально также и с точки зрения возможных практических применений, в частности, в технике и технологии сильных магнитных полей. Анизотропия данных соединений определяет необходимость и актуальность проведения исследований на монокристаллических образцах высокого качества.

Целью настоящей работы являлось подробное изучение транспортных и магнитных свойств новых слоистых сверхпроводников - оксипниктидов и халькогенидов железа, изучение поведения второго критического поля от температуры в этих соединениях, а также сравнение их магнитных свойств со свойствами монокристаллов других слоистых сверхпроводников - оксикарбонатов висмута. Задачей работы также являлось нахождение новых железосодержащих соединений - шаблонов, структурно родственных уже известным

высокотемпературным Fe-сверхпроводникам и являющихся основой для поиска новых ВТСП материалов.

Научная новизна работ, представленных в диссертации, заключается в получении целого ряда экспериментальных данных по сверхпроводящим свойствам новых соединений из класса оксипниктидов железа, изучение сверхпроводящих свойств впервые полученных монокристаллов оксикарбонатов висмута, а также, всесторонние исследования поведения второго критического поля от температуры на монокристаллах FeSe, для различных ориентаций магнитного поля относительно ab -плоскости кристалла.

Новизна полученных результатов:

1. Обнаружена сверхпроводимость в соединении $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$, новом представителе семейства “1111” ВТСП - оксипниктидов железа. Исследованы сверхпроводящие переходы по восприимчивости и сопротивлению, построены зависимости $H_{c2}(T)$.

2. Исследованы свойства впервые полученных монокристаллов сверхпроводящего оксикарбоната $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$. Измерены петли гистерезиса намагниченности в магнитном поле. Из измерений восприимчивости при охлаждении в магнитном поле и в отсутствии поля сделан вывод об отсутствии объемной сверхпроводимости в монокристаллических образцах этого соединения, несмотря на их высокое структурное качество.

3. Исследованы сверхпроводящие образцы монокристаллов FeSe, у которых плоскость кристалла ab совпадает с кристаллографической плоскостью (001). Измерены зависимости $H_{c2}(T)$ в ориентации $H||c$ и $H||ab$. Установлено, что в первом случае зависимость критического поля хорошо согласуется с теорией ВНН [8], которая описывает температурное поведение второго критического поля в сверхпроводниках второго рода, а во втором случае экспериментальная кривая отклоняется от теории, что связано с Паули-ограничением H_{c2} .

Научная и практическая ценность работы.

- В работе проведены исследования новых сверхпроводящих материалов ($\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$) в широком диапазоне полей (до 14 Тесла), определены ключевые параметры этого соединения.

- Проведено сравнение качества образцов состава $\text{GdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, получаемых различными методами и определен оптимальный метод, позволяющий получать образцы высокого качества. Экспериментальные значения производной $dH_{c2}/dT(T_c)=5.5\text{T/K}$ и оценка величины второго критического поля в нуле температуры $H_{c2}(0)\simeq 200\text{T}$ свидетельствуют о перспективности практического применения соединений класса "1111" для использования в сверхсильных магнитных полях.

- Впервые проведены детальные исследования температурной зависимости второго критического поля в монокристаллах FeSe с ориентацией плоскости (001).

- Впервые были созданы кальциесодержащие соединения оксигалькогенидов железа класса «42262» и исследованы магнитные и транспортные свойства этих новых соединений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Обнаружена сверхпроводимость в соединении $\text{EuFeAsO}_x\text{F}_{1-x}$ при $T_c=11\text{K}$. Переход в сверхпроводящее состояние исследован путем измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости, электросопротивления и теплоемкости. Из измерений температурных зависимостей сопротивления и восприимчивости в магнитных полях до 14Т определена зависимость верхнего критического поля $H_{c2}(T)$.

2. Детально исследованы магнитные, транспортные и тепловые свойства в смешанном состоянии соединения $\text{GdFeAsO}_x\text{F}_{1-x}$ с различным содержанием фтора

и кислорода. На основе анализа полученных данных построены зависимости $H_{c2}(T)$, которые демонстрируют крайне высокие значения dH_{c2}/dT и экстраполируются к значениям $H_{c2}(0)$, превышающим 200Т. Установлено, что качество образцов данного состава существенно улучшается при синтезе под высоким давлением. Обнаружена аномалия в температурной зависимости теплоемкости и магнитной восприимчивости при температурах ниже T_c , которая подтверждает антиферромагнитное упорядочение ионов Gd^{3+} .

3. Впервые исследованы свойства монокристаллов сверхпроводящего оксикарбоната $Bi_2Sr_4Cu_2CO_3O_8$. Измерены петли гистерезиса намагниченности в магнитном поле. Из измерений восприимчивости при охлаждении в магнитном поле и в отсутствие поля сделан вывод об отсутствии объемной сверхпроводимости в монокристаллических образцах этого соединения, несмотря на их структурное совершенство.

4. Впервые проведены детальные (в полях до 30Т и температурах до 40мК) транспортные исследования сверхпроводящих переходов монокристаллов $FeSe$, у которых плоскость кристалла совпадает с кристаллографической ab -плоскостью (001). Обнаружено, что: (1) в перпендикулярном магнитном поле экспериментальные данные количественно описывается теорией WHH [8] во всем исследованном диапазоне температур; (2) в параллельном магнитном поле наблюдается отклонение экспериментальных данных от теории WHH, из-за превышения парамагнитного предела.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались на семинарах Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, а также на международных конференциях: ФПС'11, октябрь 2011 года, г. Звенигород, FPS'08 октябрь 2008 г., Звенигород, Российско-Украинско-Германском Совещании HTS-2013, октябрь 2013г.

Личный вклад автора.

Диссертационная работа является результатом 6-летних исследований автора в области изучения магнитотранспортных и термодинамических свойств слоистых высокотемпературных сверхпроводников. Лично автором или при его непосредственном участии были сформулированы цели и задачи исследований, проведены измерения (сопротивления, восприимчивости, теплоемкости), анализ полученных данных, сделаны выводы.

Работы, вошедшие в диссертацию, были проведены в соавторстве с учеными из научных групп ФИАН, Института Физических проблем им. П.Л. Капицы, Иститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, МГУ им. М.В. Ломоносова.

Образцы поликристаллов оксипниктидов железа были приготовлены сотрудниками Учреждения российской академии наук Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, в.н.с., д.ф.-м.н. Хлыбовым Е.П. и н.с., к.ф.-м.н. Костылевой И.Е.

Синтез поликристаллов перовскитовых оксихалькогенидов железа $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Ch}$ (Ch=S,Se) был проведен сотрудником МГУ им. Ломоносова с.н.с. к.х.н. Казаковым С.М. Им же были проведены рентгено-структурные исследования железосодержащих поликристаллических образцов - оксипниктидов, и оксихалькогенидов железа.

Образцы монокристаллов халькогенидов железа FeSe и монокристаллов оксикарбонатов висмута $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$ были выращены сотрудниками ФИАН - в.н.с., к.х.н. Калюжной Г.А., с.н.с., к.т.н. Гориной Ю.И., и в.и.-т. Сентюриной Н.Н. Рентгено-структурные исследования были проведены с.н.с. к.ф.-м.н. Родиным В.В. Измерения сопротивления монокристаллов FeSe в полях до 30Т были проведены г.н.с., д.ф.-м.н. Веденевым С.И.

Публикации.

Представленные в диссертации результаты опубликованы в 7 работах в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, 3 публикаций в трудах конференций и сборниках. Список публикаций автора приведен в конце диссертации.

Структура и объем диссертации.

Диссертация включает введение, 4 главы, заключение, списки авторской и цитируемой литературы. Диссертация состоит из 84 страниц, 5 таблиц и 32 рисунка. Библиография включает 102 наименования.

Благодарности.

Выражаю свою искреннюю благодарность своему первому научному руководителю **Омельяновскому О.Е.**, который научил меня всему, что умею я, но, к сожалению, не всему, что умел он.

Я также благодарен Пудалову В.М. за руководство и помощь в работе над диссертацией, Ельцеву Ю. Ф. за огромный вклад и поддержку на самых сложных этапах работы, и следующим ученым, с которыми мне посчастливилось работать:

Хлыбов Е.П., Николаев Е.Г., Алещенко Ю.А., Князев Д.А., Цебро В.И., Веденеев С.И., **Калюжная Г.А.**, Горина Ю.И., Сентюрин Н.Н. Мицен К.В., Иваненко О.М., Степанов В.А., Голубков М.В., Рыбальченко Г.В., Дормидонтов А.С., Шумаков Д.М., Моргун Л.А., Герасименко Я.А., Прудкогляд В.А., Усольцев А.С., Кузьмичева Т.Е., Гаврилкин С.Ю., Нижанковский В.И.

ГЛАВА 1. МАГНИТНЫЕ, ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ОКСИПНИКТИДОВ ЖЕЛЕЗА



Цели и задачи.

Сразу после обнаружения сверхпроводимости в оксипниктидах железа [1] наиболее приоритетными задачами стали поиск и оптимизация условий роста однофазных сверхпроводящих образцов с высокой повторяемостью ключевых сверхпроводящих параметров - критической температуры, второго критического поля и с наивысшими значениями T_c и H_{c2} . В литературе описаны, в основном два метода синтеза сверхпроводящих поликристаллов оксипниктидов железа 1111: синтез в вакуумированных кварцевых ампулах и синтез при высоком давлении [33, 34]. Одной из задач этой работы было испытать оба метода синтеза, получить воспроизводимо хорошего качества образцы и исследовать их сверхпроводящие свойства.

Образцы.

Исходные материалы для синтеза представляли собой кусочки высокочистого Gd и As (99.9%) и порошки FeF_3 , Fe, и Fe_2O_3 (99.99%). Изначально, кусочки Gd и As помещались в откачанную кварцевую ампулу и выдерживались при $T = 1050^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Чистота синтезированной фазы GdAs проверялась порошковым рентгеновским дифрактометром. Результирующие порошки GdAs, а также FeF_3 , Fe_2O_3 и Fe смешивались в необходимой пропорции, и затем прессовались в таблетки (3мм диаметром и 3мм высотой).

Синтез при высоком давлении.

Для синтеза при высоком давлении использовался аппарат “Сонас-28”. Таблетки вкладывались в тигли из нитрида бора и подвергались висотемпературному синтезу при давлении 50кБар и температуре 1350°C в течение 60 минут. Затем температура или (i) медленно снижалась до 1200°C в течение 60 мин, и затем нагревание выключалось, или (ii) нагрев выключался сразу после 60-минутной стадии синтеза.

“Ампульный” синтез.

Таблетки исходного материала, приготовленные, как было описано выше, закладывались в ампулу из плавленого кварца, после чего ампула откачивалась и запаивалась. Синтез проводился в печи при температуре 1180°C в течение 24 часов.

Как оказалось, все образцы, синтезированные описанным способом в ампулах, были не сверхпроводящими (вставка на **рисунке 1.2**). Перетирание синтезированных таблеток и повторение синтеза в ампулах не помогли получить требуемую сверхпроводящую фазу. Однако, после того как таблетки подвергались повторному синтезу под давлением, как описано выше, материалы становились сверхпроводящими, а их рентгенодифрактограммы и другие характеристики становились похожими на характеристики материалов, синтезированных под давлением непосредственно из порошков. Мы заключаем, что способ реакции в ампулах при максимальной для плавленого кварца температуре 1180°C не обеспечивает получение желаемых материалов однофазного состава $GdFeAsOF$.

Рентгенодифракционные измерения (XRD) проводились при комнатной температуре с использованием излучения $Mo-K_{\alpha}$. Почти все характерные пики в спектре (см. **рисунок 1.2**) идентифицированы. Из рентгенограммы также видно, что имеются не прореагировавшие остатки прекурсоров. Рентгенограмма на **рисунке 1.1** соответствует типичному образцу, синтезированному методом высокого давления. В некоторых работах [35, 36] авторы получали

сверхпроводящие образцы с гадолинием ампульным методом, с составами $\text{GdFeAsO}_{0.83}\text{F}_{0.17}$ и $\text{GdFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$, но температура сверхпроводящего перехода в них не превышала 36К, что гораздо ниже полученных нами результатов и подтверждает вывод о невысоком качестве образцов при ампульном синтезе.

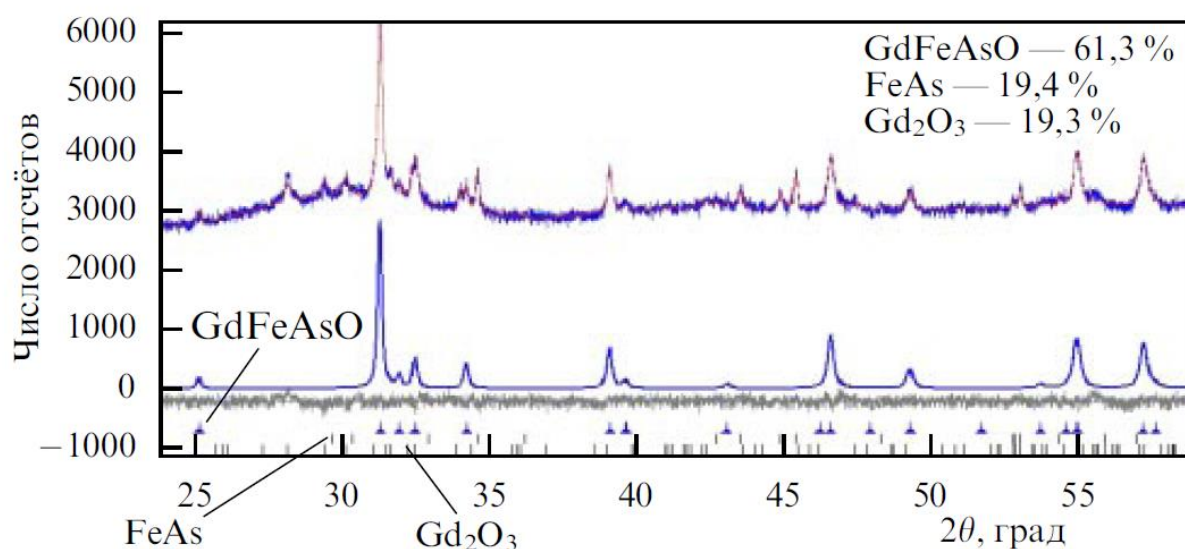


Рисунок 1.1 Измеренный профиль (верхняя кривая), результаты уточнения Ритвельда и позиции пиков фазы Gd-1111 (средняя кривая), а так же разница между измеренным и подогнанным спектрами (нижняя кривая)

Измерения свойств $\text{GdFeAsO}_x\text{F}_{1-x}$ и GdFeAsO_x .

У полученных образцов были исследованы магнитные, транспортные и термодинамические свойства. Измерения магнитной восприимчивости (на переменном токе, частотой ~ 900 Гц, с амплитудой модуляции 0.1 Эрстед) проводились в полях до 9 Тесла, измерения сопротивления (на переменном токе, четырехзондовым методом) проводились в полях до 14 Тесла, и теплоемкости - в полях до 9 Тесла.

Рисунок 1.2 показывает температурную зависимость восприимчивости в отсутствие магнитного поля, измеренную для четырех образцов с различным содержанием кислорода и фтора. Для всех образцов сопротивление испытывает

резкий скачок при сверхпроводящем переходе с критической температурой T_c в диапазоне от 35 to 50 К. Высокие значения T_c , которые превышают T_c для некоторых ВТСП материалов, таких как MgB_2 ($T_c = 39K$) или $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ($T_c = 36K$), но ниже, чем для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($T_c = 90K$), указывают на принадлежность синтезированных материалов к классу высокотемпературных сверхпроводников.

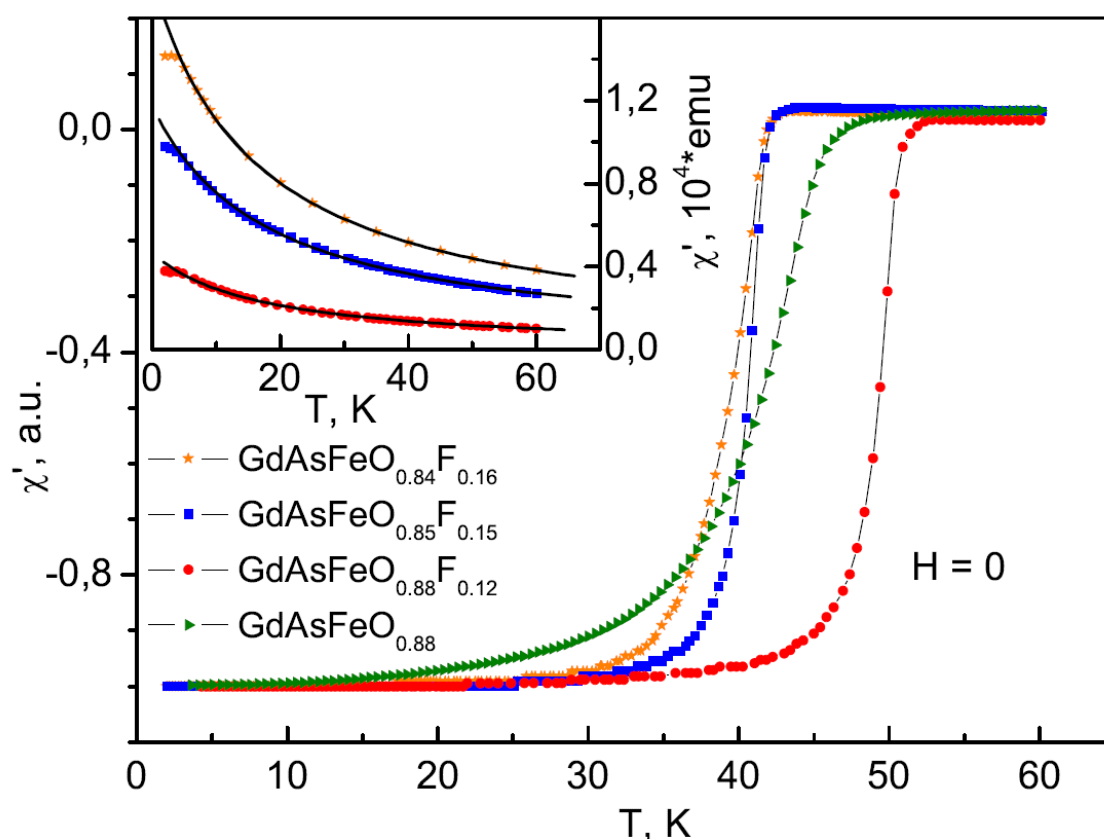


Рисунок 1.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образцов с различным содержанием фтора и кислорода, образцы были получены синтезом под высоким давлением. На вставке – зависимость магнитной восприимчивости для образцов, синтезированных ампульным методом.

Для сравнения, на вставке к **рисунку 1.2** показана восприимчивость, измеренная для трех образцов, синтезированных в ампулах. Символы на основной панели и на вставке относятся к номинально тому же самому содержанию

кислорода и фтора. Ясно, что образцы, синтезированные ампульным методом не являются сверхпроводящими, по крайней мере, выше 2 К. Следует также отметить, что образцы, синтезированные при высоком давлении, в нормальном состоянии демонстрируют температурную зависимость восприимчивости, характерную для парамагнитного металла.

Измерения сопротивления образцов проводились по стандартной четырехконтактной схеме (рисунок 1.3) на образцах вырезанных в виде параллелепипедов с типичными размерами 2*3*1 мм. Напряжение на образце измерял синхронный детектор LOCK-in SR-850 (для контактов использовалась серебряная проводящая паста, иногда использовались золоченые прижимные контакты), а ток задавал источник, управляемый опорным напряжением. Температура определялась термометром септох, расположенным на медном держателе в непосредственной близости от образца. Регулировка температуры осуществлялась прибором Lakeshore 340.

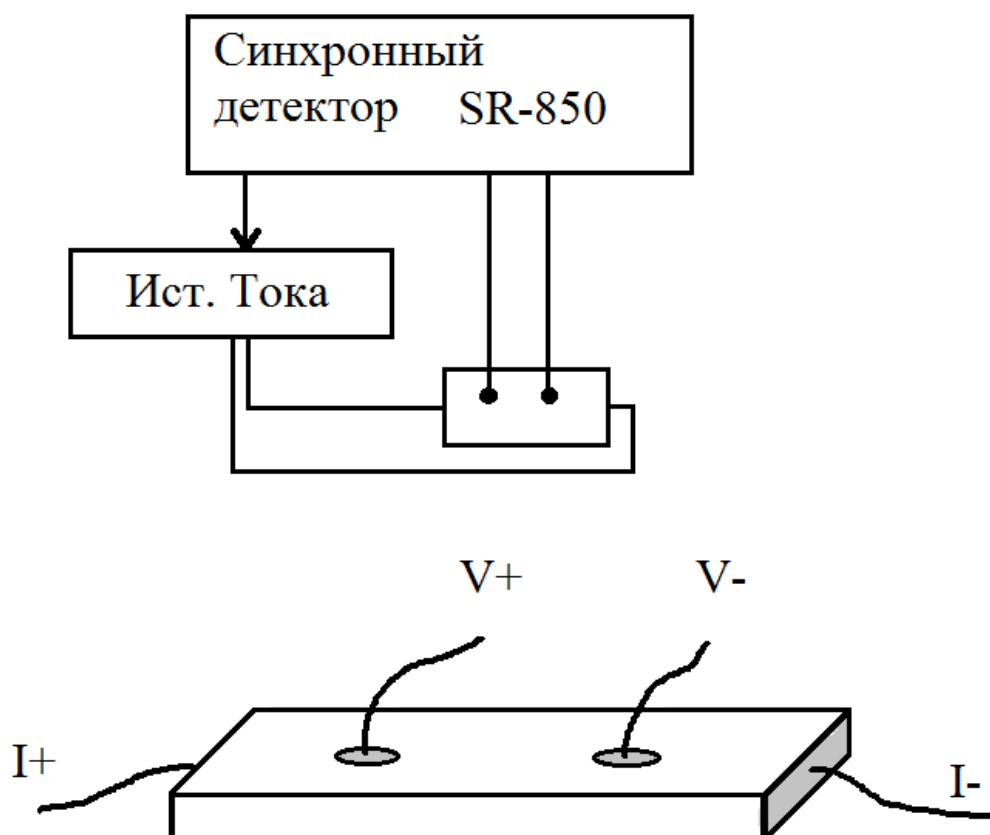


Рисунок 1.3. Схема измерения сопротивления образцов и расположения контактов.

На **рисунке 1.4** показана температурная зависимость сопротивления для одного из образцов состава $\text{GdAsFeO}_{0.82}$, без фтора, измеренная в различных магнитных полях. При увеличении магнитного поля критическая температура уменьшается, а ширина перехода увеличивается. В результате, начало сверхпроводящего перехода смещается в сторону низких температур в меньшей степени чем, середина перехода. Критическая температура, определенная из температурной зависимости сопротивления по началу перехода равна $T_c^{\text{onset}} = 52.8 \text{ K}$ и заметно выше значения, определенного из измерений $\chi'(T)$. Такое поведение наблюдалось во многих системах «1111», в частности, в $\text{SmFeAsO}_{0.71}\text{F}_{0.29}$ [35].

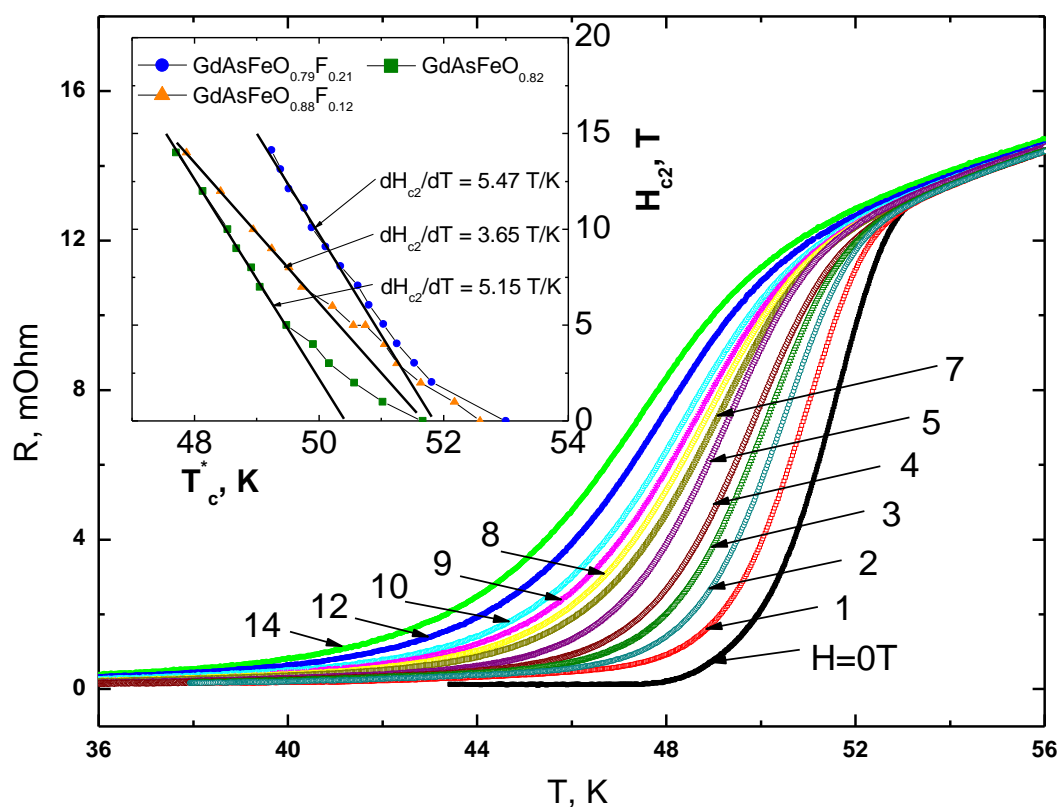


Рисунок 1.4. Температурные зависимости сопротивления в магнитных полях до 14Т для образца $\text{GdAsFeO}_{0.82}$. На вставке – зависимости производной dH_{c2}/dT для трех образцов с разными составами.

Для трех образцов была построена температурная зависимость второго критического поля, определенная по середине перехода (максимум производной на кривой $r(t)$). Полученные кривые показаны на вставке к **рисунку 1.4**. Наибольшее значение производной $dH_{c2}/dT = 5.47 \text{ T/K}$ было получено для образца состава $\text{GdAsFeO}_{0.79}\text{F}_{0.21}$. Этот же образец обладал наибольшим значением критической температуры (см. **рисунок 1.5**). Оценка значения второго критического поля при нуле температуры по формуле WHH [37] дает значение порядка 200Т.

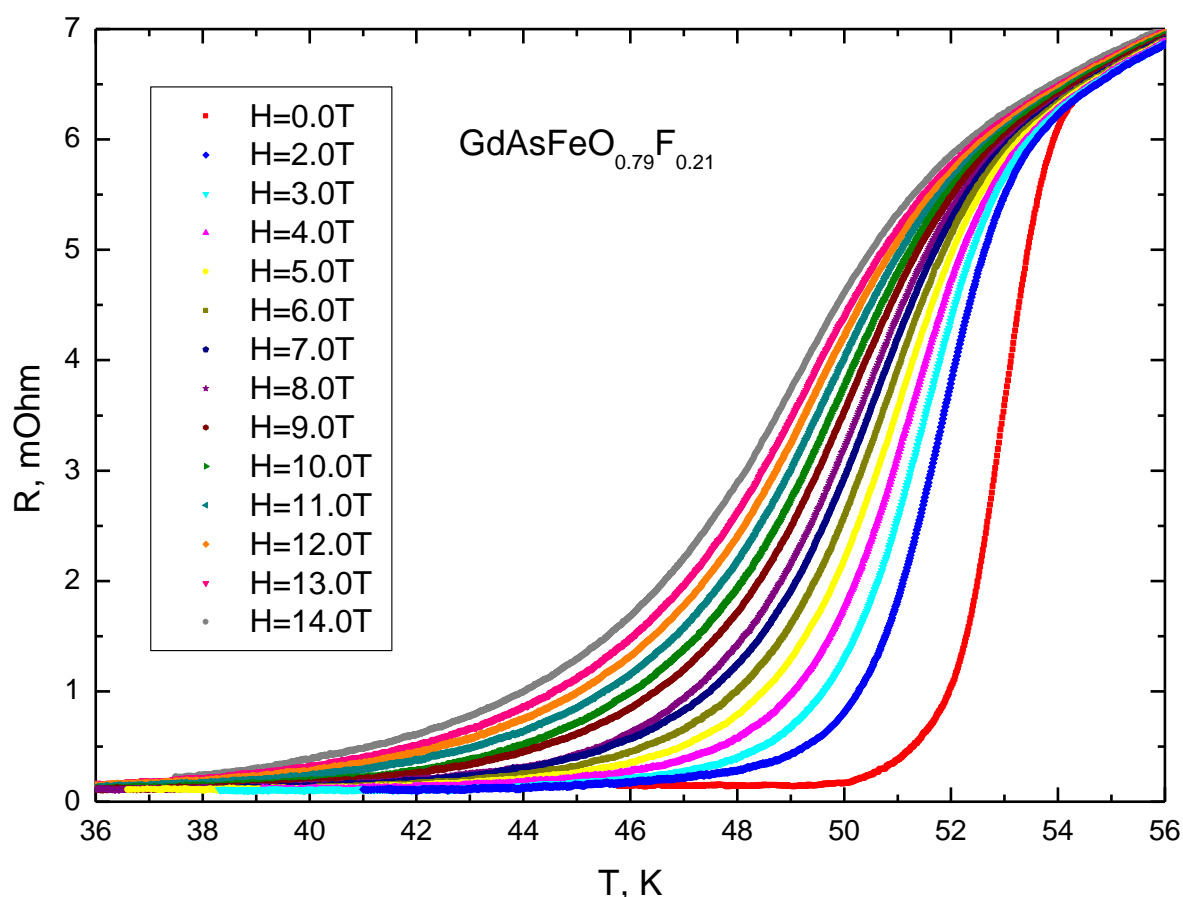


Рисунок 1.5. Температурные зависимости сопротивления в магнитных полях до 14Т для образца $\text{GdAsFeO}_{0.82}\text{F}_{0.21}$.

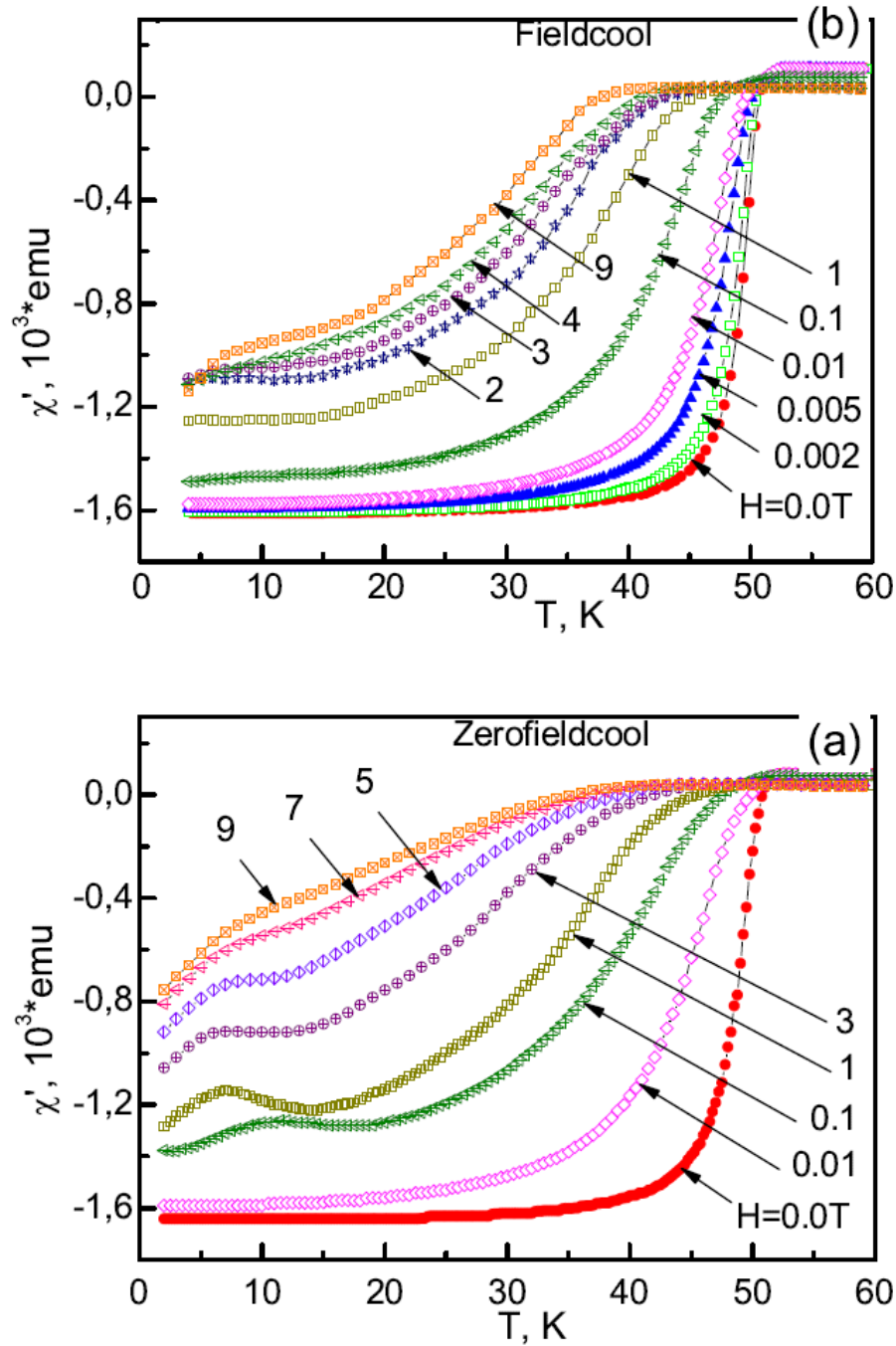


Рисунок 1.6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца $\text{GdAsFeO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ в магнитных полях, измеренные (a) после охлаждения в нулевом поле и (b) после охлаждения в поле.

Исследования магнитных свойств образцов пниктидов проводились в полях до 9 Тесла. На рисунке 1.6 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная при различных условиях:

(а) “Охлаждение в нулевом поле” (ZFC) – образец охлаждался в нулевом поле, далее требуемое магнитное поле прикладывалось при наинизшей температуре (2К) и АС-восприимчивость измерялась во время отогрева образца в данном магнитном поле.

(б) “Охлаждение в поле” (FC) – требуемое значение поля прикладывалось при температуре выше, чем T_c и АС-восприимчивость измерялась при охлаждении образца в данном поле.

Из сравнения результатов на рисунках 1.6а и 1.6б, видно, что в слабых магнитных полях (< 0.01 Т), кривые ZFC- $\chi'(T)$ и FC- $\chi'(T)$ почти одинаковы. Этот результат контрастирует с предыдущими данными для поликристаллического [38, 39] и монокристаллического [35] сверхпроводников 1111, где различие между ZFC и FC данными достигало 20 раз.

Интересно, что на зависимости $\chi'(T)$, измеренной в режиме ZFC заметен широкий пик при низких температурах (ниже 20К) и в магнитных полях 0.1–9 Тл. Этот эффект (пик в χ) связан с антиферромагнитным упорядочением подрешетки ионов Gd^{3+} . На рисунке 1.7 приведены результаты измерения теплоемкости в полях до 9Т.

Видно, что в нулевом поле на кривой теплоемкости имеется пик, который при увеличении поля смещается в сторону более низких температур и практически исчезает при поле 9 Тесла. Видимо, такое поле подавляет дальнедействующее антиферромагнитное упорядочение ионов гадолиния.

Аналогичное поведение подрешетки редкоземельного элемента было обнаружено в образцах Sm-1111 и Nd-1111 [40, 41, 42]. Температура Нееля во всех типах соединений порядка 5К.

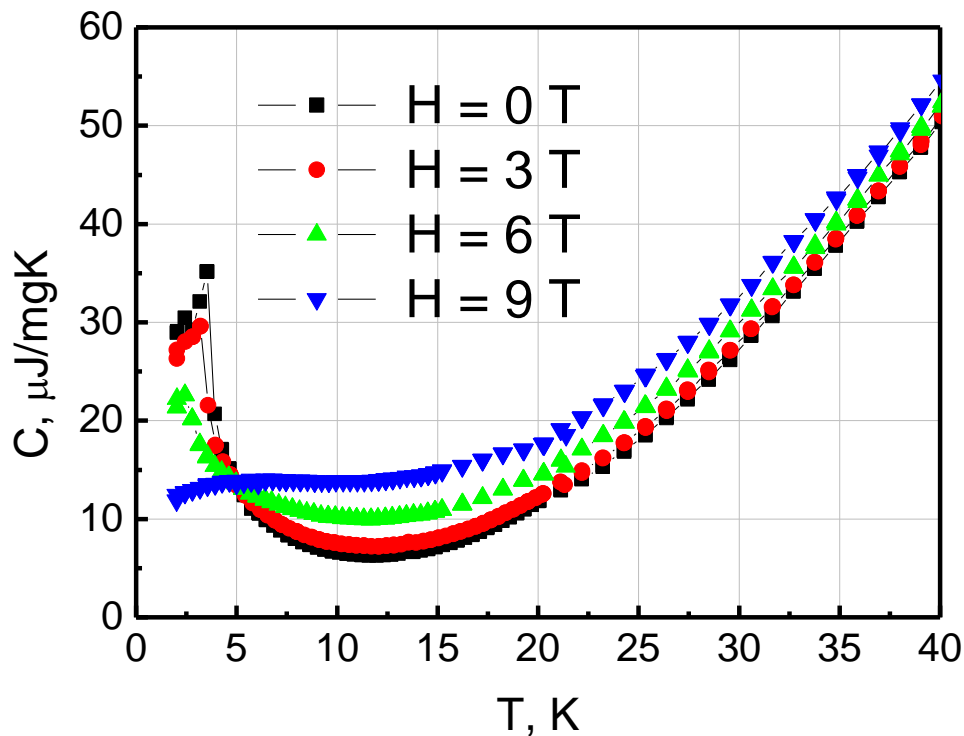


Рисунок 1.7. Зависимость теплоемкости образца в полях до 9Т. Пик при температуре 3.5К отвечает упорядочению подрешетки ионов Gd^{3+} .

Свойства $EuAsFeO_{1-x}F_x$.

Еще один представитель класса «1111» - поликристаллический материал с составом $EuAsFeO_{0.85}F_{0.15}$ был синтезирован обыкновенным твердотельным синтезом из соединений $EuAs$, EuF_3 , Fe и Fe_2O_3 в ампуле при температуре $T = 1150$ °С в течение 24 часов. Дополнительно было проделано последующее перемалывание и спекание при той же температуре в течение 30 часов для гомонизации материала. Температурные зависимости электросопротивления синтезированных сверхпроводников $EuAsFeO_{0.85}F_{0.15}$ были исследованы стандартным четырех контактным методом в магнитных полях до 14 Тесла на образцах размерами $5 \times 1 \times 1$ мм, вырезанных из синтезированных таблеток. Для

измерения АС-восприимчивости в магнитных полях до 9 Тесла была использована установка PPMS.

Температурная зависимость электрического сопротивления вблизи сверхпроводящего перехода в полях до 14 Тл показана на **рисунке 1.8** Температура сверхпроводящего перехода по началу перехода составляет $T_c^{\text{onset}} = 11.4\text{K}$.

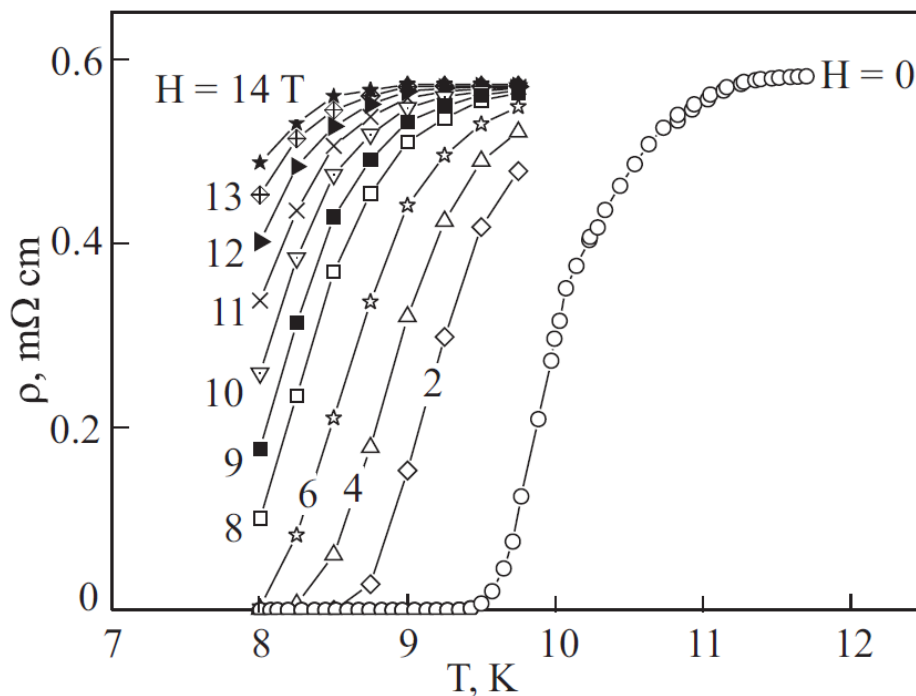


Рисунок 1.8. Температурные зависимости сопротивления образца $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ в полях 0-14 Тл. Величина магнитного поля указана около каждой кривой.

Полевые зависимости при фиксированных температурах показаны на **рисунке 1.9.** (левая панель) Пунктирной линией обозначены уровни 10%, 50% и 90% сопротивления по отношению к нормальному сопротивлению ρ_N . Правая панель рисунка иллюстрирует три зависимости $H_{c2}(T)$, которые соответствуют уровням сопротивления из левой панели.

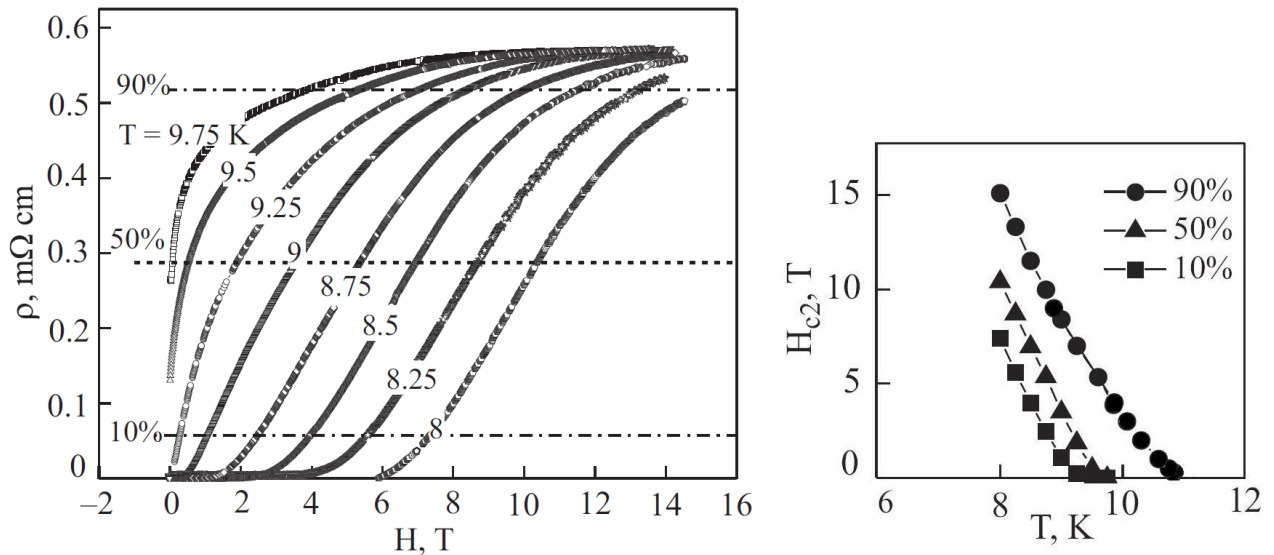


Рисунок 1.9 (левая панель) Полевые зависимости сопротивления образца $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ при температурах ниже сверхпроводящего перехода T_c сопротивления при 10%, 50% и 90% от величины ρ_N в нормальном состоянии. (правая панель) Зависимость второго критического поля H_{c2} от температуры, построенная для трех уровней сопротивления.

Значение производной $dH_{c2}/dT(T_c)$, определенное для критерия 90% ρ_N равно 7T/K , из которого получается оценка $H_{c2}(0)=80\text{T}$ (по формуле $H_{c2} = -0.693 \cdot T_c \cdot (dH_{c2}/dT)|_{T_c}$ [37]) Значение ζ , найденное по формуле $H_{c2} = (\Phi_0/4\pi\zeta^2)$ при $T=9\text{K}$ равно примерно 60 ангстрем.

Таким образом, нами было синтезировано новое соединение семейства пниктидов - $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ с температурой перехода $T_c=11\text{K}$. Соединение $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ имеет более низкие значения T_c и H_{c2} в сравнении с другими известными соединениями этого семейства. Тем не менее, значение H_{c2} в соединении $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ настолько велико, его температурную зависимость было невозможно целиком измерить при помощи сверхпроводящего магнита на 15 Тесла.

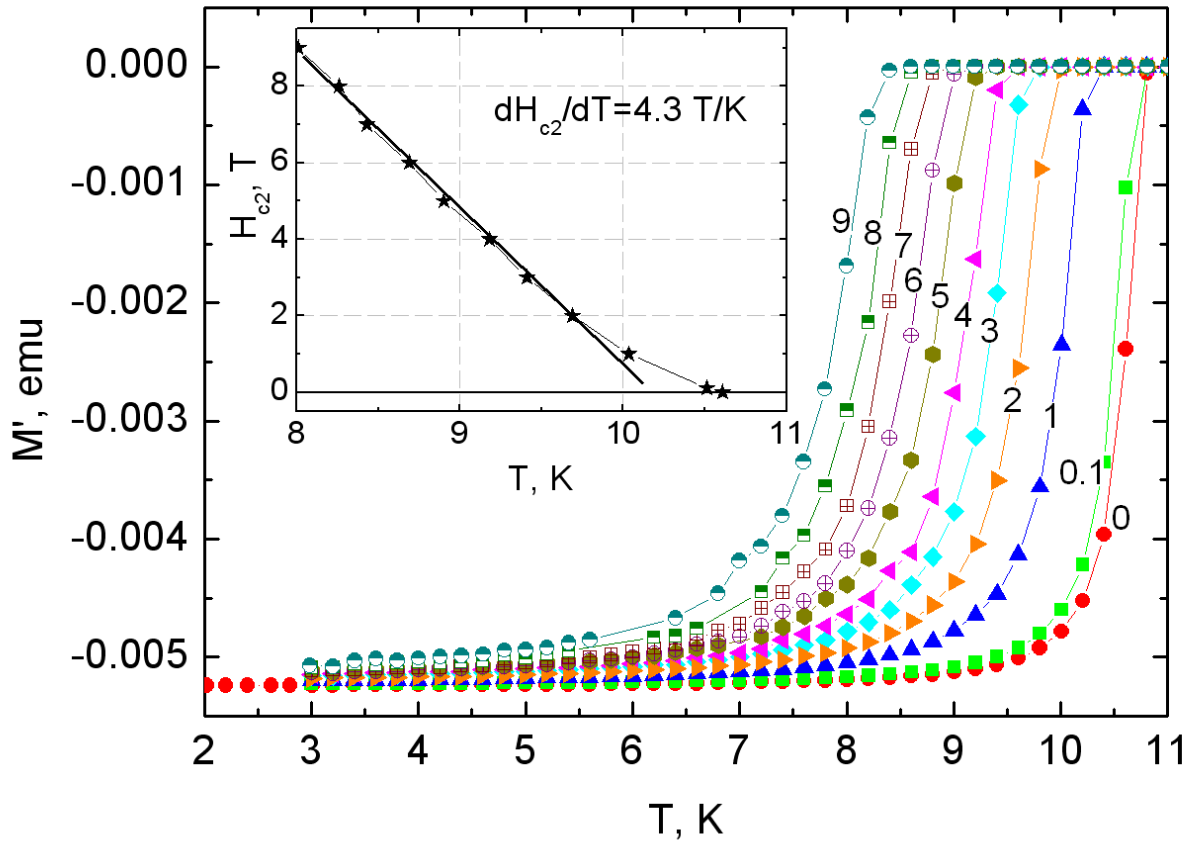


Рисунок 1.10 Температурные зависимости АС-восприимчивости в магнитных полях до 9 Тесла. Числами указано значение магнитного поля. На вставке – зависимость второго критического поля, определенного по середине перехода. Значение производной $dH_{c2}/dT = 4.3$ Т/К.

Выводы.

Были приготовлены сверхпроводящие образцы оксипниктидов железа с составами $GdFeAsO_xF_{1-x}$, $GdFeAsO_x$, $EuFeAsO_xF_{1-x}$. Апробирован процесс синтеза при высоком давлении, который, как установлено, необходим для получения практически однофазных образцов с воспроизводимо высокими значениями T_c . Были исследованы транспортные, магнитные и термодинамические свойства сверхпроводящих образцов. Из экспериментальных данных получены значения dH_{c2}/dT и сделаны оценки величин $H_{c2}(0)$. Для образцов с составом $GdAsFeO_{0.79}F_{0.21}$ эта величина составляет около 200Т. Полученные образцы стали

базисом для цикла работ по исследованию микроструктуры сверхпроводящей щели оксиднитридов методом Андреевской спектроскопии на S-c-S (сверхпроводник-сужение-сверхпроводник), в которых автор диссертации является соавтором [43, 44].

ГЛАВА 2. ПОИСК НОВЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Цели и задачи.

Недавнее открытие высокотемпературной сверхпроводимости в оксипниктидах $RE(O,F)FeAs$ с относительно простой структурой $LaOAgS$ [1] повлекло за собой взрыв интереса к исследованиям новых представителей известных, а также новых структурных типов, содержащих $[Fe_2As_2]$ и другие анти-флюоритовые слои [45-47]. Железосодержащие сверхпроводники оказались самым богатым семейством высокотемпературных сверхпроводников с широчайшим полем для исследования сверхпроводящих свойств. В связи с этим возникла задача попытаться найти новых представителей этого семейства. Большая часть этой работы была сделана по аналогии с оксихалькогенидами, семейством сильно схожим, как структурно так и химически с оксипниктидами.

Стоит упомянуть, что большинство структур оксихалькогенидов и оксипниктидов в свою очередь были получены путем заполнения тетраэдрических пустот в структурах слоистых оксихалидов в особенности производных перовскитов, как было указано ранее [45, 48, 49]. Например, структуры одних из наиболее перспективных сверхпроводников $Ln(O,F)FeAs$ [1], Sr_2VFeO_3As [46], $Sr_3Sc_2Fe_2O_5As_2$ [47], являются по сути «заполненными» версиями $LnOCl$ ($PbFCl$) [49], Ca_2FeO_3Cl [50], $Sr_3Fe_2O_5Cl_2$ [50, 51] (см. **рисунок 2.1**). Таким образом, оксихалиды могут оказаться хорошим зарядовым резервуаром как для оксихалькогенидов так и для оксипниктидов. Даже поверхностный обзор семейства соединений оксихалидов показывает, что в то время как Ca^{2+} является типичной составной частью перовскитовых блоков (в

большинстве случаев вместе с Cu^{2+} или Fe^{3+} на позиции В [51-53]), этот щелочно-земельный катион еще не использовался пока для внедрения в халькогениды.

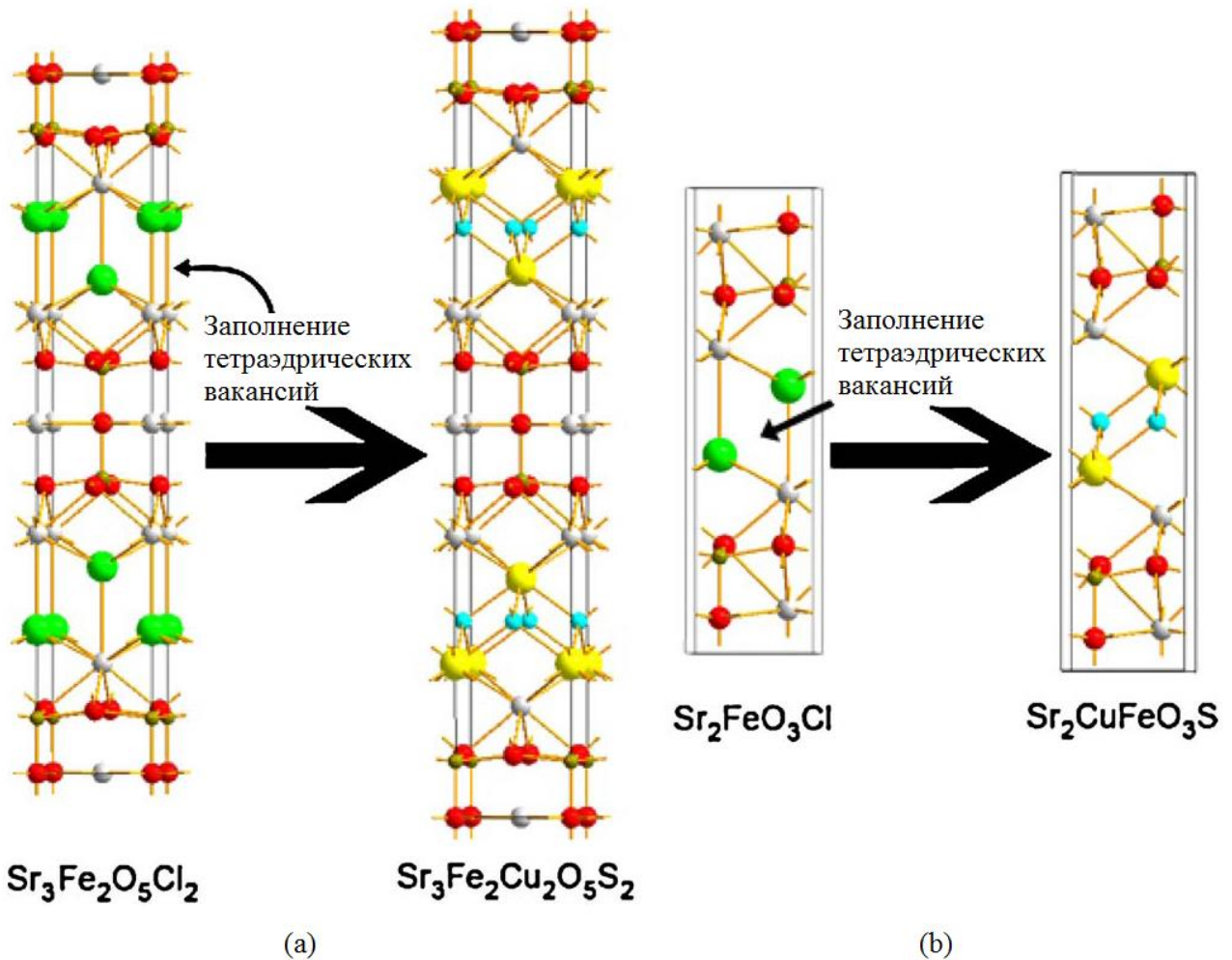


Рисунок 2.1. Кристаллическая структура (слева – направо) (a) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ и $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{S}_2$; (b) $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{Cl}$ и $\text{Sr}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ иллюстрирующая суть концепции «заполнения».

Недавно были приготовлены две серии сверхпроводящих оксипниктидов, содержащих кальций - $\text{Ca}_{n+1}(\text{Sc},\text{Ti})_n\text{O}_{3n-1}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [54], и $\text{Ca}_{n+1}(\text{Mg},\text{Ti})_n\text{OFe}_2\text{As}_2$ [55, 56], но наиболее перспективные структурные типы $\text{Sr}_2\text{VFeO}_3\text{As}$ ($\text{Sr}_2\text{CuGaO}_3\text{S}$) и $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{As}_2$ ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Cu}_2\text{O}_5\text{S}_2$) пока остаются неисследованными. Оксихалиды с кальцием были получены к настоящему моменту только среди соединений с Cu и

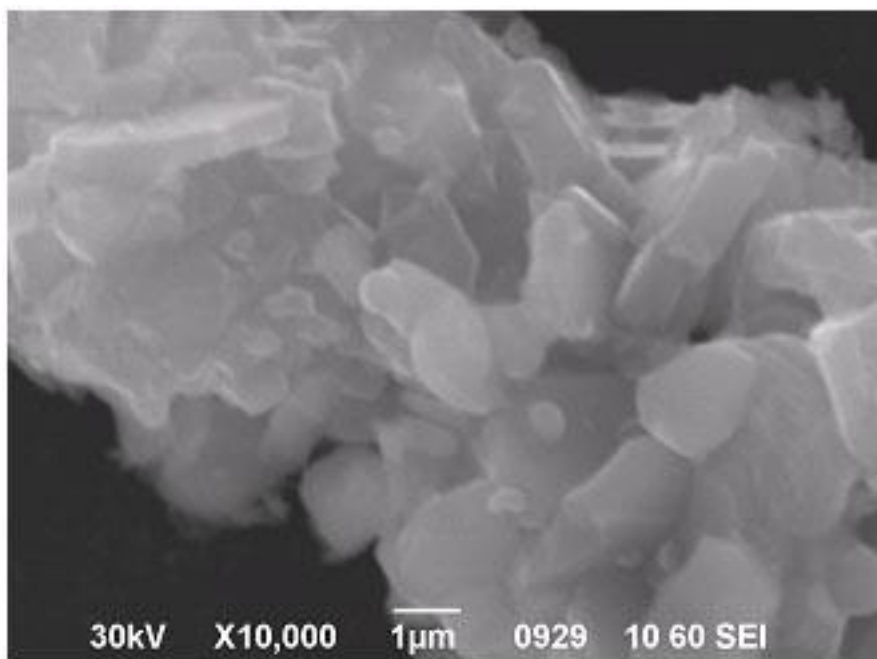
Fe. Поскольку Fe^{3+} и Cu^{2+} не совместимы в окислительно-восстановительном смысле с анионами пниктидов, то поиск кальций-содержащих соединений производится среди оксихалькогенидов. В данной главе мы описываем методику приготовления, кристаллическую структуру и физические свойства новых кальциевых соединений $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ и $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$, со структурой типа $\text{Sr}_2\text{CuGaO}_3\text{S}$ [57]. Они являются структурными аналогами Sr-содержащих соединений $\text{Sr}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$, о которых впервые было сообщено Жу и Хором в работе [58].

Образцы.

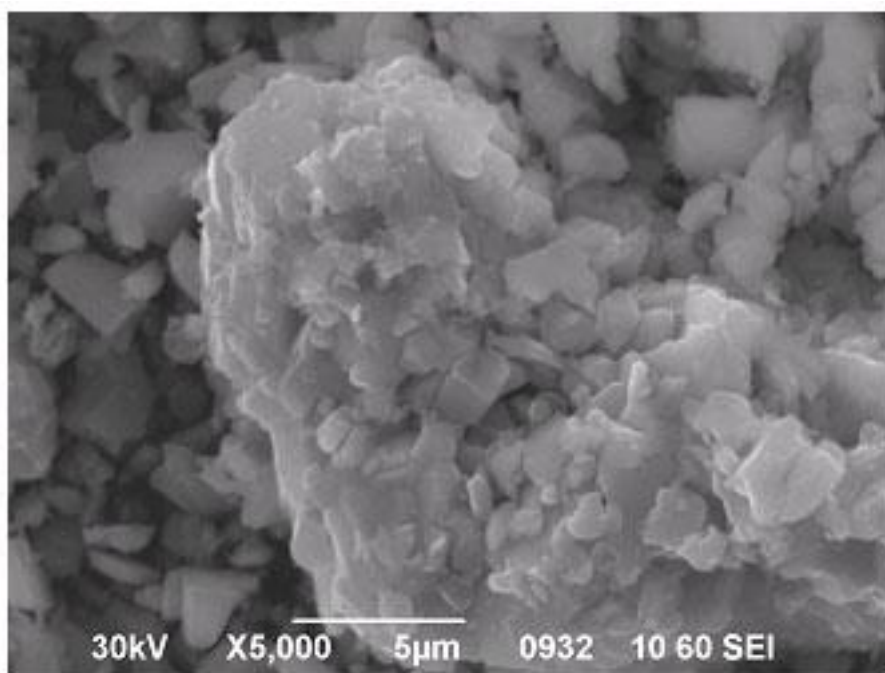
Синтез.

Изначальными прекурсорами были CaO (отожжен при 1100°C в течении 48 часов), CuO (получен термическим разложением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 400°C в течении 2 часов), Fe (свеже-восстановленное водородом при 400°C в течении 1 час), сера (расплавлена в вакууме в течении 15 минут для удаления воды), селен и теллур. Все прекурсоры были либо химически, либо экстра чистого уровня.

Изначальная цель исследований заключалась в получении стехиометрических соединений $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Ch}$ и $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ch}_2$. Для этого смесь CaO, CuO, Fe, и халькогена в соотношениях 2:1:1:1 или 3:2:2:2 была перемолота, спрессована в таблетки (давление 8 ton/cm^2 в течение 60 секунд), откачана, запаяна в кварцевой трубке (остаточное давление He 0.05 торр), и дважды отожжена при температуре 675°C в течение 36 часов для $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Ch}$ соединений, или при температуре 750°C в течение 48 часов для $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ch}_2$ -типа образцов, с одним промежуточным перемалыванием и прессованием, для гомонизации. Сульфидные образцы были предварительно отожжены при температуре 400°C в течение дня, до полного вхождения в реакцию исходной серы. SEM микрофотографии соединений показаны на **рисунке 2.2**.



(a)



(b)

Рисунок 2.2. SEM микрофотографии соединений $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ (a) $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$ (b)

Характеризация.

Данные порошкового рентгеновского исследования были получены на дифрактометре STOE STADI/P (Cu K α 1 излучение, монохроматор Ge-111, трансмиссионная геометрия) диапазон $2\theta = 5-110$ с шагом 0.02 время счета 10

секунд. Анализ по методу Ритвельда для обоих образцов был проведен при помощи программного обеспечения TOPAS [59] с использованием псевдо-Voigt функции. Структура $\text{Sr}_2\text{CuGaO}_3\text{S}$ [57] была использована для значений стартовых координат. Предпочтительная ориентация вдоль [001] была скорректирована при помощи функции March-Dollase.

Новые соединения и их свойства.

Рентгеновские данные показали, что просинтезировано два искомых соединения, $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ and $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$. Эти фазы являются изоструктурными по отношению к $\text{Sr}_2\text{CuGaO}_3\text{S}$ с двумя оксидными слоями в форме пирамиды с квадратным основанием, перемежающимися с блоками Cu_2Ch_2 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$). В случае с $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ образец был однофазным. В случае с $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$, на дифракционной картине были обнаружены несколько сторонних пиков, соответствующих соединению CuFeSe_2 [60]. Детали анализа Ритвельда обоих образцов приведены в **таблице 1**. Итоговые атомные позиции приведены в **таблице 2**. Результирующие длины связей и представлены в **таблице 3** вместе с соответствующими данными по изоструктурным соединениям, для сравнения. Окончательные графики анализа Ритвельда показаны на **рисунке 2.3**.

В образцах, полученных при попытке синтеза $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ch}_2$, были обнаружены только лишь соединения $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaCh ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) и Cu_2Ch ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$). В случае образцов, содержащих теллур, искомые соединения не были обнаружены. Кроме этого были предприняты попытки синтезировать аналоги соединений $\text{Ca}_2\text{CuMO}_3\text{Ch}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}$) и $\text{Ca}_2\text{AgFeO}_3\text{Ch}$ (при схожих условиях); эти попытки, однако, тоже не привели к успеху.

Таблица 1		
Кристаллографические данные для $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ и $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$		
Соединение	$\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$	$\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$
Атомный вес формулы	559.225	653.012
Кристаллическая решетка	Тетрагональная	

Пространственная группа	P4/nmm (#129)	
Параметры ячейки		
a, Å	3.8269(1)	3.8596(1)
c, Å	14.9482(3)	15.2985(2)
V, Å ³	3 218.91(1)	227.89(1)
Расчетная плотность (g/cm ³)	4.24	4.76
Дифрактометр	STOE	
Излучение	Cu Kα1 (λ= 1.54056Å)	
Диапазон угла 2θ	5–110	5–110
Кол-во отражений	116	121
Кол-во точек	10,499	10,499
Кол-во структурных параметров	13	17
Общее кол-во параметров	37	46
Обеспечение анализа данных	Topas [60]	
Факторы надежности		
Rp	0.014	0.011
Rwp	0.015	0.014
χ ²	1.33	1.37

Таблица 2				
Refined атомные координаты для соединений Ca ₂ CuFeO ₃ Ch.				
Соединение	Ca ₂ CuFeO ₃ S		Ca ₂ CuFeO ₃ Se	
	z	B(Å ⁻²)	z	B(Å ⁻²)
Ca1 (0.75, 0.75, z)	0.1890(3)	0.52(8)	0.1981(1)	0.66(4)
Ca2 (0.75, 0.75, z)	0.4130(2)	0.52(9)	0.4163(1)	1.28(5)

Fe (0.25, 0.25, z)	0.3099(2)	0.3099(2)	0.3167(1)	0.71(4)
Cu (0.25, 0.75, 0)	0	1.53(5)	0	1.48(3)
Ch (0.25, 0.25, z)	0.0981(3)	0.5(1)	0.1044(1)	0.92(3)
O1 (0.25, 0.75, z)	0.2889(3)	1.0 ^a	0.2961(2)	1.10(7) ^b
O2 (0.25, 0.25, z)	0.4392(6)	1.0 ^a	0.4406(3)	1.10(7) ^b
^a Фиксированные				
^b Уравнены принудительно				

Таблица 3				
Выборочные длины связей для соединений $\text{Ca}_2\text{FeO}_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$, $\text{Sr}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$, и $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$.				
Compound	$\text{Ca}_2\text{FeO}_3\text{Cl}$ [51]	$\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$	$\text{Sr}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ [59]	$\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$
Ae1–O1 x 4	2.293	2.428(3)	2.512(7)	2.444(2)
Ae2–O1 x 4	2.397	2.664(3)	2.758(8)	2.666(3)
Ae2–O2 x 4	2.960	2.734(1)	2.774(2)	2.7542(7)
Fe–O1 x 4	1.959	1.9389(7)	1.984(2)	1.9553(4)
Fe–O2 x 1	1.854	1.933(9)	1.91(1)	1.895(5)
Cu–Ch x 4		2.411(2)	2.456(6)	2.5055(6)

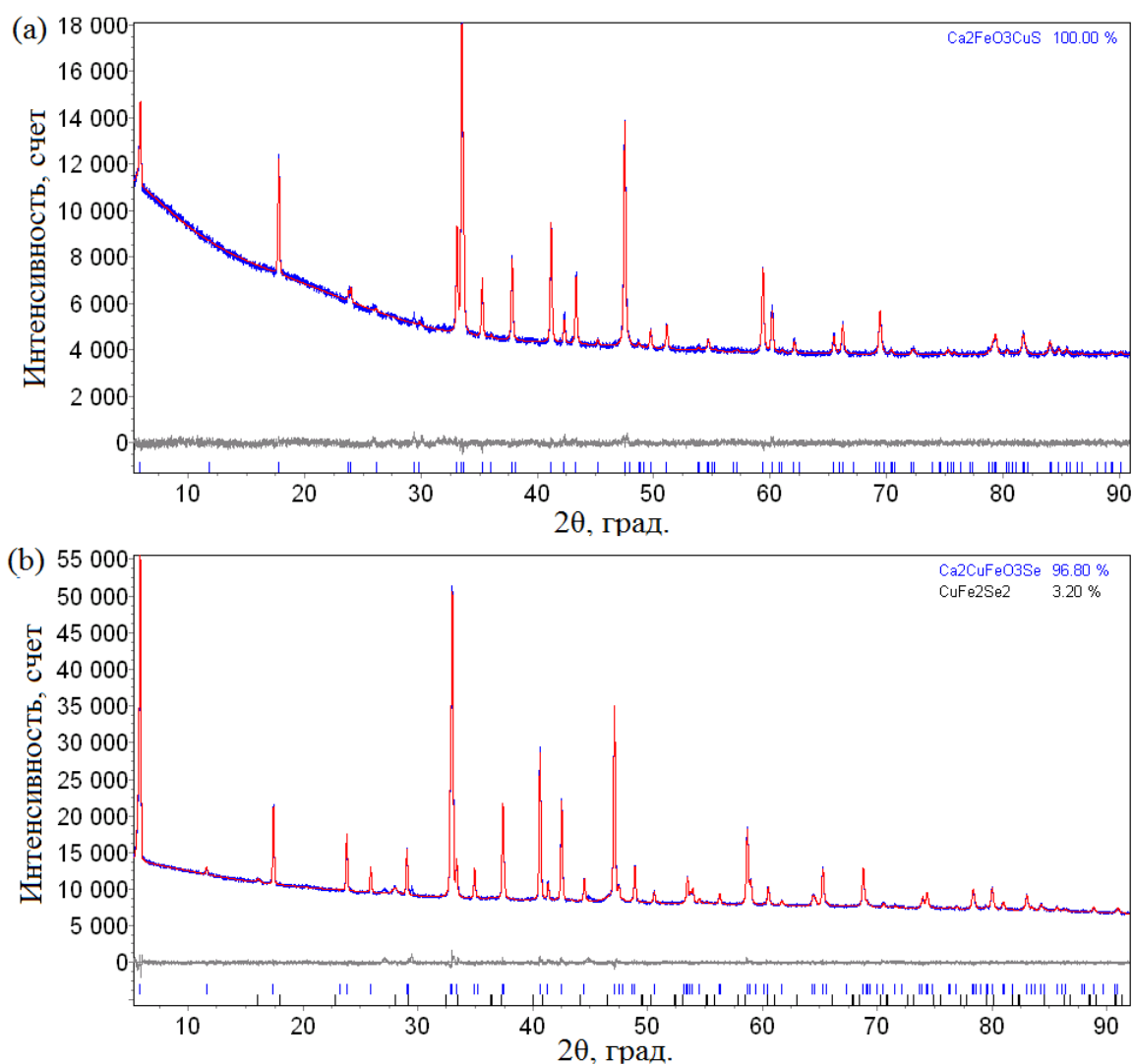


Рисунок 2.3. (а) Измеренный (синим), расчетный (красным) и разностный (серым) графики расчетов Ритвельда для $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$. Вертикальные полоски показывают позиции отражений. (б) Измеренный (синим), расчетный (красным) и разностный (серым) графики расчетов Ритвельда для $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$. Вертикальные полоски показывают позиции отражений. CuFeSe_2 была включена в расчет в качестве примесной фазы (содержание 3.2%).

Химия кристаллов.

Оба новых соединения, $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ и $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$, принадлежат к структурному типу «42262» ($\text{Sr}_2\text{CuGaO}_3\text{S} = \text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{O}_6\text{S}_2$). Сравнение структурных данных для $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ и $\text{Ca}_2\text{FeO}_3\text{Cl}$ показывает, что изменение параметра a элементарной ячейки незначительно. Такая же ситуация наблюдается

при переходе от $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{Cl}$ к $\text{Sr}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$. Это указывает на то, что блок $[\text{Ae}_2\text{FeO}_3]^+$ является относительно жестким, и возможно его встраивание как в структуру оксогалогенидов, так и оксохалькогенидов. В случае длин связей Ca-O ситуация другая, они существенно изменяются при переходе от $\text{Ca}_2\text{FeO}_3\text{Cl}$ к $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$. Распределение длин связей в $\text{Ca}_2\text{FeO}_3\text{Cl}$ шире, по сравнению как с $\text{Sr}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$, так и с $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Ch}$. Наблюдается небольшое увеличение всех длин связей Ca-O при переходе от сульфида к соответствующему селениду, так же как и удлинение связей Cu-S при переходе от $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ к $\text{Sr}_2\text{FeCuO}_3\text{S}$. Это может быть объяснено увеличением параметра a элементарной ячейки при замене Ca на Sr или S на Se.

Анализируя данные Таблицы 2, можно заключить, что характерной чертой соединений, содержащих анти-флюоритные блоки $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ (X = халькоген или пникоген), является необычно высокий параметр атомного смещения для катиона Cu^+ . Это дает основания предположить небольшую нестехиометрию в этой позиции. Этот вопрос был предметом длительного изучения, и недавно было показано, что нестехиометрия связана с уходом ионов меди, возникающим во влажной атмосфере [45]. Высокий параметр атомного смещения Cu в структурах $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Ch}$, вероятно, иллюстрирует то же самое явление.

Измерение магнитных и транспортных свойств

Магнитные измерения проводились с использованием АС-магнитометра PPMS фирмы Quantum Design. В магнитометре переменного поля, когда вариация потока достигается вариацией внешнего наводящего поля, а образец остается неподвижным, магнитный момент образца следует циклу внешнего поля. Для удаления сигнала в катушке, связанного с переменным внешним полем в детектирующую цепь включена вторая катушка, идентичная первой, но намотанная «навстречу». При таком обнулении, сигнал, снятый с катушки связан исключительно с изменением магнитного момента образца, вызванного внешним

переменным полем. И восприимчивость образца в ас случае определяется как производная dM/dH – наклон кривой намагниченности. Основное отличие dc и ac измерений в том, что в статических измерениях магнитный момент постоянен во времени, в то время как в ac измерениях можно проследить динамику магнитной системы. Причем удобно изучать магнитодинамику через комплексную магнитную восприимчивость $-\chi' + i\chi''$. Реальная компонента, χ' находится в фазе с внешним полем, а мнимая компонента, χ'' , - не в фазе. Мнимая компонента связана с энергетическими потерями – энергия внешнего поля, поглощенная в образце. Действительная компонента связана с магнитной восприимчивостью. Амплитуда и частота приложенного поля - 1 Oe и 137 Hz, соответственно. Образцы охлаждались в нулевом постоянном магнитном поле.

Измерения сопротивления были сделаны стандартным 4-х контактным методом при помощи синхронного детектора Stanford Research SR830 и предусилителя SR560. Из-за большого сопротивления образцов, мы прикладывали малый переменный ток в 10нА. Для низкотемпературных измерений использовалась температурная вставка в сосуд Дюара с нагревателем и термопарой Cu-Fe-Cu; управление температурой осуществлялось с помощью температурного контролера Lakeshore 340. Для высокотемпературных измерений использовался электрический нагреватель, высокотемпературная вставка и термопара Cu-Constantan-Cu. Температурное разрешение этих термопар было примерно 10 mV/K и 20 mV/K, соответственно.

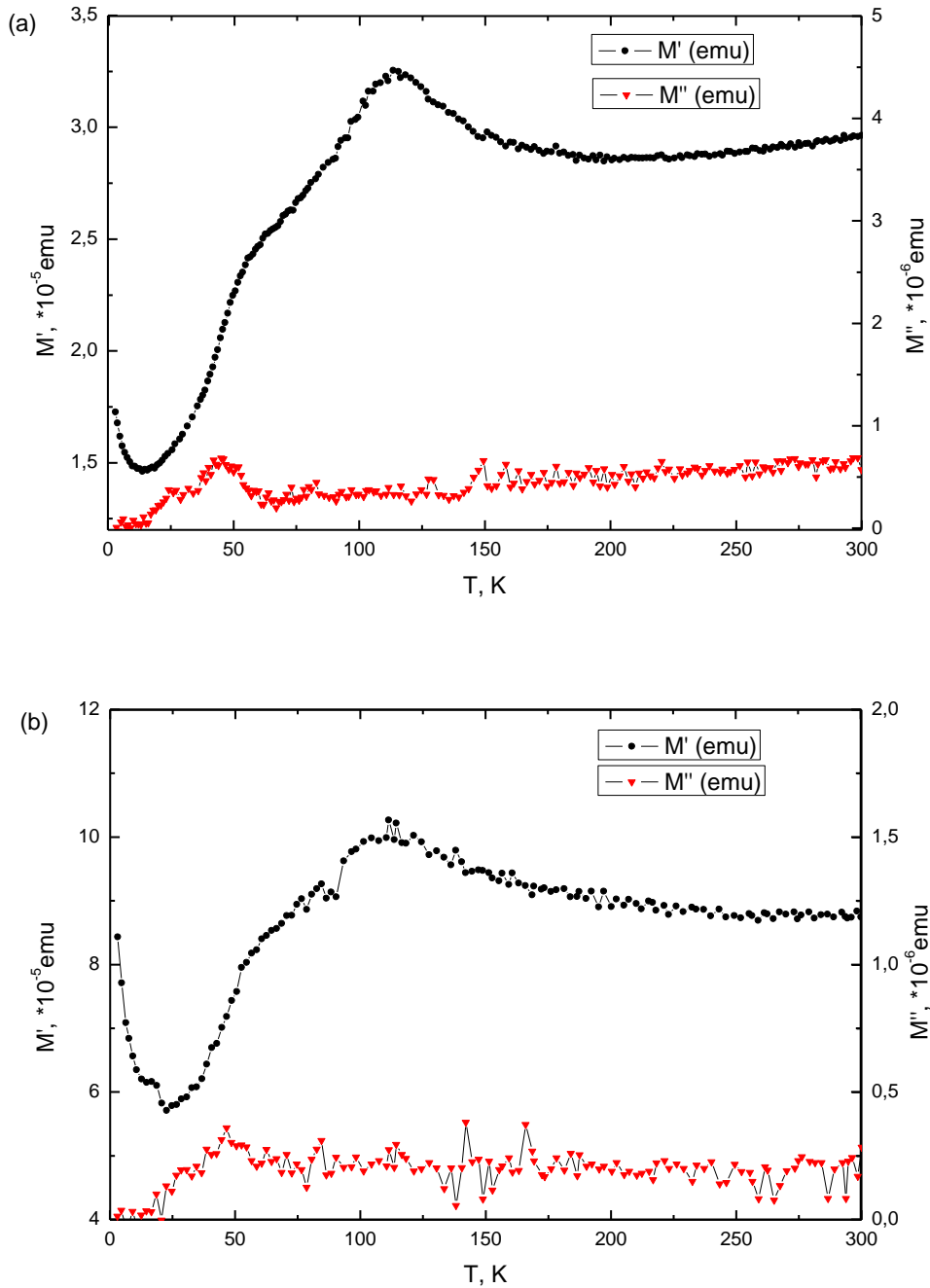


Рисунок 2.4. Температурная зависимость магнитной ас-восприимчивости образцов $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ (a) и $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$ (b).

Температурные зависимости магнитной восприимчивости представлены на **Рисунках 2.4(a) и 2.4(b)**, где показаны две компоненты АС-восприимчивости. Для обоих образцов наблюдаются максимумы температурной зависимости

восприимчивости при температурах $T_N=114\text{K}$ и $T_N=111\text{K}$ (для $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ и $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$, соответственно), указывающие на антиферромагнитное упорядочение ионов Fe^{3+} тетраэдрического слоя FeO_3 . Приближение данных выше перехода законом Кюри-Вейса дают значения парамагнитной температуры Кюри -200K и -470K , соответственно для $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ и $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$. При температурах выше 200K видно явное отклонение от закона Кюри-Вейсса. Объяснение этого отклонения, а также перегибов в температурной зависимости восприимчивости при температурах ниже антиферромагнитного перехода требуют отдельных исследований.

Температурная зависимость удельного сопротивления обоих образцов показана на **Рисунках 2.5(а) и 2.5(б)**. Образец $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$, имевший очень большое сопротивление, был исследован только в температурном диапазоне от 260 K до 340 K . Его зависимость $\rho(T)$ приблизительно соответствует температурно активационной зависимости с энергией активации $\sim 0.17\text{eV}$. Отклонение от линейности в логарифмических координатах указывает на изменение типа проводимости. Образец $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$ обладал меньшим сопротивлением, и его зависимость $\rho(T)$ была измерена в широком интервале температур $14\text{-}300\text{ K}$. Эта зависимость может быть аппроксимирована уравнением $R \propto \exp[(T_0/T)^{1/4}]$, что является типичным поведением в случае транспорта с переменной длиной прыжка (линеаризация показана на вставке рисунка 2.5(б)).

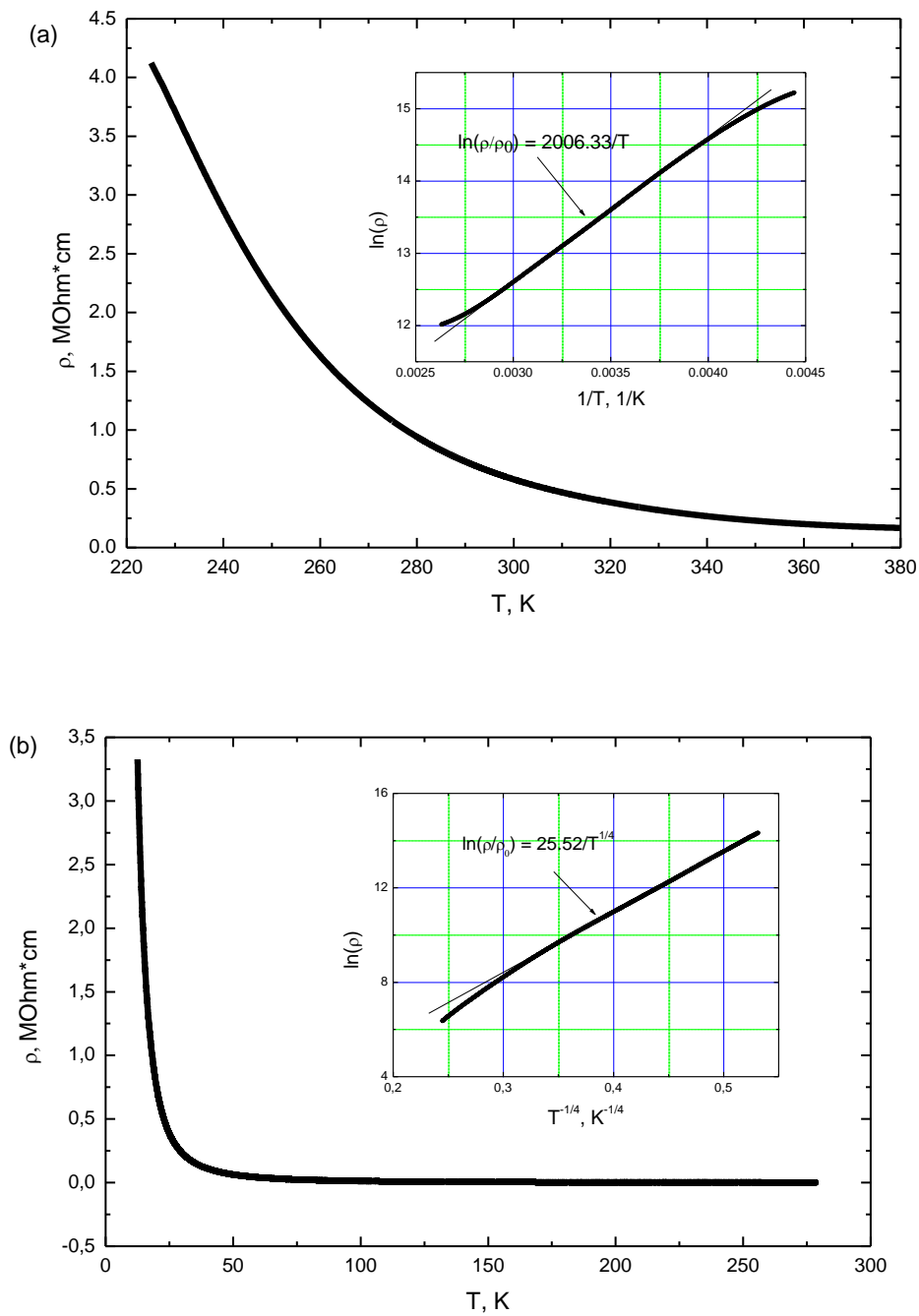


Рисунок 2.5. (а) Температурная зависимость сопротивления $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$. На вставке показан участок кривой в координатах $\ln(\rho)$ от $1/T$. (б) Температурная зависимость сопротивления $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$. На вставке показан линейный участок в координатах $\ln(\rho)$ от $1/T^{1/4}$, характерный для прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка.

Выводы.

Были синтезированы два новых перовскитовых халькогенида, $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ и $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$. Они кристаллизуются в пространственную группу $P4/nmm$ с параметрами решетки $a = 3.8271(1)$, $c = 14.9485(2)$ Å and $a = 3.8605(1)$, $c = 15.3030(2)$ Å для $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{S}$ и $\text{Ca}_2\text{CuFeO}_3\text{Se}$, соответственно. Это, видимо, первые слоистые перовскитовые халькогениды, содержащие кальций, и являются структурными аналогами соответствующих соединений с Sr и Ba. Новые соединения не являются сверхпроводниками вплоть до температуры 4К и показывают полупроводниковые свойства с энергетической щелью, падающей от окисульфида к оксиселенида.

Наши результаты показывают, что химия слоистых перовскитных оксохалькогенидов и оксопниктидов не ограничена соединениями стронция и бария, и кальций является, по крайней мере, в некоторых структурных типах их аналогом. Рассматривая тенденцию увеличения T_c сверхпроводящих пниктидов железа при уменьшении параметров ячейки в плоскости ab (например, в семействе LnOFeAs [60]), существование соединений кальция, вероятно, предоставляет возможность для химического сжатия сверхпроводящих слоев, по крайней мере, в слоистых перовскитах. К настоящему времени нам удалось стабилизировать только соединения, содержащие Fe^{III} , а эта степень окисления прямо не переносится на пниктиды из-за химической несовместимости Fe^{III} и $\text{Pn}^{-\text{III}}$ [61]. Прежде чем делать вывод о возможности существования изоструктурных кальциевых оксопниктидов, безусловно, необходимы дальнейшие исследования кальциевых соединений, содержащих катионы, стабильные к восстановлению, например, Ga^{III} .

К сожалению, прямая взаимосвязь между составом и структурой еще пока не известна, о чем свидетельствует тот факт, что планируемое соединение

$\text{Ca}_3\text{Ch}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Ch}_2$ не было получено. Несмотря на то, что разница в параметрах ячейки между $\text{Ca}_2\text{FeO}_3\text{Cl}$ и $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ незначительна, в двойные анионные слои первого соединения удалось внедрить Cu^+ , а второго – нет. Пока не будут найдены верные условия синтеза, из-за тонкого различия между структурами «42262» ($\text{Sr}_2\text{CuGaO}_3\text{S}$) и «32252» ($\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{S}_2$), как в семействе оксихалькогенидов, так и в семействе оксипниктидов, вероятность формирования соединения будет зависеть от природы перовскитовых и антифлюоритных слоев. Например, среди соединений с Sr и Ba структура «42622» была получена с трехвалентным катионом Ga (CuS), In (CuS), Sc (FeAs, CrAs), V (FeAs), Cr (CuS, FeAs), Mn (CuS), и Fe (CuS), в то время как структура 32522 была получена для Sc (CuS, FeP, FeAs) и Fe (CuS, CuSe, AgS, and AgSe) [46, 47, 57, 61, 63–68]. В случаях, где были получены оба типа структур, разница в параметрах ячейки была не такая большая, чтобы можно было предположить, что антифлюоритовые слои слишком напряжены и это мешает формированию одного из двух типов соединений, но не мешает другому. Очевидно, требуются более углубленные исследования обоих типов структур, чтобы найти тенденцию в стабильности обсуждаемых структур. Однако, Ca^{2+} (и, вероятно, Eu^{2+}) могут быть более широко использованы для замещения Sr^{2+} в структурах существующих FeAs сверхпроводниках в качестве источников «химического давления», чтобы увеличить температуры переходов.

ГЛАВА 3. СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОИСТОГО ОКСИКАРБОНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$

Цели и задачи.

Помимо исследования пниктидов и халькогенидов железа задачей работы являлся также синтез и исследование сверхпроводящих свойств новых слоистых купратных монокристаллических высокотемпературных сверхпроводников на основе висмута, поскольку это остается одной из приоритетных задач в сфере поиска высокотемпературных сверхпроводников.

Ранее был выполнен ряд работ по синтезу новых углеродосодержащих сверхпроводников на основе висмутовых купратов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi 2201), и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi 2212). Синтез проводился двумя методами: введение группы CO_3 между слоями $[\text{CuO}_2]_\infty$ [69-73] путем сращивания сверхпроводника Bi 2201 с $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ и механизма сдвига перпендикулярно слоям $[\text{CuO}_2]_\infty$ [74, 75]. Методом твердотельного синтеза были получены, в виде порошков, первые два члена большого класса оксикарбонатов (ОК) общей формулы $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6)_n \cdot (\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3)_{n'}$: соединение $n = 1, n' = 1$ с формулой $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$ и соединение $n = 1, n' = 2$ с формулой $\text{Bi}_2\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_{10}$. Структурная модель оксикарбонатов включала регулярное срастание слоев Bi2201 со слоями типа $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ что привело к расширению кристаллической решетки в направлении оси c от $24,6 \text{ \AA}$ до $39,5 \text{ \AA}$. Керамические образцы этих соединений показали наличие небольшого объема ($\sim 5\%$) сверхпроводящей фазы с началом перехода в сверхпроводящее состояние $T_c^{\text{нач}} = 30 \text{ К}$ и $T_c^{\text{нач}} = 40 \text{ К}$, соответственно.

Авторы работ [69-72] исходили из предположения, что эти новые соединения могут представлять большой интерес для понимания природы сверхпроводимости, т.к. состоят из сверхпроводника Bi 2201 с низкой $T_c \sim 10 \text{ К}$ и несверхпроводника $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$, где включение CO_3 -группы в структуру

слоистых купратов может привести к усилению сверхпроводимости и увеличению T_c до 30-40 К.

В 2009 году применение техники интеркаляции путем введения HgBr_2 в Bi 2212 позволило увеличить параметр c кристаллической решетки этого сверхпроводника на $\Delta c = 12,66 \text{ \AA}$, а последующее введение сложной органической молекулы алкил-пиридина $\text{Ru-C}_{16}\text{H}_{33}$ увеличило Δc до 56,1 А в наногибриде $\text{Ru-C}_{16}\text{H}_{33}/ \text{Bi 2212}$, который представлял ультратонкие агрегаты в коллоидном растворе [76], но сверхпроводящие свойства полученного продукта в работе не обсуждались.

Второе направление в создании новых слоистых купратов путем механизма сдвига привело к получению так называемых “коллапсированных” структур типа $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_{49}$ и $\text{Bi}_{16}\text{Sr}_{28}\text{Cu}_{17}\text{O}_{69}$ [74, 77] на основе Bi 2201 и Bi 2212 , соответственно (в последнем Са заменен на Sr). Полученные структуры не являются сверхпроводниками, но представляют большой интерес с точки зрения возможного когерентного введения их в матрицу сверхпроводящих Bi ВТСП-купратов как пространственных дефектов для увеличения пиннинга.

Поскольку имеющиеся в литературе данные по оксикарбонатам Bi -ВТСП получены на керамических образцах, представлялось важным получить и изучить сверхпроводящие свойства монокристаллов этих новых соединений, что значительно расширяет возможности прецизионных физических исследований.

Образцы.

Рентгенфазовый анализ шихты для выращивания кристаллов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в геометрии Брэгга-Брентано на CuK_α -излучении с изогнутым графитовым монохроматором. Для рентгенодифракционного анализа кристаллов использовали режим θ - 2θ сканирования при постоянном угле счетчика 2θ .

Исследования морфологии и состава оксикарбоната были проведены на растровом электронном микроскопе JSM-5910-LV, оснащенном энергодисперсионным анализатором рентгеновского излучения производства Oxford Instruments с программным обеспечением INCA. Несомненным достоинством этой системы является возможность регистрации характеристического рентгеновского излучения как катионов, так и кислорода, что дало возможность провести количественный анализ всех компонентов состава наших образцов.

Магнитные свойства полученных кристаллов исследовали на СКВИД-магнитометре с чувствительностью 10^{-9} СГСМ в зависимости от магнитного поля до 100 Э при $T = 4,2$ К.

Для определения критической температуры $T_c^{\text{нач}}$ шихты и выращиваемых кристаллов, измерялась магнитная восприимчивость $\chi(T)$ на переменном токе с частотой 96 кГц. Величины температур начала перехода в сверхпроводящее состояние $T_c^{\text{нач}}$ определены по кривым зависимости магнитной восприимчивости от температуры $\chi(T)$ на уровне 5% от максимального сигнала.

Синтез и выращивание кристаллов.

В качестве исходных веществ для синтеза шихты, применяемой в процессе выращивания монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$, использовали высокочистые порошки (99,99%) Bi_2CO_3 , SrCO_3 и CuO , которые тщательно перемешивали и отжигали в три этапа с промежуточными перетираньями. Типичные примеры температурно-временных режимов синтеза, данные рентгенфазового анализа и сверхпроводящие свойства шихты приведены в **Таблица. 3.1**. В зависимости от режима, при одинаковом катионном соотношении в шихте основными продуктами синтеза были или сверхпроводящая фаза Bi 2201 (п. 1 **таблица 3.1**) или смесь двух фаз: Bi 2201 и ОК (п.п. 2-6 **таблица 3.1**).

Таблица 3.1, Характеристики структурных и сверхпроводящих свойств шихты в зависимости от условий ее синтеза.

N образца	Исходный катионный состав Bi:Sr:Cu	Режим отжига шихты			Рентгенофазовый анализ			Сверхпроводящие свойства		
		N отжига	$T_{отж}$, °C	Время отжига, час	Объем фазы ОК, %	Параметр c Bi 2201, Å	Параметр c ОК, Å	Объем фазы ОК, %	$T_c^{нач}$ Bi 2201, К	$T_c^{нач}$ ОК, К
1	1,7 : 2,3 : 2,5	I	853	6						
		II	856	6		24,53			7,6	
2	1,7 : 2,3 : 2,5	I	840	4						
		II	859	1,5						
		III	854	4	10	24,40	39,21	0,7	7,8	33
3	1,7 : 2,3 : 2,5	I	854	6		24,47				
		II	856	8,5	10	24,55	39,10		9,0	
		III	850	13,5	30	24,56	39,24	4	9,8	17,5
4	1,7 : 2,3 : 2,5	I	854	6	5	24,53				
		II	856	8,5	15	24,60			9,7	
		III	850	13,5	40	24,59	39,30	1	10,0	24
5	1,7 : 2,75 : 2,5	I	854	6		24,53				
		II	856	8,5	10	24,61	39,38		8,4	
		III	850	13,5	40	24,55	39,24	5	9,8	35
6	1,7 : 2,3 : 2,5	I	850	4						
		II	854	12						
		III	880	10	50	24,57	39,37		не с/п	

Из данных **таблицы 3.1** видно, что три фактора существенно увеличивают количество фазы ОК в продуктах синтеза: повышение температуры отжига $T_{\text{отж}}$, увеличение времени отжига, а также увеличение количества SrCO_3 в исходной смеси реагентов (п. 5 **таблица 3.1**).

Отметим, что пока $T_{\text{отж}}$ не превышает 860°C , вместе с увеличением объема фазы оксикарбоната повышаются и параметр c и $T_c^{\text{нач}}$. При дальнейшем увеличении $T_{\text{отж}}$ до 880°C (п. 5 **таблица 3.1**) объем фазы ОК возрастает до 50%, но обе фазы становятся несверхпроводящими.

На **рисунке 3.1** приведены дифрактограммы, отражающие кинетику образования фазы ОК на различных этапах синтеза образца шихты, приведенных в п. 4 **таблицы 3.1**. На первом этапе (**рисунок 3.1а**) кроме рефлексов основной фазы Bi 2201 и SrCO_3 присутствуют дополнительные линии соединения $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ с тетрагональной решеткой ($a = 7,805 \text{ \AA}$, $c = 14,992 \text{ \AA}$) [78]. После второго отжига (**рисунок 3.1б**) появляются рефлексы ОК: (002) ($2\theta = 4,5^\circ$); (0012) ($2\theta = 27,3^\circ$); (117) ($2\theta = 28^\circ$), а фаза $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ исчезает. После третьего отжига (**рисунок 3.1в**) интенсивность и количество рефлексов ОК возрастает, достигая 40% от интенсивности рефлексов основной фазы Bi 2201 , индексы плоскостей которой указаны на дифрактограмме (**рисунок 3.1в**). Полученные данные показывают ход образования ОК согласно реакции



Рефлексов оксикарбоната $\text{Bi}_2\text{Sr}_{6-x}\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_{10}$ с параметром $c = 54,26 \text{ \AA}$ в шихте не наблюдалось.

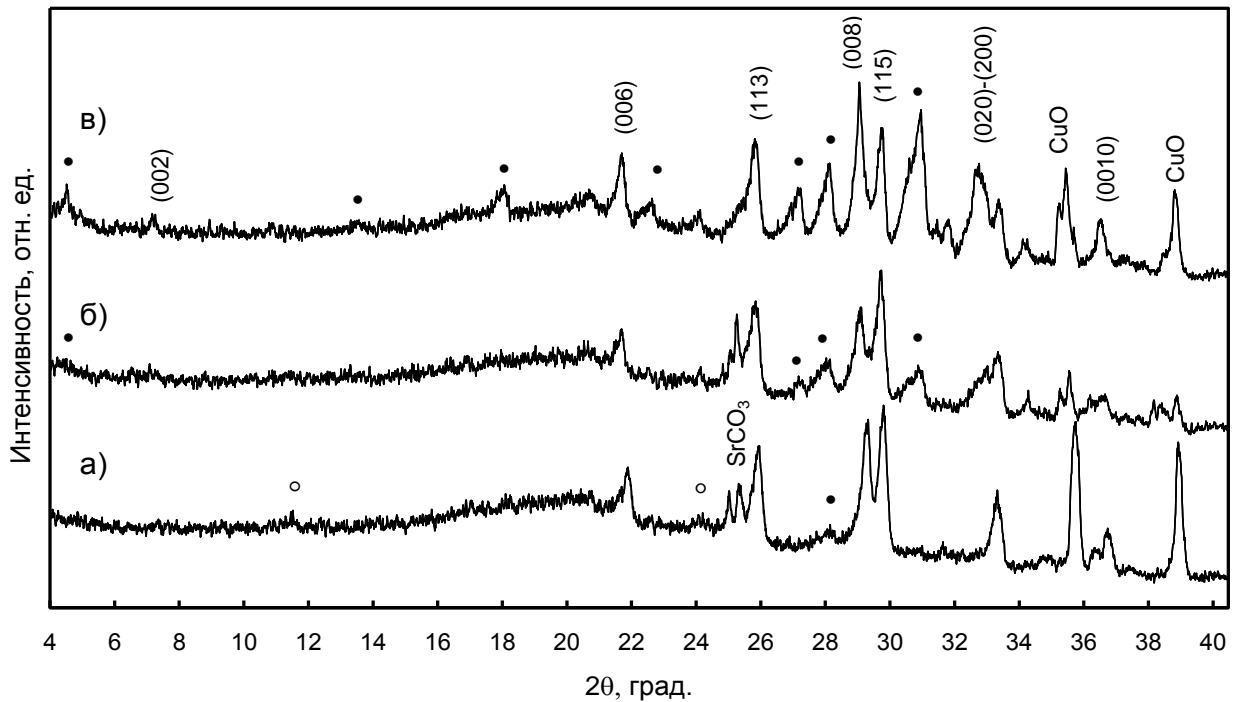


Рисунок 3.1. Дифракционные рефлексы основных фаз Bi 2201, ОК (●), Sr₂CuO₂CO₃ (○) и SrCO₃ на последовательных этапах синтеза шихты, представленных в п. 4 **таблица 3.1**.

Шихта, полученная в условиях режимов, указанных в п.п. 2-4 **таблицы 3.1**, была использована для выращивания кристаллов ОК в газовых кавернах внутри раствора-расплава KCl. Кристаллы ОК были выращены в тех же условиях, что и кристаллы Bi 2201, которые подробно описаны в [79]. Навеску смеси шихты и KCl (1:4) загружали в тигель Al₂O₃, нагревали до 865°C в наиболее горячей зоне на дне тигля и выдерживали 24 часа при вертикальном градиенте температуры 15-17°C/см вдоль столба расплава высотой 4 см с последующим охлаждением расплава со средней скоростью 0,2-0,4°C/час в интервале температур 850-835°C в ростовой замкнутой каверне внутри раствора-расплава. В этой каверне были обнаружены индивидуальные кристаллы Bi 2201 и ОК. Кристаллы зарождались на верху каверны и росли свободно в газовой среде, не контактируя ни друг с другом, ни с затвердевшим расплавом. Кристаллы ОК представляли собой

пластинки, похожие по цвету, форме и размерам на монокристаллы Bi 2201, поэтому отбор индивидуальных кристаллов проводили с помощью рентгеноструктурного анализа. При уменьшении вертикального градиента до 12-14°C/см вдоль столба расплава в узком интервале охлаждения ~10°C на жидкой поверхности последнего происходила кристаллизация слоя, также содержащего кристаллы ОК и Bi 2201.

Отметим, что кристаллизация монокристаллического слоя на поверхности жидкой подложки – растворе-расплаве представляет пример реотаксии, известной для получения зеркально-гладких кристаллических слоев полупроводниковых соединений [80].

Рентгеноструктурный анализ.

На **рисунке 3.2** приведена дифрактограмма монокристалла оксикарбоната, записанная в режиме θ - 2θ сканирования для CuK_α -излучения. Первый рефлекс этой фазы (002) появляется на угле $2\theta = 4,49^\circ$ ($d = 19,664 \text{ \AA}$) и значительно отдален от первого дифракционного отражения (002) фазы Bi 2201 $2\theta = 7,2^\circ$ ($d = 12,354 \text{ \AA}$), а также отличен от первого рефлекса Bi 2201 “коллапсированной” фазы $2\theta = 7,4^\circ$ ($d = 12,354 \text{ \AA}$) [81]. Кроме того, частота появления дифракционных отражений (00 l) контрастно отличает идеальную ОК фазу от всех выше указанных соединений. Структурное совершенство монокристаллов ОК фазы позволило проводить измерение параметра решетки c на отражениях (0036), (0040), максимально возможных для нашей установки.

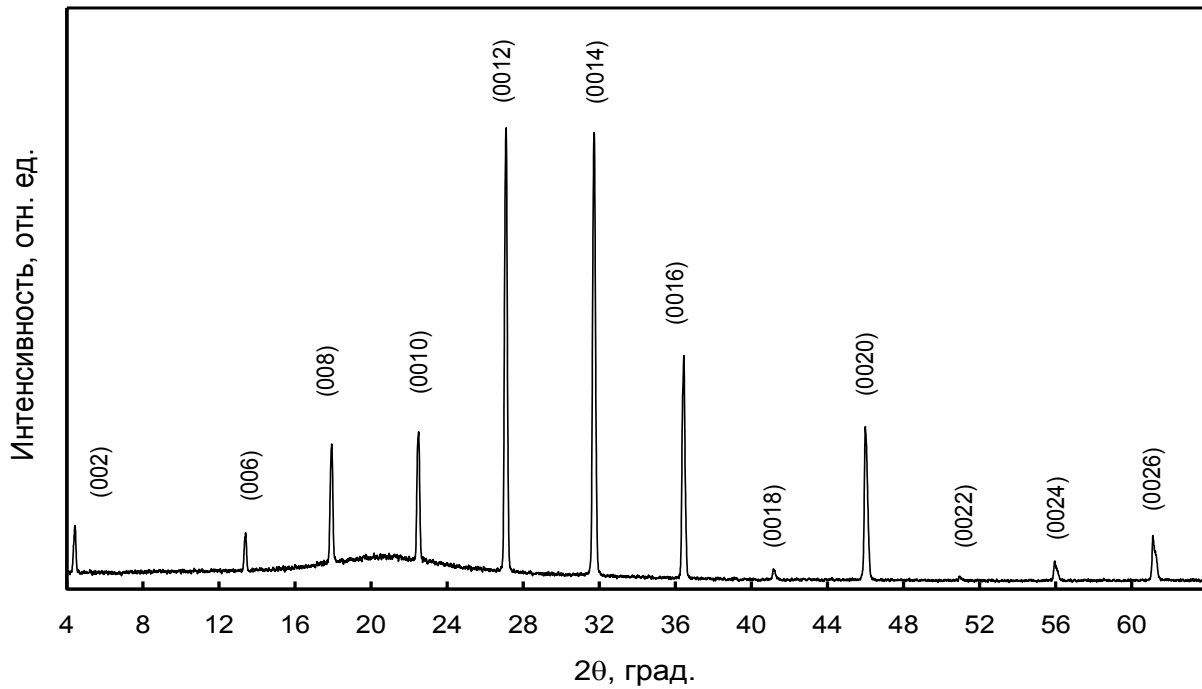


Рисунок 3.2. Стандартная дифрактограмма монокристалла оксикарбоната $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$, выращенного в газовой камере раствора-расплава.

Разброс значений параметра c , измеренного на десятках отдельных монокристаллов, выращенных в одной камере, был в пределах 39,352-39,380 Å, что можно объяснить различным количеством кислорода в кристаллах, например, из-за локального пересыщения в ростовом объеме.

Как было указано выше, в зависимости от условий выращивания кристаллы ОК получали либо в камерах, либо в виде кристаллического слоя толщиной несколько микрон на поверхности раствора-расплава. Рентгеноструктурный анализ показал, что этот поверхностный слой содержал как области однофазных монокристаллов ОК (**рисунок 3.2**), так и смесь кристаллов двух фаз – ОК и Bi 2201 (**рисунок 3.3**).

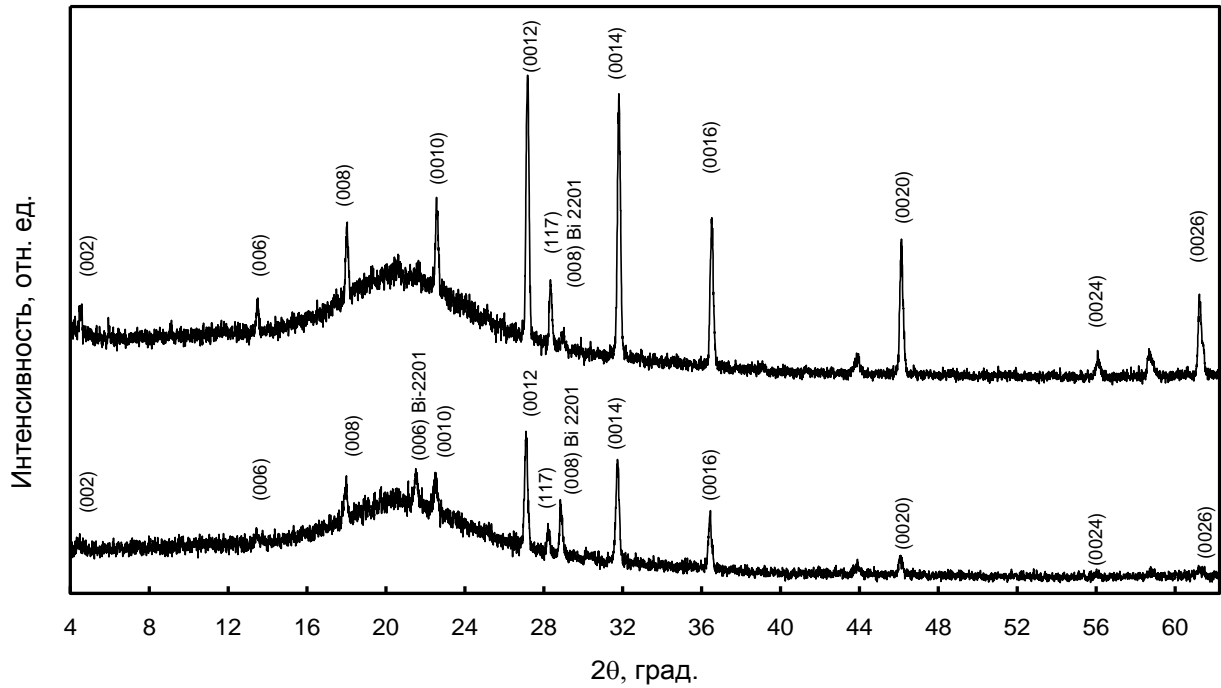


Рисунок 3.3. Дифрактограммы отдельных участков кристаллического слоя, выросшего на поверхности расплава, отличающиеся разным соотношением фаз ОК и Bi 2201.

Так, на дифрактограмме (**рисунок 3.2**) присутствуют только рефлексы (00ℓ) монокристалла ОК-фазы, в то время как на **рисунке 3.3**, кроме рефлексов (00ℓ) основной ОК-фазы присутствуют и рефлексы (00ℓ) фазы Bi 2201: (006) ($2\theta = 21,6^\circ$) и (008) ($2\theta = 29,0^\circ$). Соотношение этих фаз в отдельных областях кристаллического слоя разное, что хорошо видно по рефлексам (008) Bi 2201. Размытое гало в области углов $2\theta = 20^\circ$ - 22° связано не только с отражением от кристаллодержателя, но и с наличием аморфной фазы. Наличие рефлексов только серии (00ℓ) на **рисунке 3.3** говорит о том, что пластинчатые кристаллы обеих фаз в слое имеют наиболее развитые плоскости ab , ориентированные параллельно плоской поверхности расплава. Полуширины кривых качания монокристаллов ОК, рассчитанные по рефлексам (0012) , (0014) в лучших, совершенных образцах,

составляли $0,15^\circ$, что соответствует инструментальному разрешению нашей установки.

Состав кристаллов оксикарбоната.

Электронномикроскопическое исследование кристаллов ОК показало, что они представляют собой тонкие (3-6 мкм) ограниченные зеркально-гладкие пластинки (рисунок 3.4).

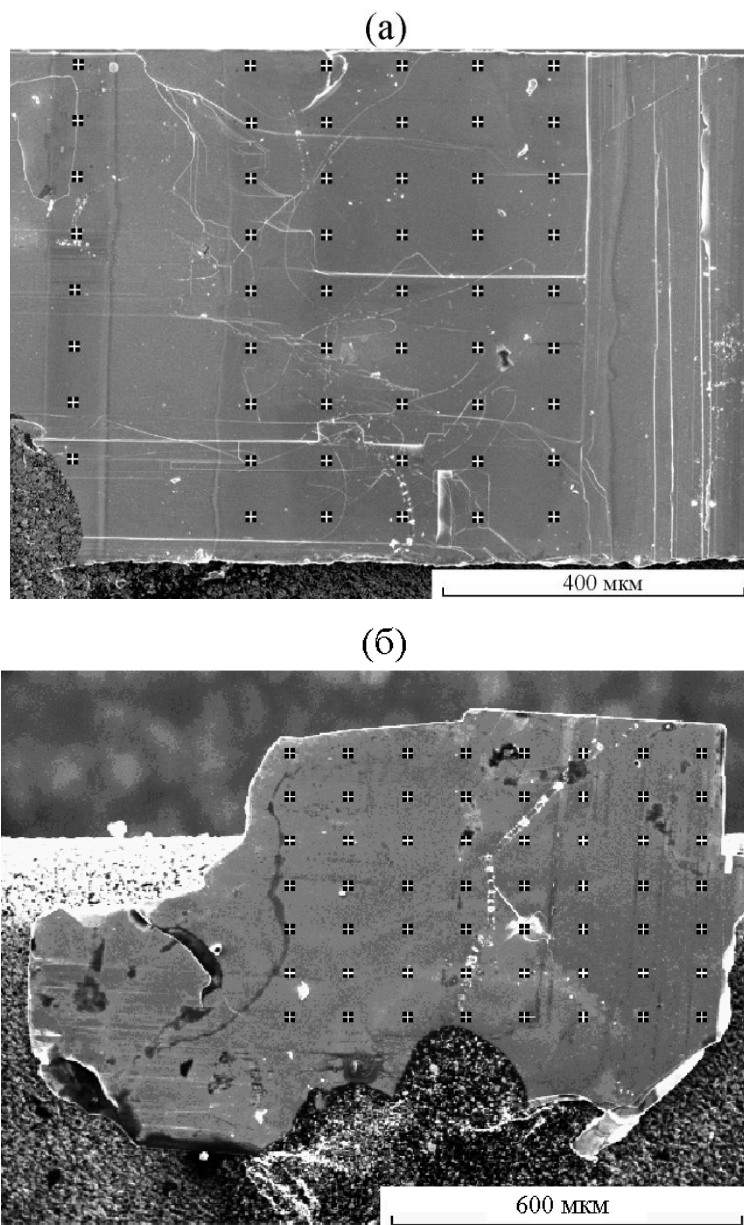


Рисунок 3.4. Электронномикроскопическое изображение монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$. Крестиками обозначены точки анализа.

Элементный состав кристаллов рассчитывали двумя способами: как из данных анализа всех элементов, включая кислород, так и из расчета количества кислорода вводимого по стехиометрии номинального состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$. Из данных микроанализа следует, что содержание Bi и O в полученных монокристаллах близко к номинальному составу оксикарбоната, а содержание Sr и Cu занижено. Анализ состава восьми кристаллов ОК, отобранных по рентгеновским данным, в пределах точности микрозондового метода показал одни и те же катионные соотношения $\text{Bi}/\text{Sr} = 0,61 - 0,63$ и $\text{Bi}/\text{Cu} = 1,16 - 1,19$.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования подтвердили, что полученные кристаллы по катионам имеют состав, близкий к номинальному, т.е. $\text{Bi}_2^{+3}\text{Sr}_4^{+2}\text{Cu}_2^{+2}$.

Сверхпроводящие свойства кристаллов оксикарбоната.

Магнитные измерения индивидуальных кристаллов ОК, выросших в каверне внутри раствора-расплава, были проведены на высокочувствительном СКВИД-магнетометре (с пороговой чувствительностью 10^{-9} СГСМ).

Чувствительным элементом магнитометра является сверхпроводящий контур с одним точечным контактом, индуктивно связанный со сверхпроводящей измерительной антенной. Частота генератора ВЧ накачки составляет 20 МГц. Ток в чувствительном элементе возбуждается индуктивно посредством резонансного контура, настроенного на частоту генератора. Одновременно переменный ток низкой частоты (~ 1 кГц), протекающий через тот же контур, осуществляет модуляцию магнитного поля в чувствительном элементе.

Вольтамперная характеристика чувствительного элемента нелинейная относительно магнитного поля, которое пронизывает контур. Фаза низкочастотной модуляции ВЧ сигнала пропорциональна величине внешнего магнитного поля, которое подводилось к чувствительному элементу с помощью

трансформатора магнитного потока, связанного с приемной антенной (две сверхпроводящие петли, включенные навстречу друг другу). Измерительный блок осуществляет усиление и детектирование ВЧ сигнала. Выделенный сигнал низкой частоты, поступает на синхронный детектор, сравнивается с опорным сигналом, с помощью которого осуществлялась модуляция магнитного поля в чувствительном элементе SQUID'а. Сигнал на выходе синхронного детектора, пропорциональный их разности фаз, т. е. пропорциональный постоянной составляющей магнитного поля в чувствительном элементе.

В нашем SQUID-магнитометре в качестве антенны используются две сверхпроводящих катушки, расположенных на расстоянии 10 мм и соединенных навстречу друг другу, они схематически показаны на **рисунке 3.5**.

В этом случае наведенный ток в антенне, с учетом дрейфа сигнала в приборе, будет определяться следующим соотношением:

$$i = a \left(\frac{b}{((z-c)^2 + b)^{3/2}} - \frac{d}{((z-c-f)^2 + d)^{3/2}} \right) + m + nz \quad (1)$$

где c - координата нижней катушки антенны; f - расстояние между катушками; b и d - параметры, связанные с геометрическими размерами катушек; m - начальное значение выходного сигнала магнитометра; n - характеризует дрейф сигнала магнитометра.

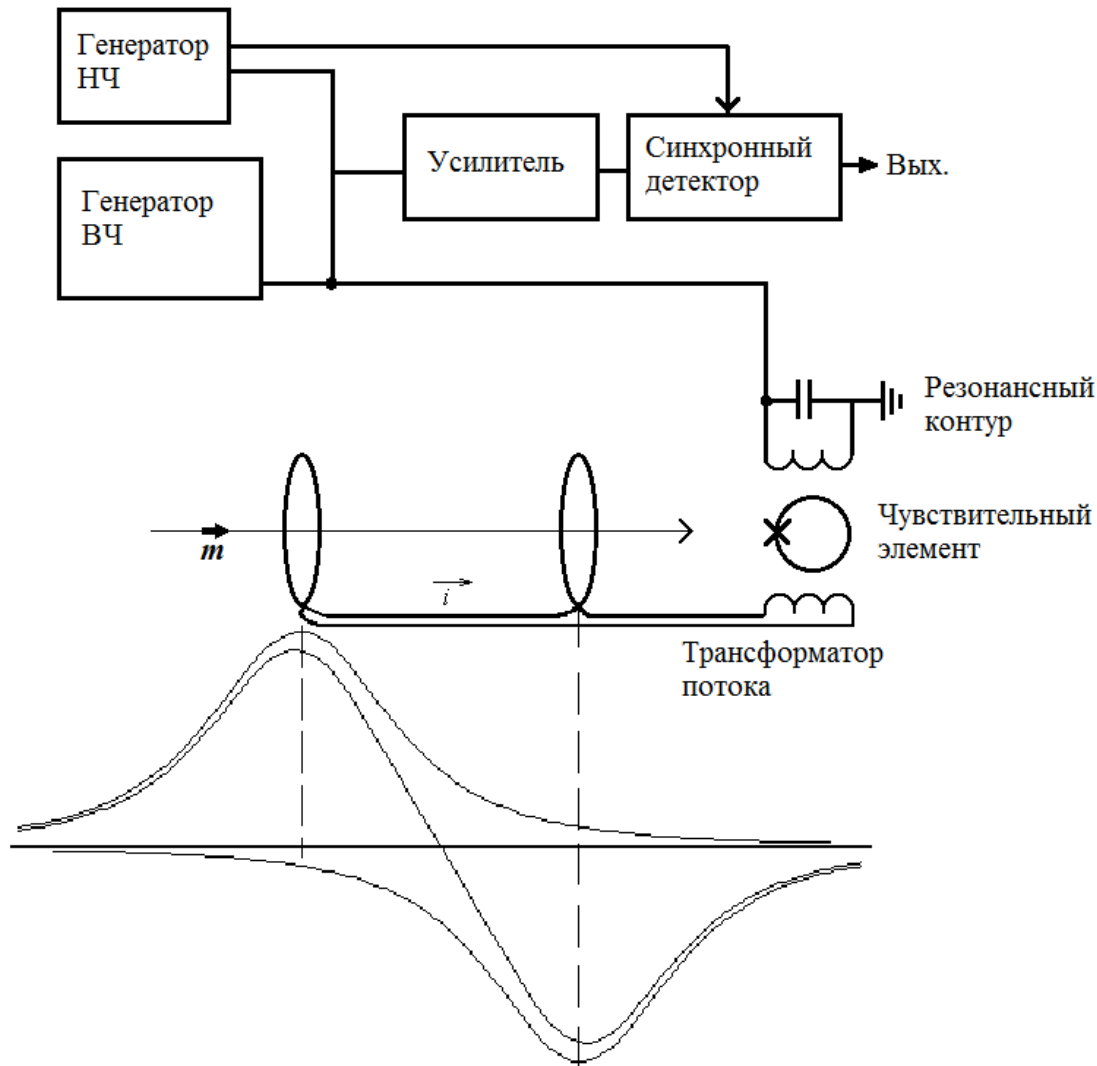


Рисунок 3.5. Схема СКВИД-магнетометра, принцип работы и пример получаемого сигнала (кривая с двумя экстремумами).

Измерения на двух кристаллах, выросших в камере внутри раствора-расплава, показали, что эти кристаллы обладают сверхпроводящими свойствами с $T_c = 6,7$ и $5,6$ К. Однако, из зависимости намагниченности от температуры в магнитном поле 5 Э в режимах ZFC и FC видно, что сверхпроводящей фазы в этих образцах очень мало (**рисунок 3.6**). Вероятно, она присутствует в них по всему объему в виде отдельных прослоек. Из измерений зависимости намагниченности от магнитного поля при температуре $4,2$ К для данных образцов (**рисунок 3.7**) были определены $H_{c1} = 0,7$ и $1,2$ Э, $H_{c2} = 110$ и 50 Э соответственно.

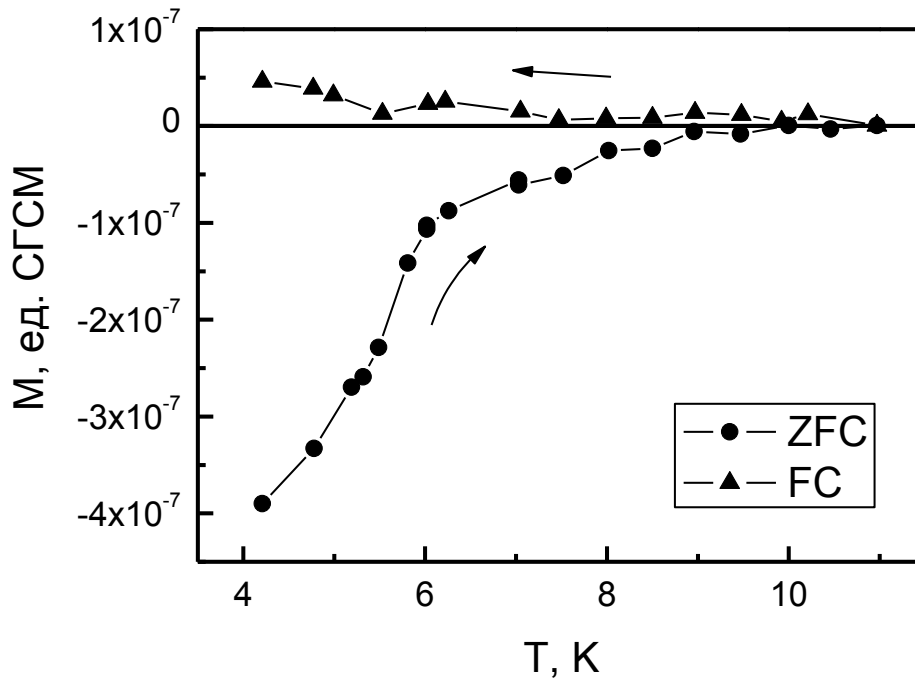


Рисунок 3.6. Зависимость намагниченности образца оксикарбоната от температуры в магнитном поле 5 Э в режимах охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) и измерение на отогреве; охлаждение и измерение в поле (FC).

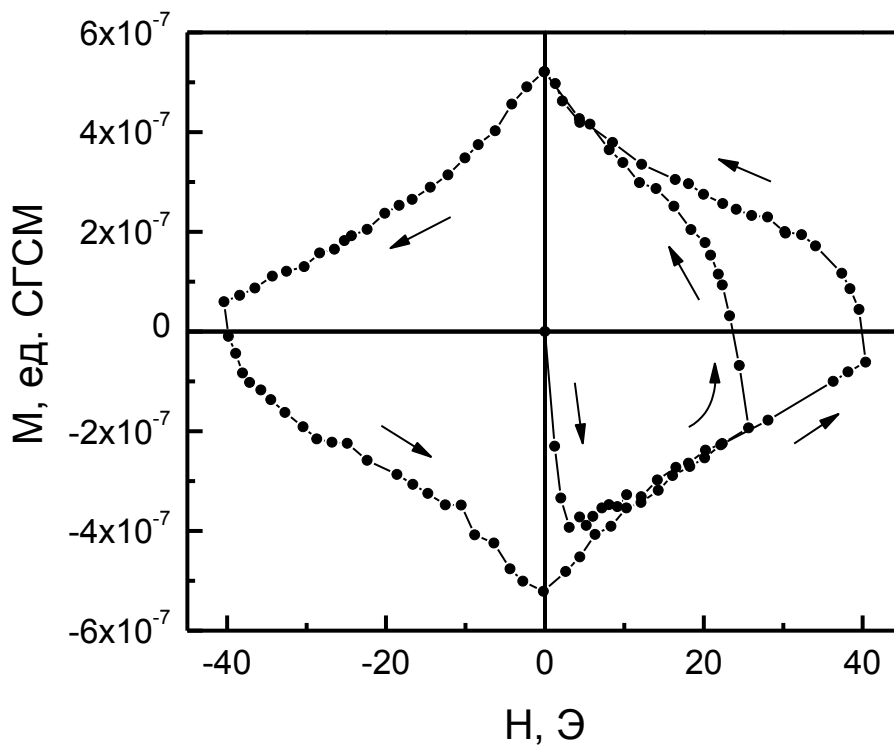


Рисунок 3.7. Зависимость намагниченности образца от магнитного поля при $T = 4,2$ К. Стрелками указаны направления изменения магнитного поля.

Выводы.

В данной главе были исследованы свойства сверхпроводящих кристаллов оксикарбоната $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$ – представителя нового класса слоистых висмутовых купратов. Определены условия синтеза шихты, необходимой для выращивания этих кристаллов. Впервые методом свободного роста в газовых камерных внутри раствора-расплава, а также на поверхности такого расплава получены монокристаллы оксикарбоната.

Проведено комплексное исследование структуры, состава и сверхпроводящих свойств полученных образцов. Полученные данные по сверхпроводящим свойствам ОК кристаллов показывают, что нам пока не удалось получить монокристаллы с большим объемом сверхпроводящей фазы. Одной из возможных причин может быть неоптимальный катионный состав, а именно, недостаток Sr и Cu в образцах. Необходимы дальнейшие исследования по оптимизации режимов синтеза и технологии выращивания с целью получения высококачественных сверхпроводящих кристаллов.

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДА ЖЕЛЕЗА FeSe

Цели и задачи.

Описываемые в данной главе исследования нацелены на измерения магнитотранспортных свойств монокристаллических образцов FeSe. Было необходимо исследовать анизотропию сопротивления, определить связь критической температуры и процентного содержания тетрагональной фазы в образце. Главной же целью было исследование поведения второго критического поля, когда магнитное поле направлено вдоль оси c и когда поле находится в аб-плоскости кристалла.

Благодаря относительно простой кристаллической структуре, FeSe можно рассматривать как модельную систему для понимания механизмов сверхпроводимости в этом классе сверхпроводников. Кроме этого, несмотря на то, что второе критическое поле $H_{c2}(0)$ является одним из фундаментальных параметров в сверхпроводимости некоторая неясность остается как в значениях, так и в температурных зависимостях H_{c2} в железосодержащих сверхпроводниках. Кроме этого, одной из обсуждаемых тем в физике высокотемпературных сверхпроводников на основе железа является вероятное Паулиевское ограничение второго критического поля. Благодаря низкому T_c , FeSe является прекрасным объектом для исследования свойств в сверхпроводящем и нормальном состояниях в пределе $T \rightarrow 0$. В этой главе представлено, по-видимому, первое тщательное исследование резистивных сверхпроводящих переходов в халькогенидах железа в широком диапазоне температур вплоть до 40 мК и полях до 30 Т, а также исследование анизотропии верхнего критического поля H_{c2} в монокристаллах FeSe.

Образцы.

Элементный и рентгеноструктурный анализ.

Исследованные кристаллы были выращены методом свободного роста в растворе-расплаве KCl [82]. Кристаллы имели зеркально-гладкую поверхность, с типичными размерами (2.5-3) мм × (1.5-2) мм × (50-60) мкм. Качество кристаллов систематически проверялось измерениями сопротивления, ас-восприимчивости, рентгеновской дифрактометрией и сканирующей электронной микроскопией. Реальный катионный состав образцов был измерен в 50-70 разных точках кристалла с шагом 100мкм и разброс данных был менее 2%. Усредненный элементный состав образцов отвечал формуле $\text{FeSe}_{0.89-0.90}$. Рентгеновский анализ показал сосуществование тетрагональной и гексагональной фаз в различных пропорциях. Параметры решетки $a = 3.780 \text{ \AA}$, $c = 5.490 \text{ \AA}$ и $a = 3.605 \text{ \AA}$, $c = 5.889 \text{ \AA}$, для тетрагональной и гексагональной фазы, соответственно.

На **рисунке 4.1** показана фотография с электронного микроскопа кристалла $\text{FeSe}_{0.90}$ (с). Крестами обозначены области кристалла, в которых проводился элементный анализ. На рентгеновской дифрактограмме (а) показаны пики (001) и (004) тетрагональной фазы, плюс три пика гексагональной фазы. На дифрактограмме (b) видны только пики (00N) тетрагональной фазы, что предполагает, что кристаллографическая ось с строго перпендикулярна плоскости кристалла.

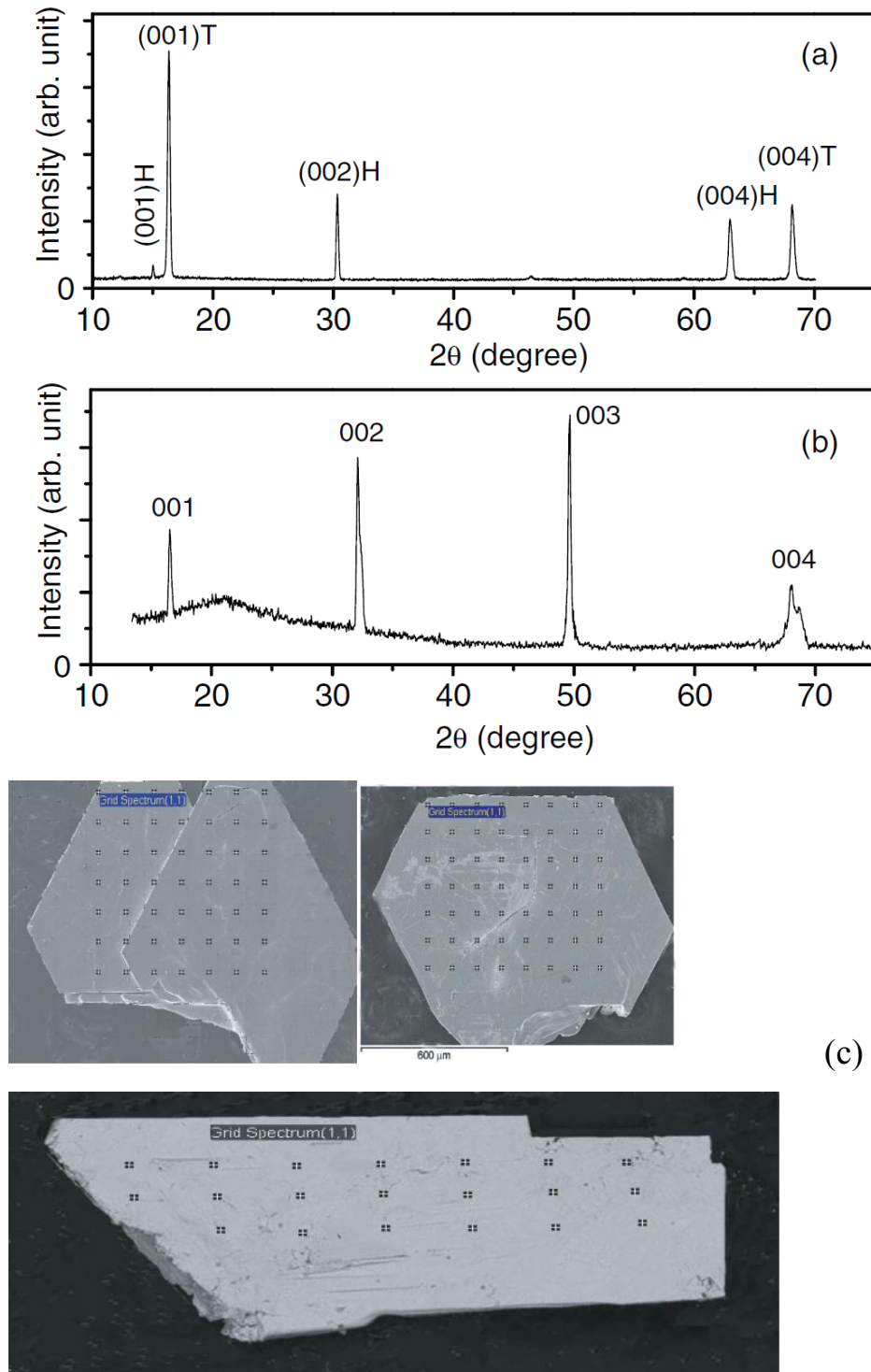


Рисунок 4.1. На рентгеновской дифрактограмме (а) показаны пики (001) и (004) тетрагональной фазы, плюс три пика гексагональной фазы. На дифрактограмме (б) видны только пики (00N) тетрагональной фазы. На панели (с) приведена фотография с электронного микроскопа кристаллов FeSe_{0.90}.

Эксперимент. Сопротивление в нулевом поле.

Четырех-контактная геометрия с симметрично расположенными низкоомными контактами ($<1\text{Ohm}$) на обеих ab-поверхностях образца была использована для измерения сопротивлений ρ_{ab} и ρ_c . В таблице 4.1 приведены данные для исследованных образцов: процент тетрагональной фазы, критическая температура, наклон $(dH_{c2||c^*}/dT)T_c'$, $(dH_{c2||ab^*}/dT)T_c'$, второе критическое поле $H_{c2||c(0)}$ и $H_{c2||ab(0)}$, длина когерентности ζ_{ab} и ζ_c .

На рисунке 4.2 показаны зависимости сопротивления кристаллов, выращенных в разных тиглях. На вставке слева показан увеличенный участок в районе T_c , на вставке справа – зависимость критической температуры T_c (по середине перехода) от концентрации тетрагональной фазы в образце.

Видно, что наши кристаллы имеют температурную зависимость сопротивления ρ_{ab} типичную для FeSe кристаллов и значения остаточного сопротивления $\rho_{ab}(0)$, определенные линейной экстраполяцией кривых в нулевую температуру сравнимы с наиболее низкими значениями, сообщенными в литературе для FeSe [83, 84, 85].

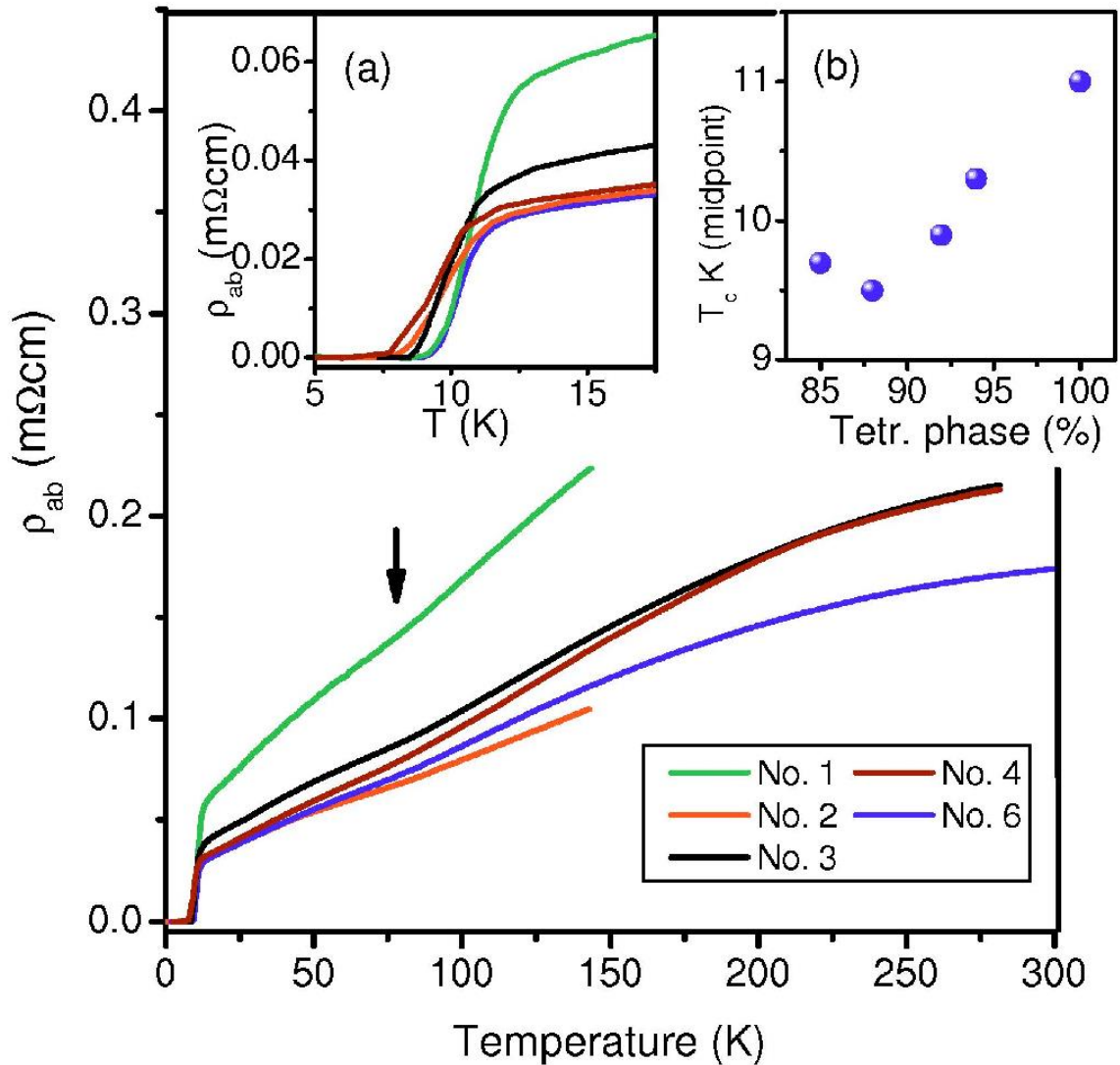


Рисунок 4.2. Зависимости сопротивления нескольких образцов монокристаллов FeSe от температуры в нулевом поле. На вставке (a) – увеличенный сверхпроводящий переход, на вставке (b) – связь величины T_c (по середине перехода) и процентного содержания тетрагональной фазы.

Сопротивление в плоскости кристалла ведет себя практически линейно при температуре $T < 200 K$, угол наклона колеблется от 0.6 до 1.3 $m\Omega/K$. Кривые сопротивления имеют характерную особенность при $T \sim 80 K$, связанную с фазовым переходом от тетрагональной к орторомбической фазе (отмечено стрелкой), о которой сообщалось ранее [21, 86]. Как видно из **рисунка 4.2**

(основная панель и вставка (b)), а также из **таблицы 4.1**, наклон $d\rho_{ab}/dT$ и величина T_c увеличиваются с увеличением концентрации тетрагональной фазы. Кристаллы были изучены в двух геометриях – когда поле параллельно либо перпендикулярно оси c . В последнем случае мы использовали конфигурацию, при которой ток в плоскости ab был перпендикулярен полю H .

На **рисунке 4.3** показаны зависимости ρ_{ab} и ρ_c от температуры в нулевом поле для образцов 1 и 2. Данные для сопротивления вдоль оси c поделены на 3 и 4 для наглядности. Как известно, для точных исследований сопротивления ρ_c в анизотропных соединениях требуется более сложная геометрия контактов (мы использовали геометрию, в которой контакты расположены по краям обеих плоскостей кристалла) [87], либо расчеты методом Монтгомери [88, 89]. Но поскольку мы делали лишь оценочные исследования анизотропии транспортных свойств, мы не прибегали к этим методикам.

Так же как и в случае ρ_{ab} , кривые сопротивления $\rho_c(T)$ показывают почти линейный «металлический» ход. Параметром, часто используемым для характеристики межслоевой связи, является анизотропия сопротивления ρ_c/ρ_{ab} . Наибольший из полученных коэффициентов анизотропии $\rho_c/\rho_{ab} = 4$ при температуре чуть выше T_c , свидетельствует о том, что FeSe – практически трехмерная система (в сравнении со сверхпроводящими купратами). Мы обнаружили, что отношение анизотропии в нулевом магнитном поле практически не зависит от температуры для всех образцов. Такое поведение говорит о том, что транспортные свойства в плоскости и перпендикулярно плоскостям имеют одинаковый механизм рассеяния.

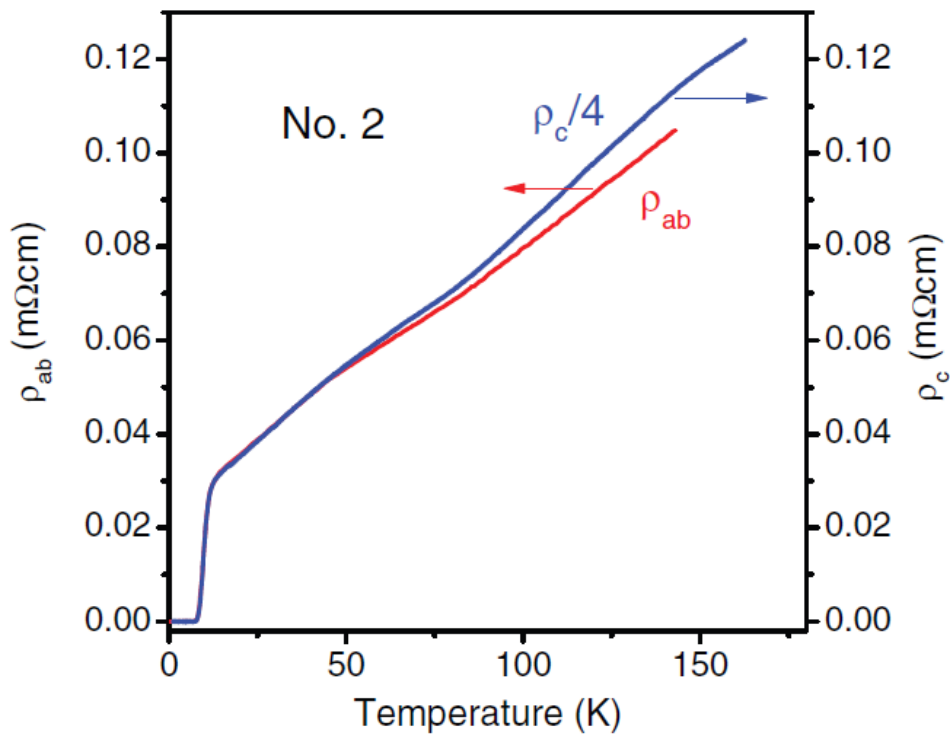
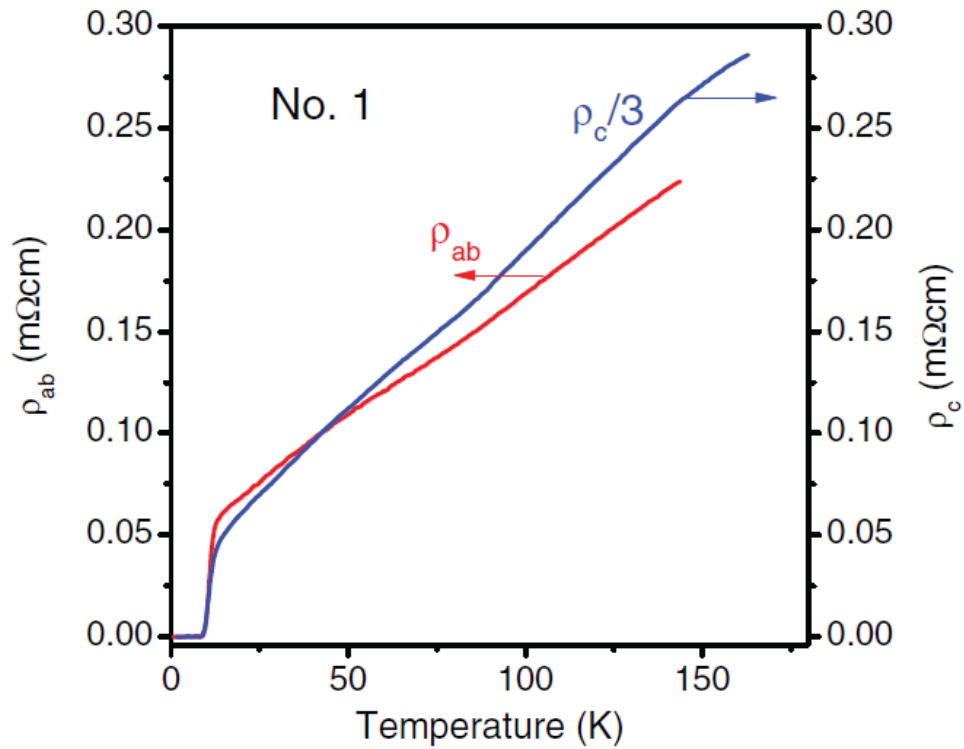


Рисунок 4.3. Температурная зависимость удельного сопротивления в двух направлениях (ρ_{ab} - сопротивление в плоскости ab, ρ_c - сопротивление вдоль оси c) двух образцов.

Магнитотранспортные свойства монокристаллов FeSe.

На Рисунке 4.4 показаны температурные зависимости сопротивления ρ_{ab} для кристалла №6 с $T_c = 10.4\text{K}$ (по середине перехода) для магнитного поля, перпендикулярного кристаллическим плоскостям ab . Очевидно, с увеличением магнитного поля, начало сверхпроводящего перехода постепенно смещается в область низких температур, причем сверхпроводящие переходы по сопротивлению не показывают сколько-нибудь заметного уширения, индуцированного полем. Таким образом, можно сделать заключение, что в геометрии $H||c$ область состояния жидкой вихревой решетки очень узка, либо даже вообще отсутствует в FeSe. Такая же ситуация наблюдается в системе FeTeSe [90].

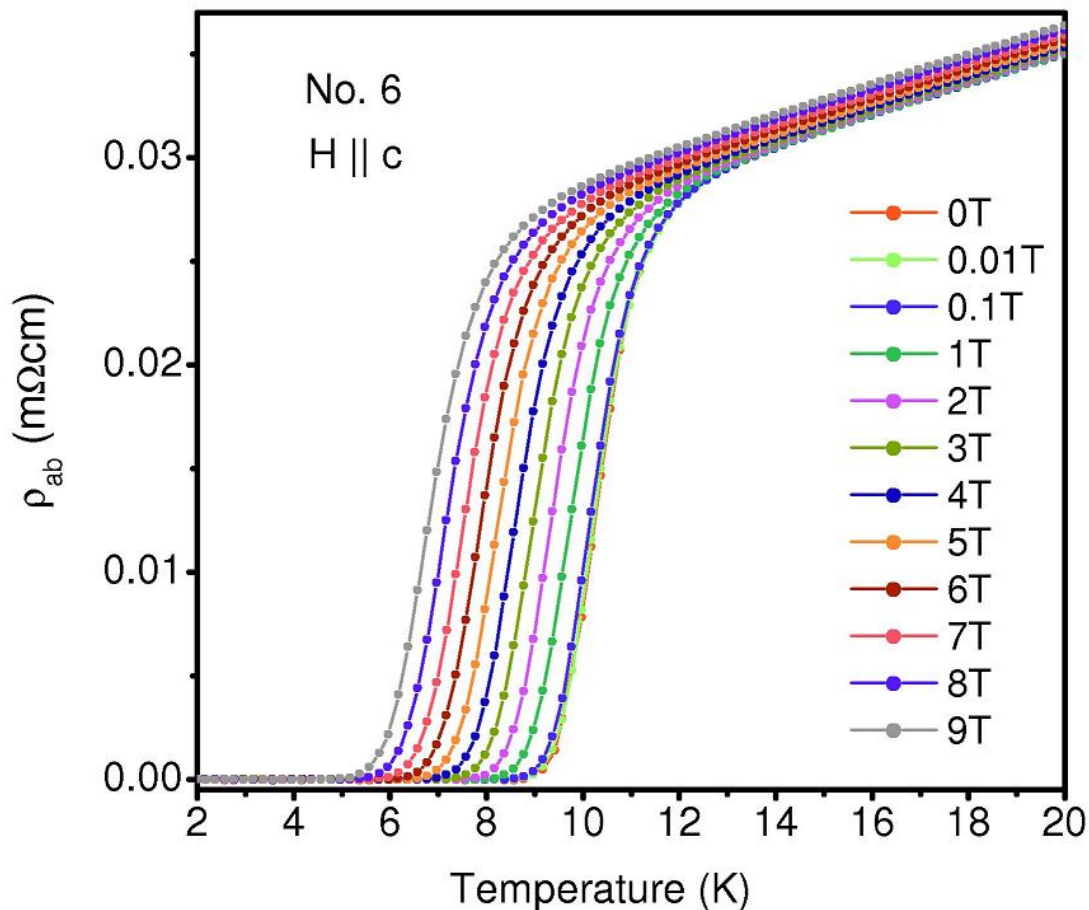


Рисунок 4.4. Температурные зависимости сопротивления в плоскости ρ_{ab} для кристалла 6, с T_c (по середине перехода) = 10.3 К в полях до 9 Тесла.

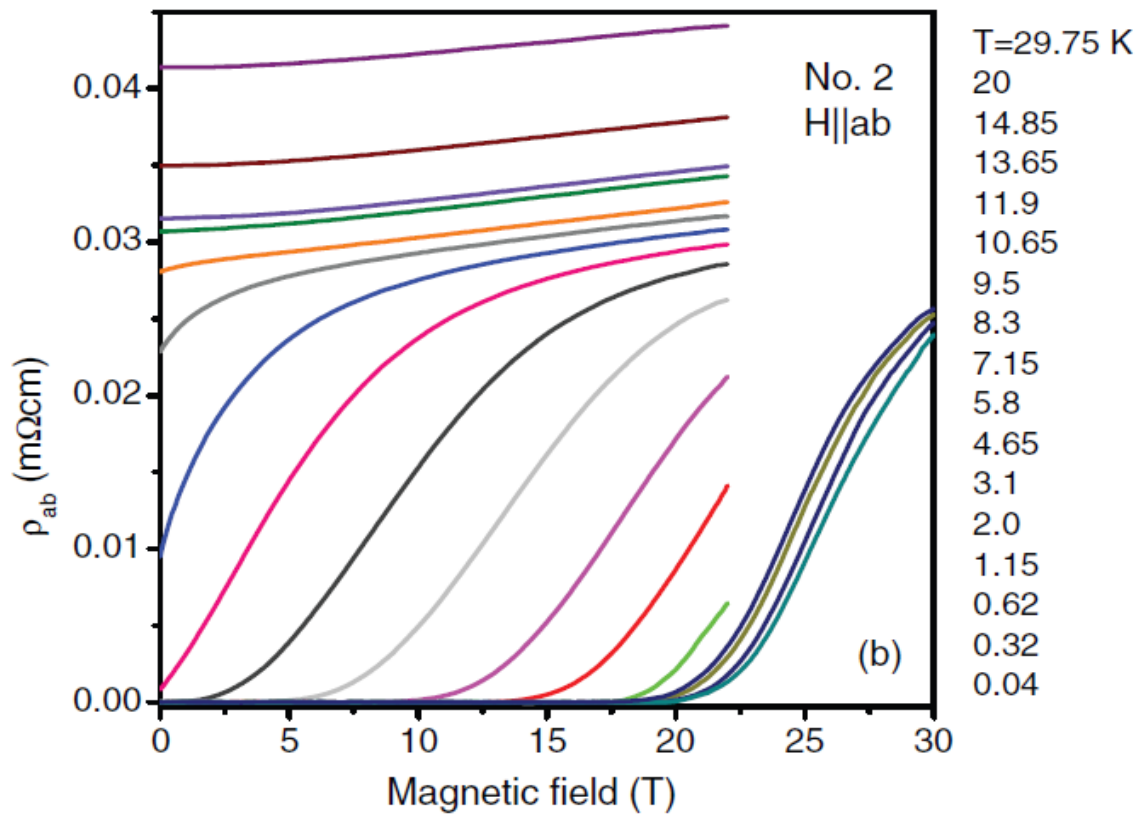
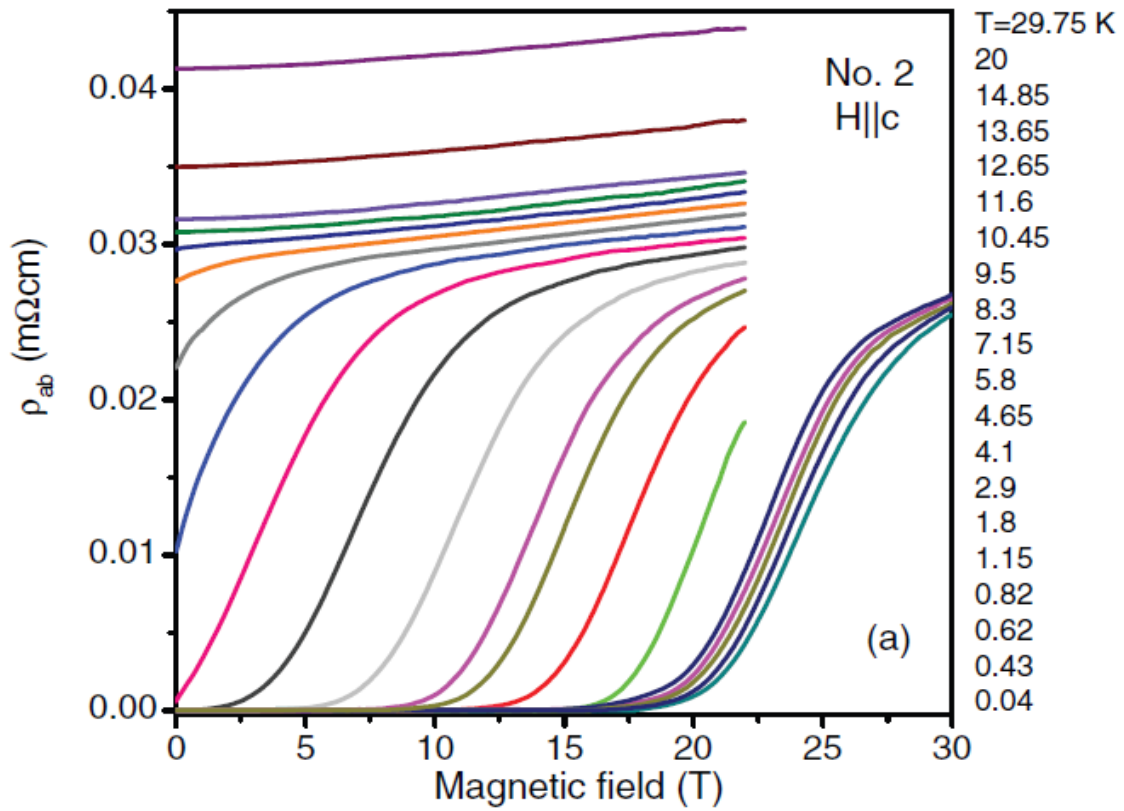


Рисунок 4.5. Изменение сопротивления при сверхпроводящих переходах для кристалла №2 в магнитном поле $H||c$ (a) и $H||ab$ (b) при разных температурах.

Определение зависимости второго критического поля $H_{c2}(T)$. Ориентация магнитного поля $H||c$.

Одной из существенных проблем, с которой мы столкнулись при определении зависимости второго критического поля заключалась в следующем: кривые $H_{c2}(T)$ сильно зависят от того, каким методом определить T_c и H_{c2} . Чем шире сверхпроводящий переход, тем значительнее становится зависимость от способа определения точки перехода и величины H_{c2} . Аналогичная ситуация существует и для купратов [91]. Поэтому в данной работе H_{c2} было определено двумя способами и проведено сравнение результирующих кривых.

Зависимости сопротивления $\rho_{ab}(H)$ одного из образцов (образец №2) при различных температурах и в поле, перпендикулярном (а) и параллельном (б) аб-плоскости кристалла представлены на **рисунке 4.5**. При низких температурах кривые практически параллельны друг другу в районе перехода. С увеличением магнитного поля точка начала перехода (onset T_c) равномерно смещается в сторону более низких температур для обоих направлений магнитного поля, но переход измеренный по сопротивлению становится значительно шире в геометрии $H||ab$, по сравнению с геометрией $H||c$. Такое поведение перехода в $H||ab$ конфигурации можно объяснить состоянием вихревой жидкости, по аналогии с купратами.

Чтобы пояснить суть двух методов определения H_{c2} , на **рисунке 4.6** приведены отдельно данные, полученные обоими методами для образца №2, из кривых магнетосопротивления в геометрии $H||c$ (**рисунок 4.5а**). Одновременно с экспериментальными данными на рисунке показаны теоретические кривые Вертхамера, Хелфанда и Хохенберга (WHH), которые описывают поведение второго критического поля в обычных сверхпроводниках второго рода без учета спиновых парамагнитных и спин-орбитальных эффектов [37]. На вставках к обоим рисункам показано как именно определяется величина ρ_n - точка начала

сверхпроводящего перехода на кривой магнетосопротивления. В первом случае (метод 1 - вставка к **рисунку 4.6a**) величина ρ_n определяется как точка отклонения сопротивления от касательной к "нормальному" ходу магнетосопротивления, во втором случае (метод 2 - вставка к **рисунку 4.6b**) ρ_n определяется как точка пересечения касательной "нормального" хода и касательной к наклону собственно сверхпроводящего перехода. Четыре кривых отвечают четырем точкам на сверхпроводящем переходе: ρ_n , $0.9\rho_n$, $0.5\rho_n$, и ρ_n^{ons} , где ρ_n^{ons} - точка нулевого сопротивления в первом методе, и точка пересечения оси абсцисс и касательной к "нормальному" ходу магнетосопротивления по втором методе.

Чтобы сравнить температурные зависимости H_{c2}^* для разных образцов, на **рисунке 4.7** приведены зависимости приведенного поля $h_{c2} = H_{c2}^* / (-dH_{c2}^* / dT)_{T_c} T_c$ от приведенной температуры T/T_c для двух исследованных образцов - №2 и №6 – при ориентации поля $H \parallel c$. Кривые строились для значений H_{c2} в точках ρ_n (верхняя панель) и $0.9\rho_n$ (нижняя панель). Для сравнения приведены оба метода определения ρ_n . Видно, что все кривые неплохо ложатся на теоретическую зависимость WHN (пунктирная линия на графике), на всем исследованном участке температур, за исключением малого участка при температурах $T/T_c < 0.1$. При этих температурах (порядка 2К) на кривых $H_{c2}(T)$ наблюдается рост (**рисунок 4.6**). В работах [92] наблюдаемый рост кривой $H_{c2}(T)$ в $LaFeAsOF$ интерпретировался как признак многощелевой сверхпроводимости, которая может приводить к увеличению величины $H_{c2}(T=0)$ по сравнению с WHN экстраполяцией. Многощелевая сверхпроводимость была подтверждена в экспериментах со спектроскопией многократных Андреевских отражений в работах [93, 94], кроме этого, есть косвенные подтверждения двухщелевой модели в работах с измерениями первого критического поля [95].

Из линейной части $H_{c2}^*(T)$ вблизи T_c , определенной по критерию ρ_n (черные кривые на **рисунке 4.6**) мы получили наклоны $dH_{c2}^* / dT_c = -1.55 \text{ T/K}$ и -2.4 T/K для образцов №2 и №6, соответственно. Используя WHN экстраполяцию в низкие

температуры при помощи формулы $H_{c2}^*(0) = 0.693(-dH_{c2}^*/dT)T_c$, мы получили $H_{c2}^*||c \sim 34\text{T}$ (образец №2) и 37T (образец №6.)

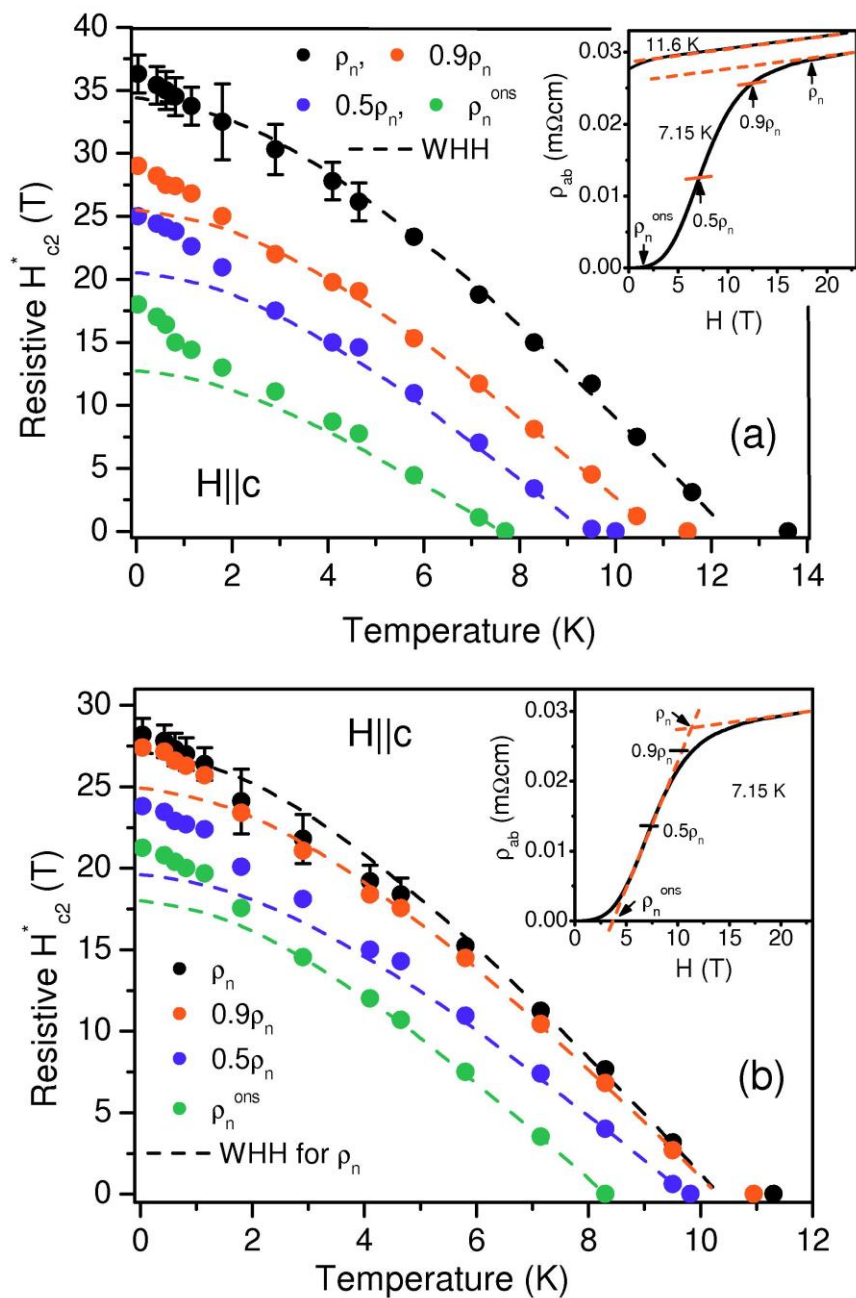


Рисунок 4.6. Зависимости $H_{c2}(T)$ для образца №2 в геометрии $H||c$. Значения H_{c2} определены на рисунках, как поле, при котором сопротивление образца достигает величин ρ_n , $0.9\rho_n$, $0.5\rho_n$, и ρ_n^{ons} . На вставках показано как именно определяется ρ_n . Метод 1 - вставка на панели (a); метод 2 - вставка на панели (b) (смотри текст).

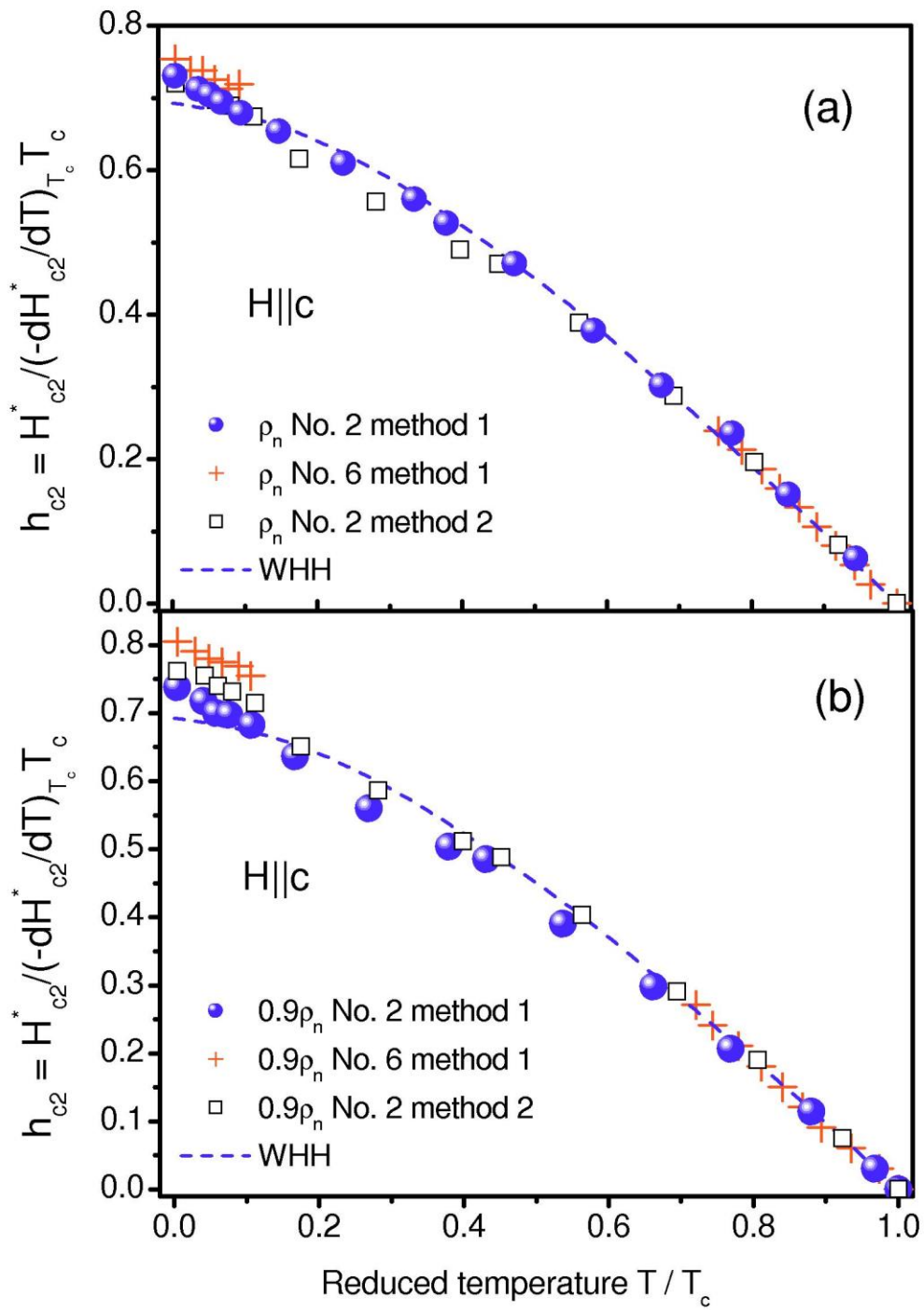


Рисунок 4.7. Зависимость приведенного магнитного поля, от приведенной температуры для двух образцов в геометрии $H||c$.

Определение зависимости второго критического поля $H_{c2}(T)$.
Ориентация магнитного поля $H \parallel ab$.

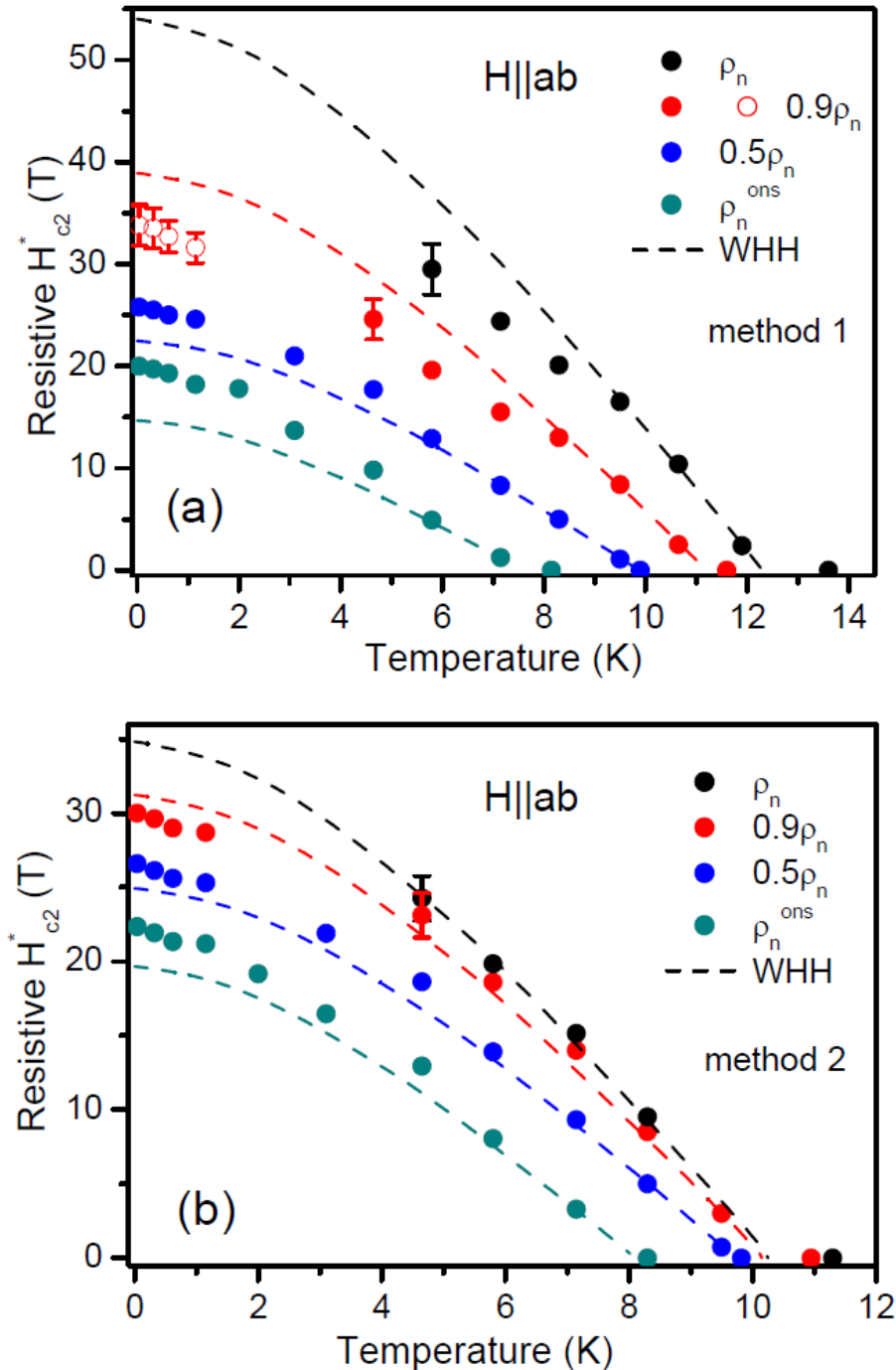


Рисунок 4.8. Зависимости $H_{c2}(T)$ для образца номер 2 в геометрии $H \parallel ab$. Пунктирная линия показывает ход теоретической зависимости WHH. Величины H_{c2} были определены двумя методами.

На **рисунке 4.8** показаны температурные зависимости H_{c2}^* для образца №2, определенные двумя методами (вставки на **рисунке 4.6**) из кривых магнитосопротивления на **рисунке 4.5(b)** в геометрии поля $H||ab$. Пунктирными линиями показаны теоретические кривые WHH. Как видно из **рисунка 4.8**, данные, полученные в геометрии $H||ab$ методом 1, сильно отклоняются от хода теоретической кривой WHH. Стоит отметить, что в этом случае уширение сверхпроводящего перехода и скругление верхней части кривой перехода делают почти невозможным определить значение второго критического поля точно. Поэтому отклонение хода кривой H_{c2} от теории WHH начинает зависеть от выбора метода и критерия определения H_{c2}^* . Тем не менее, есть сильные основания [96] считать, что значения H_{c2}^* , полученные из критериев ρ_n и $0.9\rho_n$ (черные и красные кривые на **рисунке 4.8**) определенные методом 1 (верхняя панель) наиболее точно отвечают истинным значениям верхнего критического поля. Аналогичные результаты были получены на образце №1, однако из-за слишком большого второго критического поля в геометрии $H||ab$, величины H_{c2}^* были определены лишь до температур $T/T_c > 0.2$. В конфигурации $H||ab$ WHH теория предсказывает значения $H_{c2}^*(0) = 54T_c$ с производной $(dH_{c2}^*/dT)T_c = -5.9T_c/K$ и $55.5T_c$ с производной $(dH_{c2}^*/dT)T_c = -6.1 T_c/K$ для образцов 2 и 1 соответственно. Данные, полученные в высоких полях в этой конфигурации существенно ниже, чем предсказывает теория WHH.

На **рисунке 4.9** (основная панель) отображены зависимость приведенного второго критического поля $h_{c2} = H_{c2}^*/(-dH_{c2}^*/dT)T_c * T_c$ как функцию приведенной температуры T/T_c для образцов номер 2 и 1 в ориентации магнитного поля $H||ab$ вместе с теоретической кривой WHH.

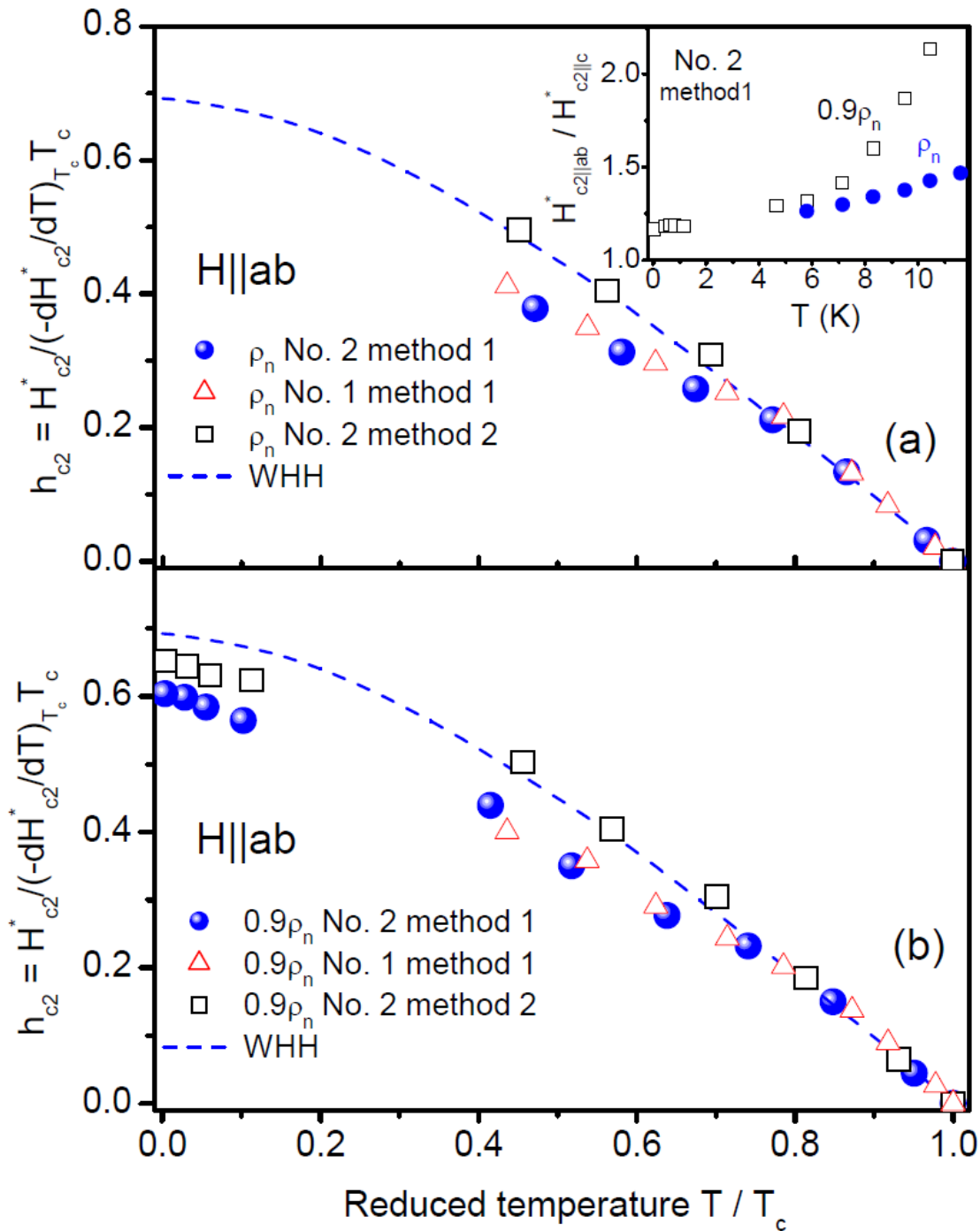


Рисунок 4.9. Зависимость приведенного магнитного поля, от приведенной температуры для двух образцов в геометрии $H||ab$.

Большое отклонение данных от теории WHH для H_{c2}^* ($H||ab$ геометрия) в случае метода 1, показанное на рисунках 9(а) и 10(б), можно объяснить спин-парамагнитным ограничением [96]. Используя значение сверхпроводящей щели

$\delta = 2.2$ мэВ, определенное из измерений теплоемкости [97], мы можем оценить парамагнитный предел Клогстона [98] $H_p(0) = \Delta/\mu B \cdot \sqrt{2} = 15T$. Это значение гораздо ниже чем экспериментальные значения H_{c2}^* для обеих геометрий. Похожее подавление парамагнитного эффекта также наблюдалось в обыкновенных слоистых сверхпроводниках $NbSe_2$ и TaS_2 . В работе [99] было предложено выражение, основанное на расчетах Гинзбурга-Ландау, для парамагнитного предела для случая, когда магнитное поле перпендикулярно слоям. Используя выражение (8) из [99] и взяв $T_c = 12K$ (образец №2, 90% перехода) можно оценить $H_p(0) = 76/g T$. Если использовать значение g -фактора свободных электронов $g = 2$, то получается, $H_p(0) = 38T$, значение, близкое к измеренному $H_{c2}^*(H||ab)$ по критерию $0.9\rho_n$ (таблица 4.1).

Полученные данные позволяют сделать оценки длин когерентности при нулевой температуре из анизотропных соотношений Гинзбурга-Ландау. Используя данные для четырех образцов (2,3,4 и 6) были получены значения $\zeta_{ab} = 32-34A$ в ab -плоскости и $\zeta_c = 28.5-30A$ в направлении c . Параметр анизотропии $\gamma = H_{c2}^*(H||ab)/H_{c2}^*(H||c) = \zeta_{ab}/\zeta_c$ равен 1.17 и 1.12 для образцов №2 и 4, соответственно. Как и во всех сверхпроводниках на основе железа, этот параметр крайне мал, по сравнению со значениями в высокотемпературных сверхпроводниках на основе купратов (смотри ссылку [100] и цитируемые статьи в этой работе).

Таблица 4.1.

№	тетр. фаза, %	T_c , K midpoint	$(dH_{c2 c}/dT) _{T_c}$, T/K	$(dH_{c2 ab}/dT) _{T_c}$, T/K	$H_{c2 c}(0)$, $0.9\rho_n$, T	$H_{c2 ab}(0)$, $0.9\rho_n$, T	$\zeta_{ab}(0)$, angstr.	$\zeta_c(0)$, angstr.
1	100	11		-6.1^{ρ_n} ; $-5.4^{0.9\rho_n}$		36		
2	85	9.9	-3.9^{ρ_n} ; $-3.65^{0.9\rho_n}$	-5.9^{ρ_n} ; $-5^{0.9\rho_n}$	29	34	33	28.5
3	92	10.2			30		32.5	
4	87	9.5			28	31	34	30
6	94	10.4	-4.5^{ρ_n} ; $-3.5^{0.9\rho_n}$		31		32	

Существенным является тот факт, что параметр анизотропии γ в наших монокристаллах FeSe уменьшается с уменьшением температуры, и кристаллы становятся практически изотропными при температуре, стремящейся к нулю. Это отображено на вставке к **рисунку 4.9**, где показаны данные для γ для образца №2. Такое поведение параметра анизотропии очень похоже на полученное из измерений сопротивления в системе FeSeTe в работах [101 и 102].

Выводы.

Таким образом, были исследованы транспортные и магнитотранспортные свойства монокристаллов FeSe с ориентацией (001). Были исследованы сверхпроводящие переходы по сопротивлению в монокристаллах FeSe при температурах до 40мК и в магнитных полях до 30Т, приложенных параллельно и перпендикулярно плоскости ab. В геометрии H||c температурная зависимость второго критического поля, вплоть до температур $T/T_c < 0.006$ находится в хорошем согласии с теоретической кривой WHH. В геометрии H||ab данные сильно отклоняются от кривой в соответствии с парамагнитным ограничением сверхпроводимости. Параметр анизотропии γ в наших кристаллах FeSe уменьшается с понижением температуры, и FeSe становится практически изотропным при температуре, стремящейся к нулю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы:

1. Обнаружена сверхпроводимость соединения $\text{EuFeAsO}_x\text{F}_{1-x}$ ($x=1.5$) при $T_c=11\text{K}$. Измерены температурные зависимости сверхпроводящих переходов по сопротивлению и восприимчивости при различных фиксированных величинах магнитного поля, определена зависимость верхнего критического поля $H_{c2}(T)$.
2. Апробированы методы получения сверхпроводящих образцов высокого качества с составом $\text{GdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ и GdFeAsO_{1-x} . Исследованы магнитные и транспортные свойства этих соединений. Оценка величины второго критического поля в нуле температуры по теории WHH дает 200Т. Полученная оценка H_{c2} указывает на перспективность данных соединений для практических применений в технике сильных магнитных полей.
3. Впервые проведены исследования свойств монокристаллов сверхпроводящего оксикарбоната $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}_8$. Измерены петли гистерезиса намагниченности в магнитном поле. Из измерений восприимчивости при охлаждении в магнитном поле и в отсутствии поля сделан вывод о том, что сверхпроводящая фаза в образцах присутствует, но заполняет небольшую часть объема, вероятно, в виде прослоек.
4. Проведены детальные исследования сопротивления и магнитосопротивления при сверхпроводящем переходе в монокристаллов FeSe , у которых плоскость кристалла совпадает с кристаллографической аб-плоскостью (001). Обнаружено, что: (1) в перпендикулярном магнитном поле экспериментальные данные количественно описывается теорией WHH во всем исследованном диапазоне температур; (2) в параллельном магнитном поле наблюдается отклонение эксперимента от теории WHH из-за достижения парамагнитного предела.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A. Magnetic and Superconducting Properties of FeAs-based High-Tc Superconductors with Gd, E.P. Khlybov, O.E. Omelyanovsky, A. Zaleski, A.V. Sadakov, D.R. Gizatulin, L.F. Kulikova, I.E. Kostyleva, V.M. Pudalov, *Письма в ЖЭТФ* **90**, iss. 5, p. 429, (2009)
- B. Superconducting and magnetic properties of a new EuAsFeO_{0.85}F_{0.15} superconductor, V.M. Dmitriev, I.E. Kostyleva, E.P. Khlybov, A.J. Zaleski, A.V. Terekhov, L.F. Rybaltchenko, E.V. Khristenko, L.A. Ishchenko, O.E. Omel'yanovskiy, A.V. Sadakov, *Физика низких температур* **35**, No. 7, p. 659–662, (2009)
- C. Growth and Properties of Layered Oxycarbonate Bi₂Sr₄Cu₂CO₃O₈ Single Crystals, J. I. Gorina, G. A. Kaljuzhnaya, M. V. Golubkov, V. V. Rodin, N. N. Sentjurina, V. A. Stepanov, S. G. Chernook, O. E. Omel'yanovskii, A. V. Sadakov, *Crystallography Reports* **55**, No. 3, p. 525–530, (2010)
- D. Synthesis, crystal structure, and properties of novel perovskite oxychalcogenides, Ca₂CuFeO₃Ch (Ch = S, Se), D.O. Charkin, A.V. Sadakov, O.E. Omel'yanovskii, S.M. Kazakov, *Materials Research Bulletin* **45**, p. 2012–2016, (2010)
- E. Temperature dependence of the upper critical field of FeSe single crystals, S. I. Vedeneev, B. A. Piot, D. K. Maude, and A. V. Sadakov, *Phys. Rev. B* **87**, 134512, (2013).
- F. В.Л. Гинзбург и развитие в ФИАНе экспериментальных работ по высокотемпературной сверхпроводимости: “железные сверхпроводники”, Пудалов В.М., Омеляновский О.Е., Хлыбов Е.П., Садаков А.В., Ельцев Ю.Ф., Мицен К.В., Иваненко О.М., Перваков К.С., Гизатулин Д.Р., Усольцев А.С., Дормидонтов А.С., Гаврилкин С.Ю., Цветков А.Ю., Пономарев Я.Г., Кузьмичев С.А., Михеев М.Г., Чесноков С.Н., Шаныгина

Т.Е., Казаков С.М., *Успехи Физических Наук* **181**, pp. 672–677, (2011).

(Исследования магнитных, транспортных и термодинамических свойств поликристаллов класса 1111 и монокристаллов класса 11)

- G. Transport, Magnetic, and Tunneling Characteristics of FeSe Crystals, J. I. Gorina, G. A. Kaljuzhnaia, M. V. Golubkov, V. V. Rodin, A.V. Sadakov, N. N. Sentjurina, V. A. Stepanov, S. G. Chernook, T. A. Romanova, S. I. Vedeneev, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **26**, Issue 9, pp 2875-2876, (2013).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**Литература из введения.**

1. Kamihara Y, et. Al., J. Am. Chem. Soc. 130 3296, (2008)
2. Z. A. Ren et al., Europhys. Lett. 82, 57 002 (2008)
3. Ren Z-A et al. Mater. Res. Innovat. 12 (3) 56 (2008)
4. Ren Z-A et al. Chinese Phys. Lett. 25 2215 (2008)
5. Yang J et al. Supercond. Sci. Technol. 21 082001 (2008)
6. Yang J et al., arXiv:0809.3582
7. Chen G F et al. Phys. Rev. Lett. 100 247002 (2008)
8. Yang J et al., arXiv:0809.3582
9. Dmitriev V. M., Sadakov A.V., et.al., LowTemp. Phys. 35, 517 (2009)
10. Mukuda H et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77 093704 (2008)
11. G.F. Chen, et. al., Phys. Rev. Lett., 100 (2008), p. 247002
12. Z.A. Ren, et.al. Europhys. Lett., 83 (2008), p. 17002
13. Sefat A S et al. Phys. Rev. B 78 104505 (2008)
14. C. Wang et. al., Phys. Rev. B 79, 054521 (2009)
15. C. Wang et al., EPL, 83 (2008) 67006
16. Rotter M, Tegel M, Johrendt D Phys. Rev. Lett. 101 107006 (2008)
17. J. Karpinski et.al., Physica C: Supercond., 469, is. 9–12, p. 370, (2009)
18. J. H. Tapp et al., Phys. Rev. B 78, 060505(R) (2008)
19. Dinah R. Parker, et. al., Chem. Commun., 2189 (2009)
20. G. F. Chen, et. al., Phys. Rev. Lett. 102, 227004 (2009)
21. F.-C. Hsu, et.al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 105, 14262 (2008).
22. Fang M.H. et al., arXiv:0807.4775

23. McQueen et al., Phys. Rev. B 79, 014522 (2009)
24. Pomjakushina E., et al. Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 024517
25. H. Rongwei, L. Hechang, et al. Phys. Rev. B, 83, 224502 (2011)
26. H.-H. Wen, L. Shiliang. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 2, 121, (2011)
27. T.M. McQueen, et al. Phys. Rev. B, 79 (2009) 014522
28. Y. Mizuguchi, F. Tomioka, et al. J. Phys. Soc. Japan, 78, (2009), 074712
29. S. Medvedev, T.M. McQueen, et al. Nat. Mater., 8, (2009), 630
30. Y. Mizuguchi, Y. Takano. arXiv: 1105.5185v1 (2011)
31. J. Guo, S. Jin, G. Wang et al. Phys. Rev. B, 82, 180520(R) (2010)
32. Hiraku Ogino et al Supercond. Sci. Technol. 22 085001 (2009)

Литература из первой главы.

33. Yu. A. Izyumov, E. Z. Kurmaev, Usp. Fiz. Nauk 178,1307 (2008) [Phys. Usp. 51, 1261 (2008)]
34. Karpinski J., N. D. Zhigadlo, S. Katrykh, Z. Bukowski, et al., Physica C, 469, 370 (2009)
35. Cheng P. et al., Sci. China G, 51 (2008) 719
36. Cheng P. et al., arXiv: 0804.0835v2
37. R. Werthammer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, Phys. Rev. 147, 295 (1966)
38. Peng Cheng, Lei Fang, Huan Yang, Xiyu Zhu, Gang Mu, Huiqian Luo, Zhaosheng Wang, Hai-Hu Wen, Science in China G 51(6), 719 (2008)
39. K. Miyazawa, K. Kihou, P. M. Shirage et al. J. Phys. Soc. Jp, 78, 03472 (2009)
40. S. Riggs, Phys. Rev. B 80, 214404 (2009)
41. Cimberle R et al., arXiv:0807.1688
42. C. Tarantini, Phys. Rev. B 78, 184501 (2008)

43. Ya. G. Ponomarev, S.A. Kuzmichev, M.G. Mikheev, S.N. Tchesnokov, O.E. Omel'yanovskii, A.V. Sadakov, Yu. F. Eltsev, A.S. Dormidontov, V.M. Pudalov, A.S. Usol'tsev, E.P. Khlybov, JETP Letters 93, iss 2, pp. 95-100, (2011)
44. T.E. Shanygina, Ya.G. Ponomarev, S.A. Kuzmichev, M.G. Mikheev, S.N. Tchesnokov, O.E. Omel'yanovsky, A.V. Sadakov, Yu.F. Eltsev, V.M. Pudalov, A.S. Usol'tsev, E.P. Khlybov, and L.F. Kulikova, Journal of Physics: Conference Series 391, 012138, (2012)

Литература из второй главы.

45. S.J. Clarke, P. Adamson, S.J.C. Herkelrath, O.J. Rutt, D.R. Parker, M.J. Pitcher, C.F. Smura, Inorg. Chem. 47 (2008) 8473.
46. X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, H.-H. Wen, Phys. Rev. B 79 (2009) 220512(R).
47. X. Zhu, F. Han, G. Mu, B. Zeng, P. Cheng, B. Shen, H.H. Wen, Phys. Rev. B 79 (2009) 024516.
48. V. Johnson, W. Jeitschko, J. Solid State Chem. 11 (1974) 161.
49. D.O. Charkin, X.N. Zolotova, Cryst. Rev. 13 (2007) 201.
50. E. Parthe', S. Hu, J. Solid State Chem. 174 (2003) 165.
51. C.S. Knee, M.A.L. Field, M.T. Weller, Solid State Sci. 6 (2004) 443.
52. Z. Hiroi, N. Kobayashi, M. Takano, Physica C 266 (1996) 191.
53. T. Sowa, M. Hiratani, K. Miyauchi, J. Solid State Chem. 84 (1990) 178.
54. Y. Shimizu, H. Ogino, N. Kawaguchi, K. Kishio, J. Shimoyama, arXiv:1006.3769
55. H. Ogino, S. Sato, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei, Y. Ikuhara, Appl. Phys. Lett 97 (2010) 072506.

56. H. Ogino, Y. Shimizu, K. Ushiyama, N. Kawaguchi, K. Kishio, J. Shimoyama, *Appl. Phys. Expr* 3 (2010) 063103.
57. W.J. Zhu, P.H. Hor, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3576.
58. W.J. Zhu, P.H. Hor, *J. Solid State Chem.* 134 (1997) 128.
59. TOPAS, Version 3; Bruker AXS: Karlsruhe, Germany, 2005.
60. J.M. Delgado, G. Diaz de Delgado, M. Quintero, J.C. Woolley, *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 367.
61. W.J. Zhu, P.H. Hor, *J. Solid State Chem.* 153 (2000) 26.
62. P. Quebe, L.J. Terbüchste, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* 302 (2000) 70.
63. L. Cario, A. Lafond, T. Morvan, H. Kabbour, G. Andre', P. Palvadeau, *Solid State Sci.* 7 (2005) 936.
64. K. Otschi, H. Ogino, J.-I. Shimoyama, K. Kishio, *J. Low Temp. Phys.* 117 (1999) 729.
65. Y.L. Xie, R.H. Liu, T. Wu, G. Wu, Y.A. Song, D. Tan, X.F. Wang, H. Chen, J.J. Ying, Y.J. Yan, Q.J. Li, X.H. Chen, *EPL* 86 (2009) 57007.
66. M. Tegel, F. Hummel, S. Lackner, I. Schellenberg, R. Poettgen, D. Johrendt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 2242.
67. H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio, J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* 22 (2009) 075008.
68. H. Ogino, Y. Katsura, S. Horii, K. Kishio, J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* 22 (2009) 085001.

Литература из третьей главы.

69. Pelloquin D., Caldes M., Maignan A. et al., *Phys. C.* 1993. V. 208. P. 121.

70. Pelloquin D., Maignan A., Caldes M. et al., Phys. C. 1993. V. 212. P. 199.
71. Raveau B., Michel C., Mercey B. et al., J. Alloys and Compounds. 1995. V. 229. P. 134.
72. Raveau B., Hervieu M., Michel C., Phys. C. 1997. V. 282-287. P. 41.
73. Фомичев Д.В., Харламов А.Л., Антипов Е.В., Ковба Л.М., Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. С. 1280.
74. Raveau B., Hervieu M., Michel C., Phys. C. 1996. V. 263. P. 151.
75. Hervieu M., Caldes M.T., Cabrera S. et al., J. Solid State Chemistry. 1995. V. 119. P. 169.
76. Iwasaki M., Enomoto H., Ozaki H. and Lerner M.M., Journal of Physics: Conference Series. 2009. V. 150. P. 052081.
77. Hervieu M., Tendloo G.V., Michel C. et al., Microsc. Microanal. Microstruct. 1995. V. 7. P. 107.
78. Nakata H., Akimitsu J., Katano S. et al., Phys. C. 1995. V. 255. P. 157.
79. Gorina J.I., Kaljuzhnaia G.A., Sentjurina N.N., Stepanov V.A., Solid State Comm. 2003. V. 126. P. 557.
80. Горина Ю.И., Калюжная Г.А., Максимовский С.Н. “Способ получения слоев полупроводниковых бинарных и тройных соединений $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ ”. Авторское свидетельство № 508267 с приоритетом от 19 февраля 1973 г.
81. Chakoumakos B.C., Ebey P.S., Sales B.C., Sonder E., J. Mater. Res. 1989. Vol. 4. P. 767.

Литература из четвертой главы.

82. J. I. Gorina, G. A. Kaljuzhnaia, M. V. Golubkov, V. V. Rodin, N. N. Sentjurina, and S. G. Chernook, Crystallography Reports 57, 585 (2012)

83. T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens, J. Tao, Y. Zhu, V. Ksenofontov, F. Casper, C. Felser, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* 103, 057002 (2009).
84. J. Wen, G. Xu, G. Gu, J. M. Tranquada, and R. J. Birgeneau, *Rep. Prog. Phys.* 74, 124503 (2011)
85. M. de Souza, A.-A. Haghhighirad, U. Tutsch, W. Assmus, and M. Lang, *Eur. Phys. J.* 77, 101 (2010)
86. E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, M. Bendele, and R. Khasanov, *Phys. Rev. B* 80, 024517 (2009)
87. S. I. Vedenev, et. al., *Phys. Rev. B* 75, 064512 (2007)
88. H. C. Montgomery, *Journal of Applied Physics* 42, 2971 (1971); doi: 10.1063/1.1660656
89. Yu. Eltsev, et. Al., *Phys. Rev. B* 66, 180504R, (2002)
90. H. C. Lei, R. W. Hu, E. S. Choi, J. B. Warren, and C. Petrovic, *Phys. Rev. B* 81, 094518 (2010)
91. D. J. C. Walker, O. Laborde, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. Carrington, J. W. Loram, and J. R. Cooper, *Phys. Rev. B* 51, 9375 (1995)
92. F. Hunte, J. Jaroszynski, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, R. Jin, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. K. Christen, and D. Mandrus, *Nature (London)* 453, 903 (2008).
93. Y.G. Ponomarev · S.A. Kuzmichev · T.E. Kuzmicheva · M.G. Mikheev · M.V. Sudakova · S.N. Tchesnokov · O.S. Volkova · A.N. Vasiliev · V.M. Pudalov · A.V. Sadakov · A.S. Usol'tsev · T. Wolf · E.P. Khlybov · L.F. Kulikova, *J Supercond Nov Magn* (2013) 26:2867–2871

94. Dmitriy Chareev, Evgeniy Osadchii, Tatiana Kuzmicheva, Jiunn-Yuan Lin, Svetoslav Kuzmichev, Olga Volkovad and Alexander Vasiliev, *CrystEngComm*, 2013,15, 1989-1993
95. M. Abdel-Hafiez, A. N. Vasiliev et.al, *Phys. Rev. B* 88, 174512 (2013)
96. S. I. Vedeneev, A. G. M. Jansen, E. Haanappel, and P. Wyder, *Phys. Rev. B* 60, 12467 (1999).
97. J. Y. Lin, Y. S. Hsieh, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, Y. Parsons, and H. D. Yang, *Phys. Rev. B* 84, 220507(2011)
98. A. Clogston, *Phys. Rev. Lett.* 3, 266 (1962)
99. S. I. Vedeneev, C. Proust, V. P. Mineev, N. Nardone, and G. L. J. A. Rikken, *Phys. Rev. B* 73, 014528 (2006).
100. M. Bendele, S. Weyeneth, R. Puzniak, A. Maisuradze, E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, H. Luetkens, S. Katrych, A. Wisniewski, R. Khasanov, and H. Keller, *Phys. Rev. B* 60, 224520 (2009)
101. H. C. Lei, R. W. Hu, E. S. Choi, J. B. Warren, and C. Petrovic, *Phys. Rev. B* 81, 094518 (2010)
102. M. H. Fang, J. H. Yang, F. F. Balakirev, Y. Kohama, J. Singleton, B. Qian, Z. Q. Mao, H. D. Wang, and H. Q. Yuan, *Phys. Rev. B* 81, 020509 (2010)