

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

На правах рукописи

Власенко Владимир Александрович

Физические аспекты практического применения железосодержащих
сверхпроводников системы 11 ($\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$)

Специальность 1.3.8- Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА-2022

Работа выполнена в Физическом институте им. П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Садаков Андрей Владимирович

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН

Пудалов Владимир Моисеевич

Официальные оппоненты:

Горшунов Борис Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Красноперов Евгений Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, начальник лаборатории «Физики низких температур и сверхсильных магнитных полей» Курчатовского комплекса НБИКС-технологий НИЦ «Курчатовский институт»

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Защита состоится «19» декабря 2022 года в 10:00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.262.01 на базе ФИАН по адресу: 119991 ГСП-1 г. Москва, Ленинский проспект, д.53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН, а также на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан “ ____ ” _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.262.01

доктор физико-математических наук

А. С. Золотько

I. Общая характеристика работы

Актуальность темы

Одним из наиболее простых, но в тоже время интересных соединений класса железосодержащих сверхпроводников, являются соединения т.н. системы “11”, в частности $FeSe$. Данный материал, в зависимости от легирования, проявляет интригующие физические свойства, неординарные для высокотемпературных сверхпроводников, которые в данный момент являются предметом многочисленных исследований. При температуре около 90 К фаза β - $FeSe$ испытывает фазовый переход из тетрагональной в орторомбическую структуру. Ниже 90 К фаза β - $FeSe$ обладает нематическим упорядочением [1] и далее становится сверхпроводящей при температуре 8-9 К [2]. Приложение внешнего гидростатического давления порядка 8.9 ГПа приводит к увеличению критической температуры сверхпроводящего перехода до 36,7 К [3]. Методика управления плотностью состояний с помощью жидких электролитических затворов, путем приложения электрического поля к тонкой пленке $FeSe$ толщиной до 100 нм [4], позволяет повысить величину критической температуры сверхпроводящего перехода до 40-50 К. Монослой $FeSe$ на подложке титаната стронция проявляет сверхпроводящие свойства при температурах до 90-100 К [5].

Комбинация родительских фаз $FeTe$, FeS , $FeSe$ с кристаллической решеткой типа PbO позволяет получить сверхпроводники целого семейства “11” ($FeTe_{1-x}Se_x$, $FeTe_{1-x}S_x$, $FeSe_{1-x}S_x$, $FeSe$, FeS) с максимальной критической температурой до 15 К при легировании $FeSe$ теллуrom [6].

Одним из важнейших фундаментальных вопросов современной физики сверхпроводимости является вопрос о природе сверхпроводящего спаривания, а

также о симметрии и структуре сверхпроводящего параметра порядка. Существуют различные экспериментальные методики исследования симметрии параметра порядка в сверхпроводниках [7]. В соединении FeSe сверхпроводящий конденсат имеет многозонный характер, однако с симметрией параметра порядка не все так однозначно - нет единого мнения о симметрии параметра порядка в соединениях системы 11 и ее возможном изменении при легировании; это обстоятельство определяет актуальность исследований симметрии параметра порядка на монокристаллах семейства 11 ($FeSe_{1-x}S_x$) с различной степенью легирования.

Для практических применений важнейшей характеристикой является пиннинг вихрей Абрикосов, зависящий от материала. Важной проблемой поэтому является выяснение природы сильного пиннинга в железосодержащих ВТСП, обеспечивающего в этих сверхпроводниках большие значения критического тока. Возникает вопрос, связано ли это их свойство со сложной многозонной электронной структурой пниктидов и влиянием магнитного момента Fe , или носит несобственный характер и зависит от условий роста и качества кристаллов. В соединениях железосодержащих сверхпроводников семейства 11, к которым относится $FeSe_{1-x}S_x$, наблюдается второй пик намагничивания, природа которого также до конца не изучена; в частности, отсутствуют систематические исследования поведения магнитной вихревой структуры в соединении системы 11 в зависимости от степени легирования. Таким образом, понимание механизма и свойств пиннинга вихревой решетки в слоистых железосодержащих сверхпроводниках, является задачей, актуальной для физики и практических применений железосодержащих ВТСП.

Цель и задачи

Целью данной диссертационной работы является экспериментальное

исследование структуры параметра порядка в соединении $FeSe_{1-x}S_x$: получение термодинамическими методами экспериментальных данных, несущих информацию о симметрии модуля параметра порядка, и о количестве щелей в сверхпроводящем спектре, и сравнение измеренных данных с результатами, вытекающими из теоретически предсказанных механизмов сверхпроводящего спаривания.

Дополнительными целями являются (i) исследование особенностей вихревой структуры, пиннинга магнитных вихрей и фазовой диаграммы железосодержащих сверхпроводников системы 11 ($FeSe_{1-x}S_x$) с различной степенью легирования серой, знание которых позволит определить факторы, влияющие на токонесущие свойства сверхпроводящего материала, и (ii) изготовление модельных образцов сверхпроводящего провода и исследование влияние термообработки на токонесущие свойства сверхпроводящей жилы.

Для достижения данных целей в рамках диссертации решались следующие задачи:

1. Проведение измерений температурных зависимостей теплоемкости, верхнего критического поля и Лондоновской глубины проникновения в слоистых железосодержащих сверхпроводниках системы “11” ($FeSe_{1-x}S_x$) в зависимости от степени легирования (до $x < 0.11$) для определения типа симметрии сверхпроводящего параметра порядка изучаемой системы.

2. Исследование особенности гистерезисных петель намагничивания монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ в широком диапазоне температур и установление причины возникновения второго пика намагничивания в слабых магнитных полях. Изучение гистерезисных петель намагничивания позволяет определить тип пиннинга и определить особенности структуры решетки вихрей Абрикосова.

3. Определение области существования фазы вихревой «жидкости» на фазовой диаграмме $H-T$ в соединениях $FeSe_{1-x}S_x$ путем анализа их вольтамперных

характеристик (ВАХ) и результатов измерений $R(T, H)$. Разработка метода численной обработки ВАХ для определения статической и динамической констант, описывающих фазовый переход согласно модели вихревого стекла. Построение фазовых диаграмм соединений системы $FeSe_{1-x}S_x$ в широком диапазоне температур и магнитных полей.

4. Синтез поликристаллического материала $FeSe$ и получение модельных образцов сверхпроводящего провода методом горячей газовой экструзии, а также изготовление образцов длинномерного провода методом, адаптированным для промышленной технологии. Исследование влияния термообработки и факторов, негативно влияющих на токонесущие свойства модельного провода.

Научная новизна

1. На основании аппроксимации экспериментально полученных температурных зависимостей Лондоновской глубины проникновения, верхнего критического поля и теплоемкости в соединениях системы $FeSe_{1-x}S_x$, сделан вывод о том, что параметр порядка не может быть описан однозонными моделями « s » и « d » типа симметрии в приближении слабой связи. Впервые показано, что двузонная модель s -типа хорошо описывает экспериментальные данные в соединении $FeSe_{1-x}S_x$, что подтверждает многозонную сверхпроводимость, сделан вывод, что « s » симметрия параметра порядка практически не зависит от степени легирования серой (до $x < 0.11$).

2. Впервые для сверхпроводящих соединений $FeSe_{1-x}S_x$ показано, что возникновение второго пика на гистерезисных петлях намагничивания связано с перестройкой магнитной вихревой структуры.

3. Впервые для сверхпроводника $FeSe_{1-x}S_x$ проведены детальные исследования зависимости верхнего критического поля от температуры и степени легирования серой. Детально исследован фазовый переход типа «вихревая жидкость-твердое

вихревое состояние» в соединении $FeSe_{1-x}S_x$ в широком интервале температур и магнитных полей. Обнаружено, что фазовый переход из вихревого жидкого состояния в закрепленное имеет квазидвумерную природу.

4. Впервые на основе промышленно-адаптированной технологии изготовления длинномерных проводов («порошок в трубке») и методом горячей газовой экструзии изготовлены модельные образцы сверхпроводящего провода из синтезированного железосодержащего сверхпроводника $FeSe$, проведены систематические исследования влияния низкотемпературной термообработки в аргоновой атмосфере на его критические параметры. Установлена связь между временем термообработки и деградацией контакта между сверхпроводящей жилой и оболочкой провода. Выявлены факторы, негативно влияющие на сверхпроводящие свойства модельного провода $FeSe$.

Научная и практическая значимость

Научная значимость работы заключается в установлении не зависящей от степени легирования серой (до $x < 0.11$) «s» типа симметрии параметра порядка в сверхпроводящих соединениях системы 11— $FeSe_{1-x}S_x$. Этот вывод сделан по результатам измерений Лондоновской глубины проникновения, теплоемкости, верхнего критического поля в широком диапазоне температур (до 0.3 К) и магнитных полей (до 19 Тл).

Практическая значимость работы заключается в том, что результаты и выводы диссертационной работы могут быть использованы при разработке промышленной технологии изготовления проводников для магнитов с высокими значениями магнитного поля и иных сверхпроводниковых устройств, работающих в сильном постоянном магнитном поле. В работе показано негативное влияние остаточного инертного газа в объеме поликристаллического материала на однородность и плотность жилы сверхпроводящего провода, а

также, что отсутствие буферных инертных слоев в композитном проводе приводит к деградации провода после термообработки.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальные данные по температурной зависимости Лондоновской глубины проникновения, теплоемкости и верхнего критического поля в соединении $FeSe_{1-x}S_x$ в широком (до $x < 0.11$) диапазоне легирования серой согласуются с моделями на основе многозонной «s»-волновой симметрии параметра порядка, причем в исследуемом интервале не наблюдается заметного изменения «s» симметрии параметра порядка.

2. Возникновение второго пика намагничивания в соединениях системы 11 ($FeSe_{1-x}S_x$), при температуре меньше 3 К связано с перестройкой магнитной вихревой решетки. Перестройка вихревой решетки во всех исследованных случаях происходит при росте внешнего магнитного поля от 1 до 3 Тл, и практически не зависит от степени легирования серой.

3. Результаты магнитотранспортных измерений $R(T, H)$ и $I(V)$, свидетельствуют о том, что фазовый переход «вихревая жидкость-вихревое стекло» в образцах монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ имеет квазидвумерный характер.

4. Характеристики образцов провода, изготовленных на основе $FeSe$ методом горячей газовой экструзии и технологическая возможность изготовления длинномерных проводов по технологии ПВТ (применяемой для Nb_3Sn), подтверждают перспективность использования железосодержащих сверхпроводников в качестве материала для практического применения. Сверхпроводник $FeSe$ при размоле до частиц размерами $< 1-2$ мкм или облучении низкоэнергетическими протонами претерпевает фазовый переход в гексагональную не сверхпроводящую фазу. При низкотемпературной (350°C) термообработке значительно (до 60 %) увеличивается плотность критического

тока в изготовленном проводе. При этом контакт между стальной оболочкой и сердцевинной сверхпроводящего провода необратимо деградирует при хранении в течении года на воздухе.

Степень достоверности результатов

Достоверность обеспечена хорошей воспроизводимостью результатов, полученных с использованием общепринятых методик и высокоточного измерительного оборудования, а также согласием полученных результатов с работами других авторов (в тех случаях, когда такие данные доступны). Достоверность выводов диссертации подтверждается обширным количеством научных публикаций автора в рецензируемых научных изданиях, а также докладах на конференциях по тематике исследования.

Сведения об апробации результатов работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах в Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН. Материалы диссертационной работы были представлены на конференциях:

1. EUCAS (European Conference on Applied Superconductivity 11th) Генуя, Италия, 15-19 сентября, 2013г;
2. V международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» ФПС' 15., Малаховка, Московская область, 05-09 октября, 2015г.;
3. V международная молодёжная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», г. Москва, 18-23 апреля, 2016г;
4. XXIII международная конференция "Ломоносов 2016", г. Москва, 11-15 апреля, 2016г.;
5. XXVI Курчатова междисциплинарная молодежная научная школа, г. Москва

8-11 ноября, 2016г.;

6. VI международная молодёжная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», г. Москва, 16-21 апреля, 2017г.;

7. Международная конференция PASREG 2017, Токио, Япония, 11-12 декабря, 2017г.

По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, а также 6 тезисов докладов в сборниках трудов конференций, ссылки на которые приведены на стр. 24-26.

Личный вклад автора

Данная диссертационная работа является результатом исследований автора свойств железосодержащих сверхпроводников системы 11. Автор сформулировал цели и задачи исследований; лично или при его непосредственном участии были проведены транспортные измерения $R(T, H)$ в магнитных полях до 19 Тл, измерения вольт-амперных характеристик, магнитные измерения петель необратимости, восприимчивости, первого критического поля, проведена обработка, анализ экспериментальных данных различными теоретическими моделями и сделаны выводы (ссылки [A1 - A5]).

Поликристаллический материал селенида железа был синтезирован автором и его коллегой Перваковым К.С. Синтез монокристаллов $FeSe$ был проведен сотрудником Института экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, д.х.н. Чареевым Д.А. Рентгеноструктурные исследования поликристаллических образцов железосодержащих сверхпроводников системы 11 были проведены автором. Измерения первого критического поля на установке PPMS-9 были проведены автором совместно с С.Ю. Гаврилкиным. Образцы

провода методом горячей газовой экструзии были изготовлены автором совместно с Бербенцевым В.Д. (ИФВД), опытный длинномерный образец сверхпроводящего провода изготовлен из синтезированного автором материала на установках ВНИИНМ им. Бочвара Цаплевой А.С., Лукьяновым П.А. и Абдюхановым И. М.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Объем диссертации 107 страницы текста, список цитируемой литературы из 188 наименований.

II. Основное содержание работы.

Введение посвящено актуальности темы данной работы, формулировке цели и постановке задач, показана научная новизна и практическая значимость работы. Во введении сформулированы защищаемые положения диссертации, показан вклад автора и представлен список опубликованных работ.

Первая глава посвящена обзору явления сверхпроводимости и новейших исследований свойств железосодержащих сверхпроводников системы 11 [2]. Значительное внимание уделяется феномену фазового перехода из вихревого закрепленного состояние в жидкое, пиннингу на различных типах дефектов, и таким явлениям, как второй пик намагничивания и пик эффект. Проведен анализ современного состояния, и результатов, достигнутых в области практического применения железосодержащих сверхпроводников.

Вторая глава посвящена особенностям синтеза как высококачественных монокристаллических (см. рис. 1), так и поликристаллических образцов соединений системы 11. В данной главе описываются методы характеристики сверхпроводящих свойств изучаемых образцов, и представлены теоретические

модели, применяемых для описания и анализа симметрии параметра порядка, верхнего и первого критического поля, динамики вихрей Абрикосова и фазовых переходов вихревой структуры в сверхпроводниках II рода.

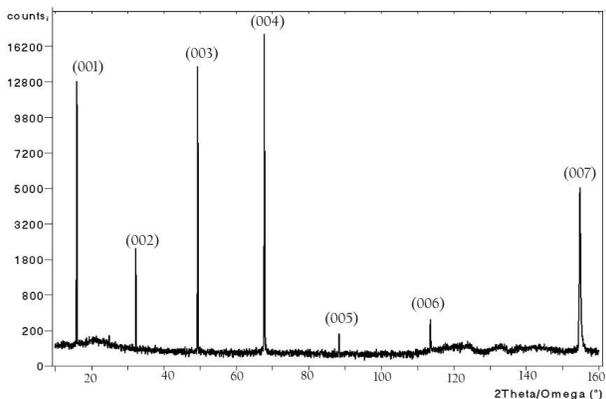


Рис.1. Дифрактограмма монокристаллического $FeSe$ выращенного в градиенте температур во флюсе $AlCl_3/KCl$.

Третья глава посвящена изучению поведения температурной зависимости Лондоновской глубины проникновения, теплоемкости и верхнего критического поля в соединении $FeSe_{1-x}S_x$ в широком (до $x < 0.11$) диапазоне легирования серой, и анализу полученных экспериментальных данных различными моделями для получения данных о природе симметрии параметра порядка. Значения верхнего критического поля для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ определялись из измерений магнитной восприимчивости, теплоемкости и измерений сопротивления в до 19 Тл, где $H//c$ (см. рис. 2(а-с)) [A1, A2].

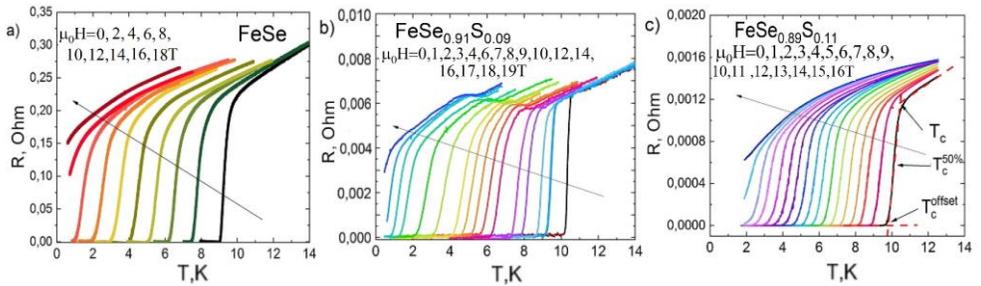


Рис.2. а-с) Измерения температурной зависимости сопротивления $R(T)$ в приложенном внешнем магнитном поле вдоль оси c до 19 Тл [A1, A2].

Оценка верхнего критического поля дает значения $\mu_0 H_{c2}(0) = 17,8(1)$; $19,5(1)$; $20,8(1)$ и $18,4(1)$ Тл для монокристаллов $FeSe$, $FeSe_{0.96}S_{0.04}$, $FeSe_{0.91}S_{0.09}$ и $FeSe_{0.89}S_{0.11}$ соответственно.

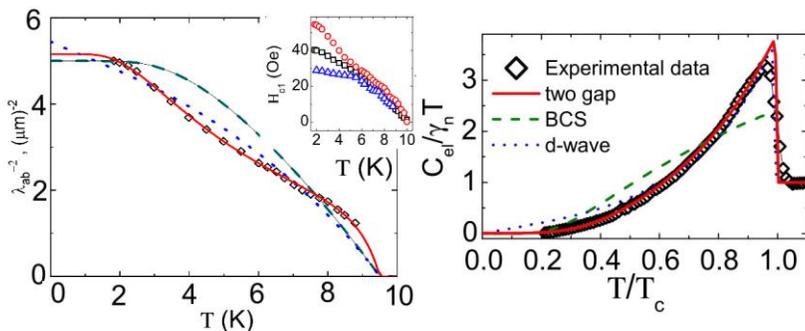


Рис.3. Пример: (слева) Температурная зависимости Лондоновской глубины проникновения и (справа) нормированная электронная теплоемкость как функция нормированной температуры монокристалла $FeSe$ аппроксимированная различными теоретическими моделями. Вставка: значения $H_{c1}(T)$ [A1].

Известно, что Лондоновская глубина проникновения λ является фундаментальным параметром, характеризующим сверхпроводящий конденсат и зонную структуру сверхпроводников. Из температурной зависимости $\lambda(T)$

возможно непосредственно определить функцию энергетической щели $\Delta(T)$.

Значение Лондоновской глубины проникновения определялось из измерений первого критического с учетом поправки на геометрию. На рис. 3 представлена температурная зависимость $\lambda^{-2}(T)$, которая аппроксимировалась теорией БКШ для однозонных сверхпроводников в пределе слабой связи (пунктир), d -волновым приближением [8] и двузонной феноменологической моделью [9] (сплошная кривая).

Аппроксимация данных вышеуказанными моделями свидетельствует в пользу предположения о том, что модель БКШ и d -волновое приближение не позволяют качественно описать кривую $\lambda^{-2}(T)$. Стоит отметить, что поведение кривой $\lambda^{-2}(T) \sim H_{cl}$ сверхпроводящих образцов [см. вставку на рис. 3] не приводит к насыщению при низких температурах, которое характерно для чистого однозонного s -волнового сверхпроводника.

Изучение поведения теплоемкости является еще одним термодинамическим способом исследования природы сверхпроводящего состояния. Из электронного вклада теплоемкости также можно оценить величину энергетической щели и симметрию параметра порядка исследуемого сверхпроводника. На рис. 3 представлен график нормированной электронной теплоемкости $(C_{el} / \gamma_n T)$ $FeSe_{1-x}S_x$ в нулевом поле как функция нормированной температуры T/T_c после вычитания решеточного вклада. Нормированной электронной теплоемкостью $FeSe_{1-x}S_x$ были аппроксимированы тремя различными моделями: s -волновой моделью БКШ в пределе однозонной слабой связи; d -волновой моделью и двузонной s -волновой моделью. На рис. 3 хорошо видно, что ниже критической температуры перехода для однозонной и d -волновой модели наблюдается систематическое расхождение экспериментальных данных и теоретической аппроксимации. Двузонная обобщенная α (альфа) модель [10], позволяет качественно объяснить специфическое поведение теплоемкости в $FeSe_{1-x}S_x$. Выводы сделанные на

основании аппроксимации теплоемкости хорошо согласуются с результатами, полученными из измерений Лондоновской глубины проникновения. Следовательно, наиболее вероятным сценарием, является многозонная сверхпроводимость с s -волновой симметрией параметра порядка.

Четвертая глава посвящена исследованию и определению возможных причины возникновения пик эффекта в больших магнитных полях и второго пика намагничивания (ВПН) в низких магнитных полях, исследованию фазового перехода из области вихревой жидкости в закрепленное (твердое) вихревое состояние в соединении $FeSe_{1-x}S_x$.

Известно, что величина и поведение плотности критического тока связаны с пиннингом вихрей Абрикосова. Были проведены подробные измерения петель магнитного гистерезиса $M(H)$ в зависимости от температуры. Из данных измерений $M(H, T)$ оценена плотность критического тока $J_c(H)$, согласно модели Бина для жестких сверхпроводников второго рода [11], в приближении тонкой пластинки (параллелепипеда). На рис 4. представлены значения $J_c(H)$ при различных температурах в двойном логарифмическом масштабе для монокристалла $FeSe_{0.96}S_{0.04}$.

Во всех изученных монокристаллах со степенью легирования ($x=0, 0.04, 0.09$) в полях до 100-150 Э наблюдается плато, то есть режим пиннинга уединенных вихрей. С увеличением магнитного поля до 1 Тл хорошо виден степенной закон поведения кривой $J_c(H)$, показатели степени «а», лежит в диапазоне $0,36 < a < 0,72$, для образцов со степенью легирования серой $x=0, 0,18 < a < 0,59$ для $x=0,04$ и $0,25 < a < 0,58$ для $x=0,09$. Полученные значения «а» при температурах, близким к T_c , хорошо соответствуют теоретическим предсказаниям $H^{-5/8}$, указывающих на сильный пиннинг вихрей Абрикосова. В полях порядка 1.5 Тл при температурах меньше 3 К наблюдается развитие второго пика намагничивания (ВПН) во всех исследуемых образцах. Сделан вывод, что

причиной возникновения второго пика намагничивания в системе $FeSe_{1-x}S_x$ является изменение в вихревой структуре, аналогично перестройке типа «порядок-беспорядок». В работе [12] на соединении $FeSe$ наблюдалась трансформация вихревой структуры из практически квадратной в гексагональную в интервале магнитных полей от 1.0-2,5 Тл. Учитывая, что на образцах $FeSe_{1-x}S_x$ в указанном интервале наблюдается особенность на кривой $J_c(H)$ как показано на рисунке 4.2. (a-d), сделан вывод, что ВПН неразрывно связан с перестройкой вихревой структуры.

В четвертой главе также исследуется фазовый переход из жидкого вихревого состояния в твердое. Известно, что в сверхпроводниках II рода при приближении к критической температуре (T_g) происходит фазовый переход из твёрдого в жидкое вихревое состояние, когда вихри уже не могут удержаться на дефектах и плотность критического тока стремиться к 0. Для определения линии фазового перехода из жидкого вихревого состояния в

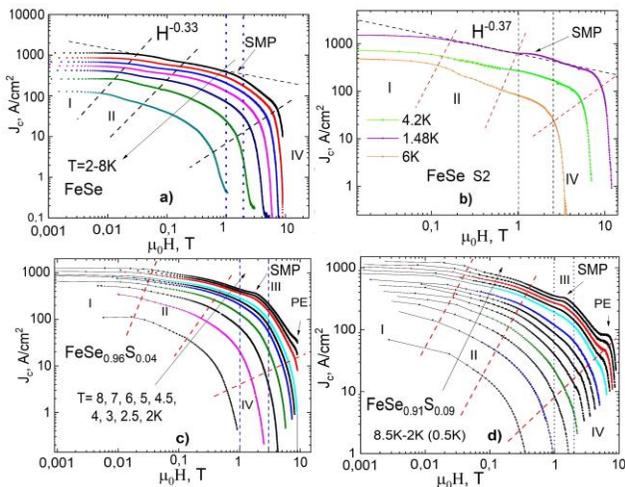


Рис. 4. a-d) Графики зависимости $J_c(H, T)$, для монокристаллов системы $FeSe_{1-x}S_x$. Вертикальные линии показывают область, в которых происходит перестройка вихревой структуры в соединении $FeSe_{1-x}S_x$ [A2].

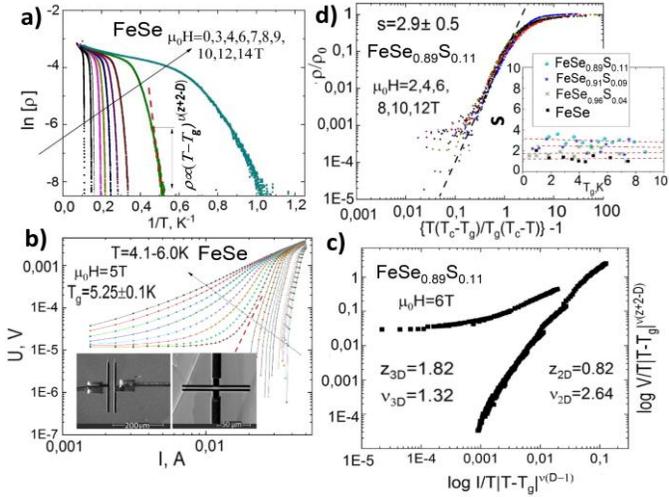


Рис. 5. (a) График зависимости удельного сопротивления в координатах Аррениуса. (b) Скейлинг в координатах ρ/ρ_n от $\{(T(T_c - T_g)/(T_g(T_c - T)))\} - 1$ в различных полях. (c) $I-V$ в двойном логарифмическом масштабе в интервале температур 4,1-6,0 К d) Закон подобия кривых $I-V$ с определенными параметрами ν и z для 3D и 2Dслучаев. Вставка: значения показателя s в различных магнитных полях. [A2].

твердое из экспериментальных данных использовалась модель, называемая моделью «вихревого стекла» (BC) [13]. Определить зависимость $T_g(H)$ в сверхпроводниках II рода возможно из данных $R(T)$ или $I(V)$ в зависимости от температуры и поля. Согласно модели BC из данных $R(T, H)$ определены температура фазового перехода вихревое жидкое-твердое состояние и значения критической экспоненты s для $FeSe$ составило $1,5 \pm 0,5$; $1,7 \pm 0,7$ для $FeSe_{0.96}S_{0.04}$, $2,5 \pm 1$ для $FeSe_{0.91}S_{0.09}$ и $3,2 \pm 1,1$ для $FeSe_{0.89}S_{0.11}$ соответственно (см. рис. 5a).

Фазовый переход из вихревого жидкого состояния в твердое также можно обнаружить при исследовании поведения сопротивления в области рядом с T_g . Согласно [13] данные измерений $\rho(T, H)$ должны следовать закону подобия (см. рис. 5b). В случае выполнения закона подобия наклон линейной части дает

значение критического показателя степени s . Наклон линейной части дает нам значения $s = 1,4 \pm 0,3; 1,65 \pm 0,4; 2,1 \pm 0,4; 2,9 \pm 0,5$ для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ ($x=0; 0,04; 0,09; 0,11$), что хорошо согласуется со значениями полученными предыдущим способом.

Для подтверждения существования фазового перехода из жидкого вихревого состояния в твердое были проведены измерения $I(V)$ в различных полях и температурах на микроэлементах монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ ($x=0; 0,11$). Кривые $I(V)$ перестроенные в координатах $\log(I)-\log(V)$ показывают характерное

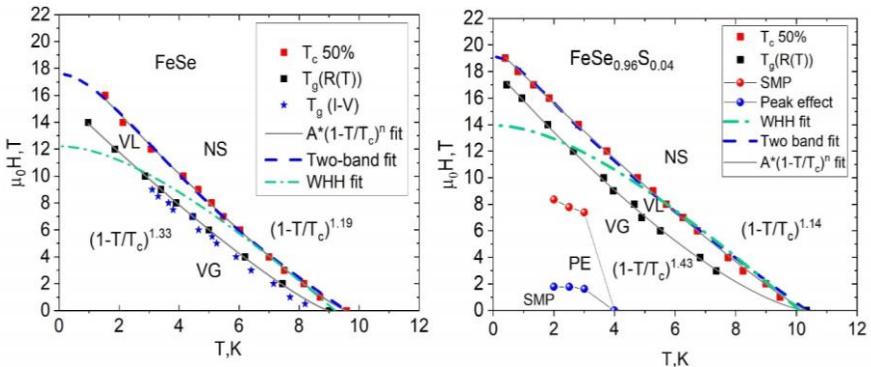


Рис.6. Фазовая диаграмма $H(T)$ для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ в магнитном поле H/c . VG – область существования фазы вихревого стекла, NS – нормальное состояние, VL – вихревая жидкость, SMP – второй пик намагничивания, PE-пик эффект [A2].

изменение наклона кривой до и после некоторой температуры. Эта температура T_g , является температурой фазового перехода из закрепленного вихревого состояния в жидкое как показано на рис. 5с. Согласно модельному приближению ВС кривые ВАХ должны обладать законом подобия в координатах $(V/I)(1-T/T_g)^{(z+2-D)}$ и $I/[T(1-T/T_g)]^{2\nu}$, что демонстрируется на рис. 5d. Для $D=3$ переход вихревая жидкость -- вихревое стекло должен давать значения показателя $s=2,7-8,5$ ($s=\nu(z+2-D)$) [14]. Анализ экспериментальных данных дает $s = 1,9 \pm 0,3$ для

мостика из $FeSe$ и $s = 2,2 \pm 0,4$ для мостика из $FeSe_{0.89}S_{0.11}$. Таким образом, значения критического показателя s , полученные различными способами, свидетельствуют в пользу квазидвумерной природы фазового перехода вихревой жидкости – вихревое стекло в системе $FeSe_{1-x}S_x$.

Обобщая все экспериментальные данные и их анализ построены фазовые диаграммы для соединений $FeSe_{1-x}S_x$ с различной степенью легирования, которые показаны на рис.6. На фазовых диаграммах показана граница фазового перехода вихревая жидкость-стекло, определенная различными способами, граница верхнего критического поля H_{c2} , второй пик намагничивания (SMP) и пик эффект (PE). Полученная зависимость $H_{c2}(T)$ была аппроксимирована однозонной моделью ВХХ [15] и двузонной моделью, предложенной Гуревичем [16]. Хорошо видно, что двузонная модель «грязном» приближении с учетом спин-орбитального взаимодействия аппроксимирует экспериментальные данные значительно лучше, чем однозонная ВХХ модель, что указывает на многозонную сверхпроводимость в исследуемых соединениях. Экспериментальные данные $H_{c2}(T)$ и $H_g(T)$ хорошо аппроксимируются эмпирической функцией вида: $H(T) = H(0) \times (1 - T/T_c)^n$, практически повторяя кривую аппроксимации двузонной моделью, и показатель степени n практически не зависит от легирования серой [A2]. В то же время видно, что область существования вихревой жидкости на фазовой диаграмме довольно узкая, подтверждая предположение о малой величине флуктуаций в данном типе соединений.

Пятая глава посвящена изучению возможности адаптации порошковой технологии для изготовления сверхпроводящих проводов из модельного материала $FeSe$, исследованию свойств модельных проводов, и обсуждаться факторы, влияющие на сверхпроводящие свойства изготовленных образцов провода.

В диссертационной работе лабораторные образцы провода были изготовлены с жилой из $FeSe$ при помощи метода высокотемпературной газовой экструзии [А3]. Принципиальная схема горячей газовой экструзии представлена на Рис.7. Сущность этого процесса состоит в следующем: предварительно подготовленная заготовка подвергается значительным пластическим деформациям (до 98 %) путем выдавливания материала заготовки через жаропрочную фильеру под действием инертного газа с давлением до 700 МПа [17, 18]. Изготовленный провод разрезали на образцы длиной порядка 1.5-2 см, которые проходили термическую обработку в атмосфере аргона при температуре

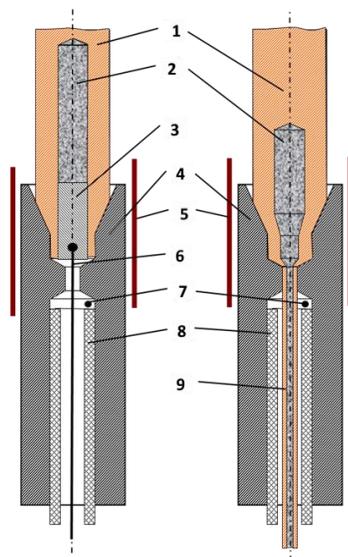


Рис. 7. Принципиальная схема процесса высокотемпературной газовой экструзии. 1 – оболочка, 2 – жила провода, 3 – крышка, 4 – матрица, 5 – нагреватель, 6 – термометр, 7 – фильера, 8-керамическая трубка, 9- композитный провод [19].

350 °С в течение 24, 48, 72 и 96 часов. Температура термообработки была ниже температуры фазового перехода из тетрагональной в гексагональную решетку

[19], что позволило избежать увеличения количества не сверхпроводящих фаз материала $FeSe$. На образцах провода проводились измерения зависимости $R(T)$ и $I(V)$ в широком диапазоне температур и магнитных полей. Согласно экспериментальным данным отжиг в течение 72 часов значительно повышает плотность критического тока (до 60 %) в нулевом магнитном поле и более чем в два раза в магнитном поле 9 Тл по сравнению с образцом без термообработки. Максимальная плотность критического тока составила $J_c \approx 130 \text{ A/cm}^2$ при температуре 2 К в отсутствии приложенного внешнего магнитного поля достигается при термообработке в течение 72 ч. Однако дальнейшее увеличение времени термообработки ведет к деградации жилы и снижению плотности критического тока. Показана принципиальная возможность изготовления сверхпроводящего провода методом ПВТ с использованием горячей газовой экструзии и положительная роль термообработки при температуре ниже фазового

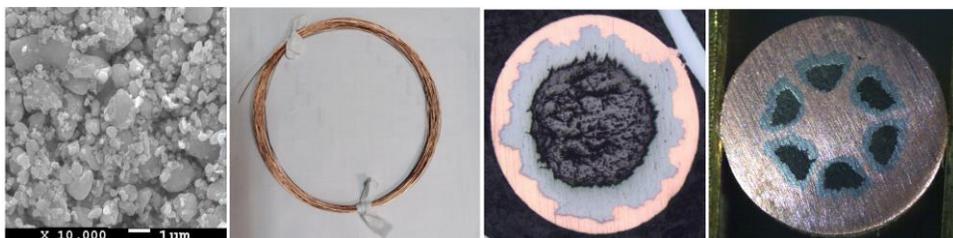


Рис.8. а) Фотография поликристаллического $FeSe$ после размола, полученная на сканирующем электронном микроскопе. б) Несколько образцов сверхпроводящего провода $FeSe$, изготовленных адаптированным промышленным методом. с, d) Металлография поперечного сечения проводов $FeSe$.

перехода [А3]. Учитывая факторы, влияющие на качество получаемых образцов провода, полученные методом горячей газовой экструзии, была проведена попытка адаптации промышленного метода изготовления проводов методом ПВТ

из поликристаллического $FeSe$ (рис. 8а). Полученные образцы провода обладают более плотной жилой, значительно меньшим количеством трещин и пор по сравнению с лабораторными образцами. Кроме того, металлографические исследования показывают хороший контакт между ниобиевым барьером и материалом сверхпроводящей жилы. Из нескольких одножильных заготовок также были изготовлены образцы многожильного провода, представленного на рис.8(b-d).

В результате, было экспериментально показано, что качественный размол материала, дегазация заготовки, и появление промежуточного инертного барьера

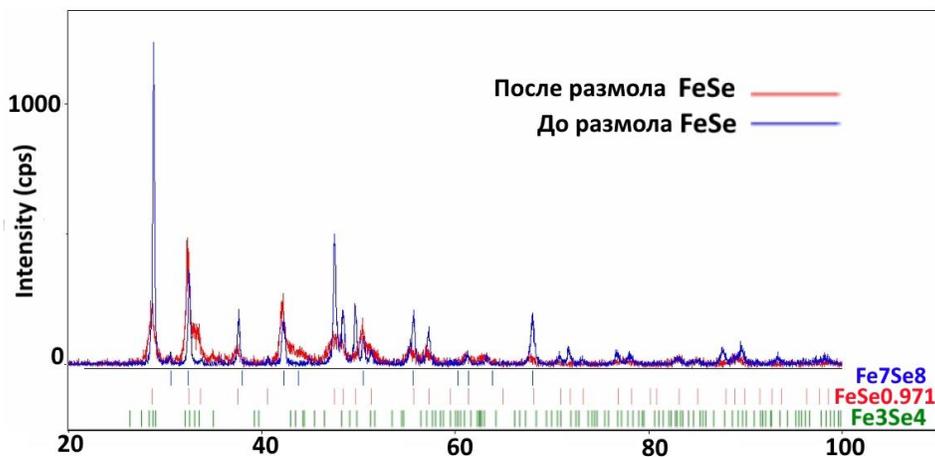


Рис.9. Рентгенограмма поликристаллического $FeSe$ до и после размола до 1 мкм [A4].

между сверхпроводящей жилой и оболочкой ведут к значительному улучшению связи кристаллитов и высокой однородности сердцевины изготовленного провода. В работе показана принципиальная возможность изготовления длинномерных сверхпроводящих проводов из железосодержащих сверхпроводников. К особенностям сверхпроводника $FeSe$ можно отнести деградацию сверхпроводящих свойств при качественном размоле. В частности,

происходит фазовый переход из тетрагональной сверхпроводящей фазы в не сверхпроводящие. Согласно работе [19] сверхпроводящая фаза β -*FeSe* может превращаться в не сверхпроводящие соединения *FeSe*₂, *Fe*₃*Se*₄, *Fe*₇*Se*₈ и α -*FeSe* при изменении температуры. Рентгенографические исследования, проведенные до и после качественного размола поликристаллического β -*FeSe*, представленные на Рис.9, указывают на появление значительного количества соединения *Fe*₇*Se*₈ и появление пиков, связанных с *Fe*₃*Se*₄ после проведенного размола. Сделан вывод, что механическое воздействие размольными шарами в мельнице позволяет осуществить переход в более энергетически выгодные структуры: гексагональную *Fe*₇*Se*₈ и моноклинную *Fe*₃*Se*₄. Фазовый переход из β -*FeSe* в несверхпроводящие фазы также наблюдался при облучении низкоэнергетичными (~0.5 кэВ) протонами порошка *FeSe* [A5]. Где наблюдалось значительное увеличение *Fe*₇*Se*₈. Для восстановления сверхпроводящих свойств необходимо провести термообработку в интервале температур 600-1000°C.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Основные результаты работы.

1. Из анализа полученных экспериментальных данных измерений Лондоновской глубины проникновения, теплоемкости и верхнего критического поля сделан вывод о многозонной структуре сверхпроводников *FeSe*_{1-x}*S*_x в широком диапазоне легирования серой (x < 0.11). Наиболее вероятной, согласно экспериментальным данным, у сверхпроводников системы *FeSe*_{1-x}*S*_x является «s»-волновая симметрия параметра порядка, слабо зависящая от степени легирования серой.

2. Обнаружено, что в соединениях *FeSe*_{1-x}*S*_x, без дополнительного внедрения дефектов, сосуществуют несколько типов центров пиннинга вихрей Абрикосова различной размерности и природы. Появление второго пика намагничивания при

низких температурах связано с перестройкой магнитной вихревой решетки. Пик эффект связан с легированием соединения $FeSe$ атомами серы и не наблюдается в нелегированном родительском соединении вплоть до 1.45 К.

3. Экспериментально показано, что фазовый переход из жидкого вихревого состояния в закрепленное (переход типа «вихревая жидкость-вихревое стекло») в образцах $FeSe_{1-x}S_x$ демонстрирует квазидвумерное поведение вихревой структуры. Построены фазовые диаграммы соединений системы $FeSe_{1-x}S_x$ в широком диапазоне температур и внешних магнитных полей.

4. Изготовлены модельные образцы сверхпроводящего провода двумя различными способами. Выявлены факторы, негативно влияющие на сверхпроводящие свойства $FeSe$ при изготовлении проводов, и деградация изготовленных образцов провода с течением времени. Показана принципиальная возможность адаптации промышленного способа изготовления длинномерных проводов для получения проводов из железосодержащих сверхпроводников.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

A1. Abdel-Hafiez M., Zhang Y.-Y., Cao Z.-Y., Duan C.-G., Karapetrov G., Pudalov V. M., **Vlasenko V. A.**, Sadakov A. V., Knyazev D. A., Romanova T. A., Chareev D. A., Volkova O. S., Vasiliev A. N., and Chen X.-J., Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide // Phys. Rev. B. – 2015. – Т. 91. – №. 16. – С. 165109. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.165109

A2. **Vlasenko V. A.**, Sadakov A. V., Romanova T. A., Gavrilkin S. Yu., Dik A. V., Sobolevskiy O. A., Massalimov B. I., Chareev D. A., Vasiliev A. N., Maltsev E. I. and Kuzmicheva T. E., Evolution of vortex matter, phase diagram, and upper critical field in the $FeSe_{1-x}S_x$ system // Supercond. Sci. Technol. – 2021. – Т. 34. – №. 3. – С. 035019. DOI:10.1088/1361-6668/abd574

A3. **Vlasenko V.**, Pervakov K., Pudalov V., Prudkoglyad V., Berbentsev V., Gavrilkin S., and Eltsev Yu., Effect of heat treatment on superconducting properties of FeSe wire fabricated by PIT method // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2014. – Т. 507. – №. 2. – С. 022044.

DOI: 10.1088/1742-6596/507/2/022044

A4. **Vlasenko V. A.**, Pervakov K. S., Eltsev Yu. F., Berbentsev V. D., Tsapleva A. S., Lukyanov P. A., Abdyukhanov I. M., and Pudalov V. M., Critical current and microstructure of FeSe wires and tapes prepared by PIT method // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2019. – Т. 29. – №. 3. – С. 6900505.

DOI: 10.1109/TASC.2019.2902362

A5. Burkhanov G. S., Lachenkov S. A., Kononov M. A., **Vlasenko V. A.**, Mikhaylova A. B., and Korenovsky N. L., Hydrogen intercalation of compounds with FeSe and MoS₂ layered crystal structures // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2017. – Т. 8. – №. 5. – С. 759-762.

DOI: 10.1134/s2075113317050082

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

1. В. А. Власенко, С. Ю. Гаврилкин «Особенности транспортных и магнитных свойств сверхпроводящих халькогенидов системы 11», тезисы докладов V международной молодежной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий» ч.2, г. Москва, 2016г. С. 176-178.

2. В. А. Власенко «Особенности механизма пиннинга вихрей в железосодержащих сверхпроводниках системы 11», Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» секция «ФИЗИКА», ISBN 978-5-317-05237-9, г. Москва, 2016г.

https://lomonosov.msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_29_8544.htm

3. V. A. Vlasenko, S. Yu. Gavrilkin, Yu. F. Eltsev, D. A. Chareev « The features of the physical properties in iron-based superconducting single crystal FeSex and FeSe1-xSx of 11 family», ФПС'15, V международная конференция Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости, Книга расширенных тезисов, Малаховка, Московская область, 2015г. С. 153-154.
4. В. А. Власенко, А. В. Садаков, С. Ю. Гаврилкин «Фазовая диаграмма и динамика вихрей в системе 11», тезисы докладов VI международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий» ч.2, г. Москва, 2017г. С. 183-184.
5. К. С. Перваков, В.А. Власенко, Ю.Ф. Ельцев, В.М. Пудалов «Деградация и восстановление сверхпроводящих свойств после измельчения», тезисы доклада XXIV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы, г. Москва, 2016г. С. 282.
6. V.A. Vlasenko, Yu.F. Eltsev, K.S. Pervakov, V. D. Berbentsev, A.S. Tsapleva, P.A. Lukyanov, I.M. Abdyukhanov and V.M. Pudalov «Superconducting properties of FeSe wires fabricated by PIT method», Abstracts of the 10th International Workshop on Processing and Applications of Superconducting (RE)BCO Large Grain Materials (PASREG 2017), Tokio, Japan, 2017, P. 38.

Список литературы, цитируемой в автореферате

1. Wang Q. et al. Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe // *Nat. Mater.* – 2016. – Т. 15. – №. 2. – С. 159-163.
2. Hsu F. C. et al. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2008. – Т. 105. – №. 38. – С. 14262-14264.
3. Medvedev S. et al. Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe1.01Se with superconductivity at 36.7 K under pressure // *Nat. Mater.* – 2009. – Т. 8. – №. 8. – С. 630-633.

4. *Lei B. et al.* Tuning phase transitions in FeSe thin flakes by field-effect transistor with solid ion conductor as the gate dielectric // *Phys. Rev. B.* – 2017. – T. 95. – №. 2. – C. 020503.
5. *Ge J. F. et al.* Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃ // *Nat. Mater.* – 2015. – T. 14. – №. 3. – C. 285-289.
6. *Yeh K. W. et al.* Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide // *Europhys. Lett.* – 2008. – T. 84. – №. 3. – C. 37002.
7. *Lin J. Y. et al.* Coexistence of isotropic and extended s-wave order parameters in FeSe as revealed by low-temperature specific heat // *Phys. Rev. B.* – 2011. – T. 84. – №. 22. – C. 220507.
8. *Fisher D. S., Huse D. A.* Directed paths in a random potential // *Phys. Rev. B.* – 1991. – T. 43. – №. 13. – C. 10728.
9. *Carrington A., Manzano F.* Magnetic penetration depth of MgB₂ // *Phys. C.* – 2003. – T. 385. – №. 1-2. – C. 205-214.
10. *Bouquet F. et al.* Phenomenological two-gap model for the specific heat of MgB₂ // *Europhys. Lett.* – 2001. – T. 56. – №. 6. – C. 856.
11. *Bean C. P.* Magnetization of high-field superconductors // *Rev. Mod. Phys.* – 1964. – T. 36. – №. 1. – C. 31.
12. *Putilov A. V. et al.* Vortex-core properties and vortex-lattice transformation in FeSe // *Phys. Rev. B.* – 2019. – T. 99. – №. 14. – C. 144514.
13. *Andersson M., Rydh A., Rapp Ö.* Scaling of the vortex-liquid resistivity in optimally doped and oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystals // *Phys. Rev. B.* – 2001. – T. 63. – №. 18. – C. 184511.
14. *Blatter G. et al.* Vortices in high-temperature superconductors // *Rev. Mod. Phys.* – 1994. – T. 66. – №. 4. – C. 1125.
15. *Werthamer N. R., Helfand E., Hohenberg P. C.* Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2}. III. Electron spin and spin-orbit effects // *Phys.*

Rev. – 1966. – Т. 147. – №. 1. – С. 295.

16. *Gurevich A.* Enhancement of the upper critical field by nonmagnetic impurities in dirty two-gap superconductors // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Т. 67. – №. 18. – С. 184515.

17. *Sivaprahasam D. et al.* Microstructure and mechanical properties of M62 high-speed steel powder consolidated by high-temperature gas extrusion // *Mater. Res. Innovations.* – 2020. – Т. 24. – №. 1. – С. 52-57.

18. *Бербенцев В. Д.* Обработка газэкструзией порошков сверхпроводящих материалов в металлической оболочке // *Перспективные материалы.* – 2019. – №. 4. – С. 67-72.

19. *Grivel J. C. et al.* In situ observation of the formation of FeSe // *Supercond. Sci. Technol.* – 2010. – Т. 24. – №. 1. – С. 015007.