

05
Влияние частичного замещения железа на элементы IV группы на структуру и сверхпроводящие свойства соединения $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$

© В.А. Русаков, М.П. Волков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sevarus@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 ноября 2022 г.
В окончательной редакции 9 февраля 2023 г.
Принято к публикации 9 февраля 2023 г.

Исследованы структура и сверхпроводящие свойства соединения $\text{Fe}_{1-x}(\text{A})_x(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ ($x = 0.1, 0.2$), где А — Cu, Zn, Bi или элементы IV группы (Pb, Sn, Ge). Показано, что влияние замещения части атомов железа на структуру и сверхпроводящие свойства $\text{Fe}(\text{Se,Te})$ соединения зависит от того, образуется ли твердый раствор с замещающим элементом. Если происходит полное растворение замещающего элемента (Cu, Zn), то тогда наблюдается существенная деградация сверхпроводящих свойств. Если происходит выпадение отдельной халькогенидной фазы (замещение на Pb, Sn, Ge), то наблюдается слабое изменение сверхпроводящих свойств. Такое слабое изменение и даже улучшение сверхпроводящих свойств при выпадении халькогенидной фазы может быть связано как с положительным влиянием увеличения относительного содержания железа, так и с уменьшением количества атомов железа в междоузельных позициях β -фазы. Сохранение сверхпроводящих свойств соединения $\text{Fe}(\text{Se,Te})$ при малом замещении железа на элементы IV группы может использоваться при создании проводов на основе $\text{Fe}(\text{Se,Te})$, так как частицы примесного халькогенида могут выступать как эффективные центры пиннинга.

Ключевые слова: Сверхпроводник на основе железа, FeSeTe , критические параметры, замещение, структура, удельное электросопротивление магнитосопротивление, влияние давления.

DOI: 10.21883/JTF.2023.04.55043.252-22

Введение

Среди железосодержащих сверхпроводников соединения $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ с критической температурой 15 К для оптимального состава выгодно отличается относительно простой структурой (тетрагональная структура типа PbO — β -фаза), отсутствием токсичных элементов в своем составе и стабильностью при хранении на воздухе [1]. Большие критические магнитные поля этого соединения (более 50 Т при 4.2 К) позволяют рассматривать его в качестве перспективного материала для создания сверхпроводящих проводов гелиевого интервала температур. Ранее было показано, что соединение $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ может быть получено из расплава при непродолжительных временах синтеза [2], а сверхпроводящие покрытия $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ могут быть образованы на поверхности чистой железной ленты при осаждении покрытий из паров халькогена или из расплава халькогенидов с критическими параметрами сверхпроводимости, близкими к параметрам объемных поликристаллов [3]. Сверхпроводимость халькогенидов железа, включая легированные и интеркалированные соединения FeSe и $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, рассмотрена в обзоре [4].

Два экспериментальных наблюдения — рост критической температуры исходного соединения FeSe с $T_{\text{cr}} = 8$ К до $T_{\text{cr}} = 15$ К при частичном замещении селена теллу-

ром [5], а также существенное увеличение критической температуры сверхпроводящих халькогенидов железа под давлением (до 37 К) [6], инициировали большое количество работ по частичному замещению элементов в соединении $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ с целью увеличения критических параметров сверхпроводимости. Был обнаружен рост критической температуры T_{cr} выше 30 К в соединении $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [7–9], и до 45 К в соединении $\text{A}_x(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [10], где А — щелочные, щелочноземельные и некоторые редкоземельные элементы. К сожалению, эти соединения отличаются крайней нестабильностью при хранении на воздухе, а именно стабильность является одним из достоинств исходных материалов.

В ряде работ исследовалось частичное замещение железа атомами металлов и было обнаружено, что в большинстве случаев замещения не происходит, примесные атомы образуют соединения с халькогенами, которые выпадают в виде включений, что приводит к изменению стехиометрии исходного соединения и деградации его сверхпроводящих свойств [11]. Только некоторые металлы (Co, Ni, Cu) входят в решетку соединения, замещая до 10% атомов железа, но при этом критическая температура резко снижается уже при нескольких процентах примеси. Так, замещение 2% атомов железа атомами меди приводит к исчезновению сверхпроводимости [11]. Большинство работ по замещению элементов в соедине-

нии $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ проводилось на материалах, полученных по твердофазной (керамической) технологии, так как предполагалось, что инконгруэнтность плавления препятствует получению соединения из расплава.

В настоящей работе исследовались структура и сверхпроводящие свойства соединения $\text{Fe}_{1-x}(\text{A})_x(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ ($x = 0.1, 0.2$), где А — Cu, Zn, Bi или элементы IV группы (Pb, Sn, Ge). Область существования β -фазы на диаграмме состояния Fe–Se сдвинута в сторону избытка железа, поэтому для исследования в качестве исходного был выбран состав $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ с небольшим избытком железа. Сверхпроводящие свойства этого соединения были изучены нами ранее [2], а в работе [3] было показано, что соотношение халькогенов $\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$ более перспективно для получения покрытий, чем $\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

Медь и цинк вводились для сравнения результатов измерений на образцах, полученных плавлением, с результатами для керамических и монокристаллических образцов. Легирование элементами IV группы мало исследовалось ранее, так как предполагалось, что, в силу меньшей термодинамической стабильности монохалькогенидов железа по сравнению с халькогенидными соединениями Ge, Sn, Pb, будет происходить образование двухфазных систем и поэтому влияние замещения на структуру и свойства исходного материала будет слабым. Например, в работе [11] было обнаружено, что легирование свинцом соединения $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ приводит к его полному выпадению в виде соединения Fe–Pb–Te и тем самым меняет соотношение халькогенов в исходном соединении.

Олово также не входит в решетку при замещении в системе Fe–Se–Te [12], а формирует соединение SnSeTe. Но при этом небольшое добавление Sn парадоксальным образом способствует образованию сверхпроводящей фазы, состав которой ближе к идеальному, подавляет образование примеси Fe_7Se_8 , способствует увеличению J_c за счет лучшей связи зерен и приводит к увеличению T_{cr} на 3 К. Однако при большой концентрации олова (10% и более) сверхпроводящие свойства ухудшаются из-за увеличения количества примеси $\text{SnSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ [13].

Положительное влияние добавления атомов свинца или олова было также обнаружено в железосодержащих сверхпроводниках с общей формулой AFe_2As_2 , где А означает щелочноземельный металл (Ca, Ba, Sr) или Eu [14–18]. Добавление 5 at.% Pb [14] способствует росту зерен, и улучшает связь между ними, тем самым увеличивая значение J_c . Добавление Sn показало аналогичные положительные эффекты в этих соединениях [19].

В ряде работ исследовалось замещение на сурьму, причем как железа, так и атомов халькогена и было обнаружено, что, несмотря на образование и выделение включений FeSb, сверхпроводящие свойства матрицы не ухудшаются, а нормальное состояние материала имеет меньшее сопротивление и заметное магнитосопротивление [20,21].

Таким образом, несмотря на общую тенденцию ухудшения сверхпроводящих свойств в соединениях Fe–Se–Te при частичном замещении атомов железа, имеется ряд примеров положительного влияния замещений, прежде всего на элементы IV группы. В настоящей работе проведено подробное исследование влияния замещения атомов железа на элементы IV группы на структуру и сверхпроводящие свойства соединения $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$.

1. Эксперимент

Образцы состава $\text{Fe}_{1-x}(\text{A})_x(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$, где А = Sn, Pb, Ge, Bi, Cu, Zn ($x = 0.05, 0.1, 0.2$), были получены при охлаждении расплавов в кварцевых откачанных и запаянных ампулах. Режим термообработки — нагрев и выдержка в течение 6 h при температуре 700°C, затем подъем температуры до 930–950°C и выдержка 3 h, остывание расплава в режиме выключенной печи со скоростью примерно 6°C/min. Для замещения выбран состав $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$, с критической температурой 12.3 К. Структура и состав образцов определялась рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом на установке ДРОН 2 (CuK_α -излучение с Ni-фильтром). Был определен фазовый состав образцов и определены параметры структуры (с точностью $1 \cdot 10^{-3}$ Å) для каждой фазы. Измерения сопротивления R и магнитного момента M проводились на установке PPM-14 в интервале температур 300–2 К и магнитных полей до 14 Т. Влияние высокого давления на зависимости $R(T, H)$ изучалось с использованием автономных камер высокого давления с манганиновым датчиком давления.

2. Результаты и их обсуждение

Полученные слитки представляют собой сросшиеся плоские серебристо-серые кристаллы с поперечными размерами отдельного кристалла до 5 mm. На рис. 1 представлено изображение, одного из таких кристаллов, которое показывает его пластинчатое строение, отражающее кристаллографическую структуру соединения.

Рентгеновский анализ показал, что исходное соединение $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ состоит из кристаллитов β -фазы с параметрами решетки $a = 3.818$ Å, $c = 6.192$ Å. Сверхпроводящие параметры этих кристаллов ($T_{cr} = 12.3$ К, $\Delta T_{cr} = 0.6$ К, $dH_{cr2}/dT(T_{cr}) = -4.9$ Т/К) сравнимы с наиболее высокими значениями этих параметров, имеющимися в литературе.

В таблице приведены исходный состав некоторых исследованных образцов, параметры основной тетрагональной фазы, содержание основной примесной фазы, критическая температура T_{cr} (по критерию $R = 0.5R_n$, где R_n — сопротивление в нормальном несверхпроводящем состоянии в начале перехода), ширина резистивного перехода $\Delta T_{cr} = (T(0.9R_n) - T(0.1R_n))$ и наклон второго критического поля dH_{cr2}/dT около T_{cr} .

Исходный состав некоторых исследованных образцов, параметры основной тетрагональной фазы, содержание основной примесной фазы, критическая температура T_{cr} , ширина резистивного перехода ΔT_c и наклон второго критического поля dH_{cr2}/dT около T_{cr}

Состав	Основная фаза тетрагональная типа PbO		Основная примесная фаза	T_{cr} , К	ΔT_{cr} , К	dH_{cr2}/dT , Т/К
	a , Å	c , Å				
$Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.818	6.192	Следы	12.3	0.6	-4.9
$Fe_{0.9}Ge_{0.1}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.819	6.175	~ 10% GeSeTe	14	2.4	-6.3
$Fe_{0.9}Sn_{0.1}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.808	6.162	~ 10% SnTe	10.3	5.0	-4
$Fe_{0.9}Pb_{0.1}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.804	6.162	~ 10% PbTe	12.7	1.5	-6.07
$Fe_{0.95}Cu_{0.05}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.817	6.156	Следы Cu	4	-	-
$Fe_{0.95}Zn_{0.05}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$	3.795	6.067	Следы	11.6	7	-

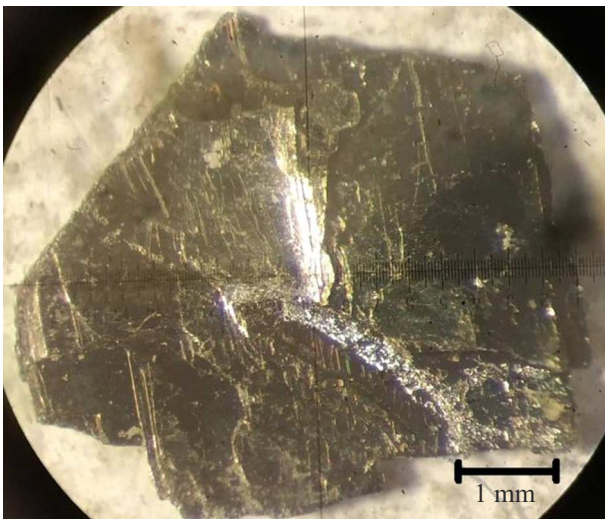


Рис. 1. Изображение одного из кристаллов $Fe_{0.8}Pb_{0.2}(Se_{0.5}Te_{0.5})_{0.82}$, отколотых от плавного слитка, которое показывает его пластинчатое строение, отражающее кристаллографическую структуру соединения.

2.1. Замещение на медь, цинк и висмут

При замещении железа на медь и цинк наблюдаются только следы примесных фаз, т.е. происходит полное растворение замещающего компонента. Параметр c при замещении существенно уменьшается, а параметр a кристаллической решетки зависит от концентрации примеси. Удельное сопротивление существенно увеличивается, что может быть связано с напряжениями, вызванными флуктуациями размеров элементарных ячеек твердых растворов. Сверхпроводящие свойства при этих замещениях меняются по-разному: цинк незначительно уменьшает критическую температуру (при большом расширении СП перехода). Медь приводит к существенному подавлению сверхпроводящего перехода — при замещении железа на 5% меди сверхпроводящий переход сдвигается — начало перехода при 4 К, а конец ниже 2 К, и при замещении на 10% атомов

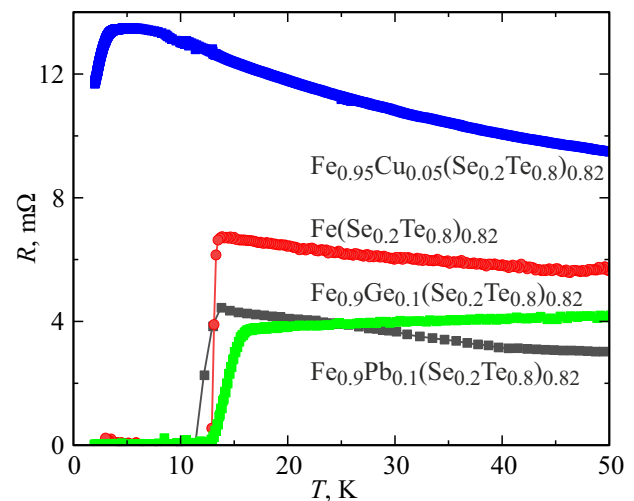


Рис. 2. Зависимость $R(T)$ для исходного $Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$ и для образцов $Fe_{0.9}Pb_{0.1}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$, $Fe_{0.95}Cu_{0.05}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$ и $Fe_{0.9}Ge_{0.1}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$.

СП переход не наблюдается до $T \sim 2$ К. В работе [11] при исследовании монокристаллов $Fe_{1-x}Cu_xTe_{0.67}Se_{0.33}$ было обнаружено, что сверхпроводимость подавлялась уже при замещении на 1.5% меди. Обсуждение причин подавления сверхпроводимостью при замещении железа на медь проведено в работе [22].

На рис. 2 приведена зависимость $R(T)$ для исходного соединения $Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$ и для соединения с 5%-ным замещением атомов железа на атомы меди, и 10%-ным замещением на атомы германия и свинца.

При замещении железа на висмут наблюдался разброс свойств образцов, полученных в одном технологическом цикле. Причиной такого разброса может быть неоднородность распределения висмута в отливке, связанная с седиментацией тяжелого оксида висмута в расплаве. Примером такой седиментации является образование разных фаз (фаз с разной стехиометрией) по высоте слитка Bi-ВТСП, полученного при переплаве при повышенной гравитации [23].

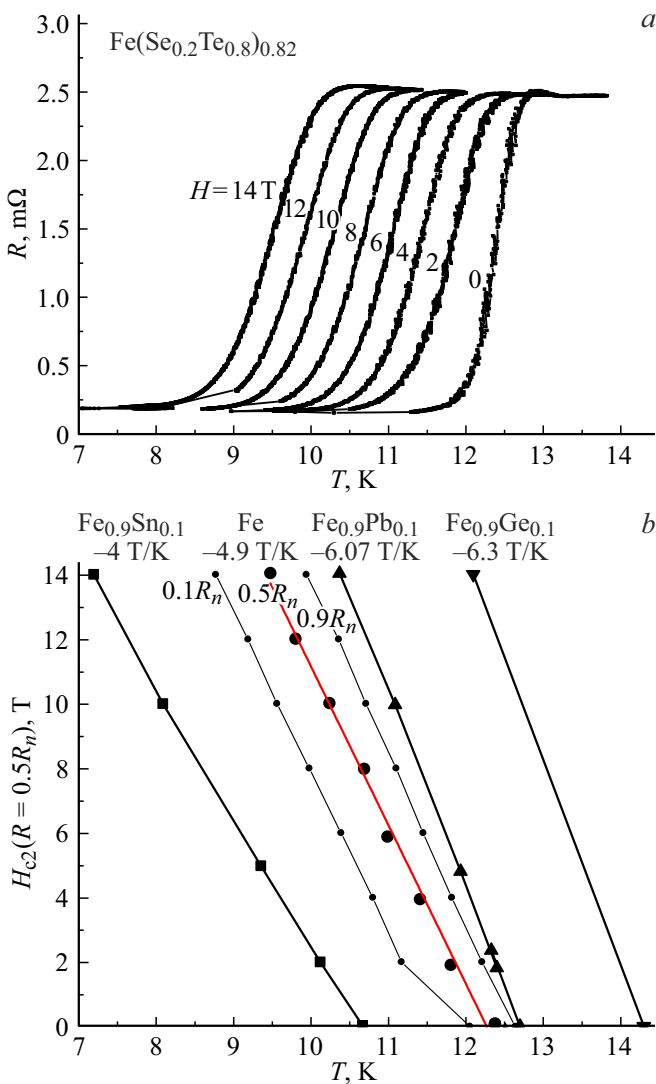


Рис. 3. *a* — зависимость $R(T)$ $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ в диапазоне температур $T = (7-14)$ К при различных полях $H = (0-14)$ Т. *b* — зависимость второго критического поля H_{c2} от температуры T около критической температуры T_{cr} ($R = 0.5R_n$) для исходного соединения и для соединений с замещением 10% атомов железа на атомы свинца, олова и германия.

2.2. Замещение на олово и свинец

При замещении части железа на Sn и Pb полученные образцы состояли из тетрагонального твердого раствора (β -фазы) с параметрами решетки, отличающимися от параметров исходного соединения и значительного количества отдельной фазы теллурида олова или свинца. Так, для системы $\text{Fe}_{0.9}(\text{Sn})_{0.1}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ параметры β -фазы $a = 3.808$ Å, $c = 6.162$ Å и все введенное олово образует соединение SnTe ($T_m = 806^\circ\text{C}$), а не образует твердый раствор с халькогенидом железа. Для системы $\text{Fe}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ параметры β -фазы $a = 3.804$ Å, $c = 6.162$ Å и свинец также не входит в β -фазу, а формирует теллурид PbTe ($T_m = 924^\circ\text{C}$).

Из таблицы и рис. 2, 3 следует, что при замещении 10% атомов железа на атомы свинца критическая температура слегка увеличивается с 12.3 до 12.7 К, а наклон температурной зависимости второго критического поля H_{c2} вблизи T_c увеличивается от значения 4.9 Т/К для исходного соединения до 6.07 Т/К для $\text{Fe}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$. При замещении 10% атомов железа на атомы олова критическая температура и наклон второго критического поля несколько уменьшается ($T_{cr} = 10.3$ К и $dH_{c2}/dT = 4$ Т/К соответственно), что существенно меньше, чем при замещении на медь. Наклон температурной зависимости второго критического поля H_{c2} вблизи T_{cr} определялся по середине сверхпроводящего перехода ($R = 0.5R_n$). Для исходного нелегированного состава также приведены температурные зависимости H_{c2} , определенные для $R = 0.1R_n$ и $0.9R_n$.

Таким образом, при частичном замещении железа на элементы IV группы Pb и Sn полученные соединения имеют свойства, похожие на свойства исходного соединения, а именно параметры основной тетрагональной фазы меняются незначительно, практически вся введенная примесь выпадает в виде отдельной халькогенидной фазы, критическая температура и наклон второго критического поля немного меняются, а ширина перехода заметно увеличивается. Уширение перехода может быть связано с увеличением неоднородности образца по содержанию и соотношению халькогенов из-за выпадения халькогенидной фазы. В то же время измерения сопротивления показали незначительные изменения удельного сопротивления при выпадении халькогенидных фаз. В связи с этим нельзя объяснить увеличение критического поля и dH_{c2}/dT для образцов с выпадением фаз только увеличением удельного сопротивления. Такое изменение свойств при замещении железа на элементы IV группы существенно отличается от изменений при замещении на Cu и Zn, а также, как показано в работе [11], при замещении на многие другие металлические элементы.

Еще одним отличием изменений, вызванных замещением на элементы IV группы, является появление большого магнитосопротивления в образцах с замещением, которое практически отсутствует в исходном соединении.

На рис. 4 приведены зависимости $R(T)$ для образца $\text{Fe}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$, измеренные без магнитного поля и при $H = 5$ Т. Видно, что при понижении температуры ниже примерно 200 К имеется все возрастающее магнитосопротивление. На вставке к рис. 4 приведены зависимости $R(H)/R(0)$ для систем с оловом и свинцом, измеренные при 16 К в поле 14 Т. Сопротивление образца со свинцом вырастает при этой температуре на 37%. Это значение больше, чем магнитосопротивление 28% (при близких условиях 10.5 К и 12 Т) для системы $\text{Fe}_{1.11}\text{Se}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$, считавшегося ранее рекордным для халькогенидных железосодержащих сверхпроводников [21].

Величина магнитосопротивления в нормальном состоянии зависит от вида и количества замещающего элемента, и от исходного соотношения халькогенов. Так, например, величина магнитосопротивления при 15 К и $H = 14$ Т в соединении $\text{Fe}_{0.8}(\text{Pb})_{0.2}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.82}$ равна 27%, для $\text{Fe}_{0.9}(\text{Pb})_{0.1}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ более 37% и порядка 15% для $\text{Fe}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$.

В связи с тем что замещение на свинец приводит к существенно другим результатам, чем при замещении многими другими элементами, как было показано выше, было решено проверить влияние давления на сверхпроводящие свойства образцов, легированных свинцом, и провести сравнение с нелегированными образцами.

Для измерений было использовано соединение $\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.82}$, поскольку для других замеще-

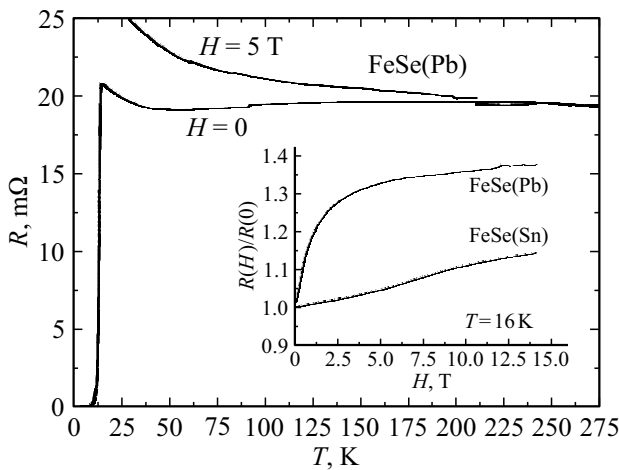


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления в системе $\text{Fe}_{0.9}(\text{Pb})_{0.1}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ в магнитном поле $H = 0$ и 5 Т. На вставке магнитосопротивление в нормальном состоянии для системы $\text{Fe}(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})_{0.82}$ с частичным замещением железа на олово и свинец.

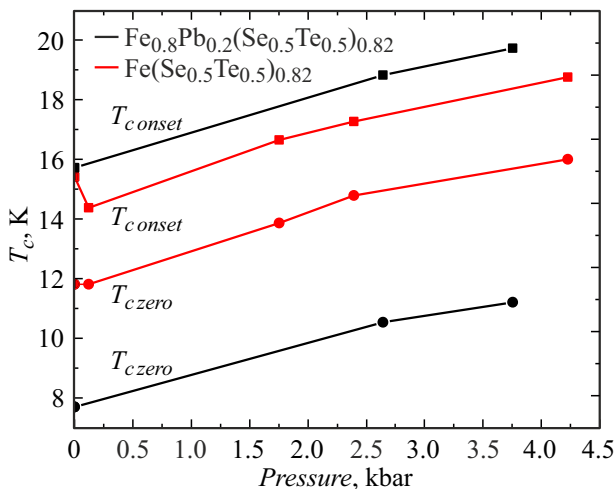


Рис. 5. Зависимость температуры начала $T_{c\text{onset}}$ и конца $T_{c\text{zero}}$ сверхпроводящего перехода от приложенного давления для исходного соединения $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.82}$ и легированного свинцом $\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.82}$.

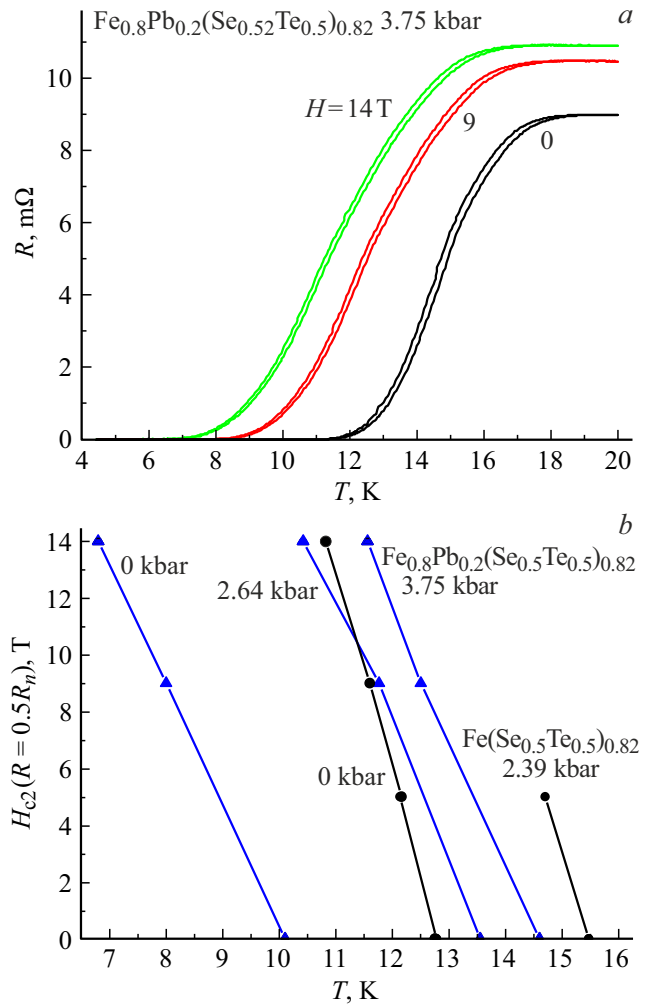


Рис. 6. *a* — температурная зависимость сопротивления для $\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.82}$ во внешнем поле 0, 5, 9, 14 Т. *b* — зависимость T_{c2} от магнитного поля при различных давлениях для образцов с замещением на свинец и без.

ний при таком уровне легирования (20% замещения железа) сверхпроводимость уже пропадает, а при замещении на Pb соединение обладает сверхпроводимостью с $T_{c2} = 10.2$ К. Образец $\text{Fe}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{0.82}$ помещался в камеру высокого давления, где подвергался всестороннему сжатию. Измерялись зависимости сопротивления от температуры при магнитных полях до 14 Т и давлениях до 7.1 kbar (300 К) и до 3.75 kbar (5 К).

Приложенное давление приводит к монотонному росту температуры сверхпроводящего перехода как для исходного соединения, так и для легированного образца. На рис. 5 представлены зависимости температур начала и конца сверхпроводящего перехода от приложенного давления для образца, легированного свинцом и исходного. Видно, что рост этих температур при увеличении давления практически идентичен для обоих соединений, при этом dT_{c2}/dP составляет ≈ 1 К/кбар. Это значение несколько выше, чем значения, полученные для

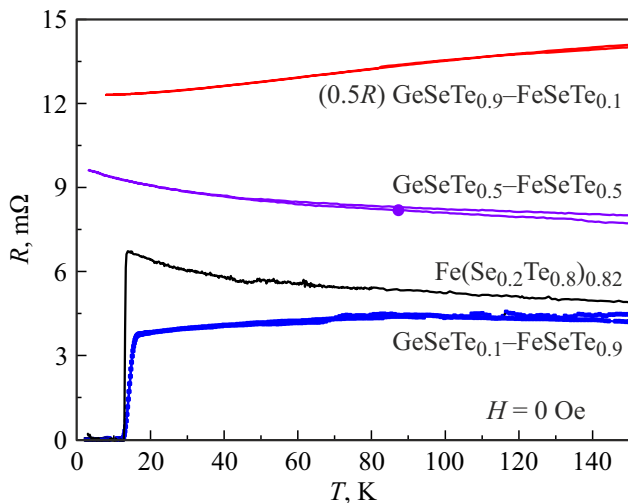


Рис. 7. Зависимость сопротивления от температуры для системы GeSeTe–FeSeTe для концентраций Ge = 0, 0.1, 0.5, 0.9. Для 90% замещения германием указана полпроцентная зависимость $R = 0.5\% R_n$.

поли- и монокристаллических соединений такого же состава. Например, в работах [24,25] получено значение $dT_{cr}/dP \approx 0.7$ K/kbar, что может быть связано с более высоким качеством наших образцов, полученных плавлением.

Измерения в магнитных полях показали (рис. 6), что наклон критического поля вблизи критической температуры $dH_{cr2}/dT(T_{cr})$ не зависит от приложенного давления и равен 4.24 T/K для $Fe_{0.8}Pb_{0.2}(Se_{0.5}Te_{0.5})_{0.82}$ и 4.9 T/K для $Fe(Se_{0.5}Te_{0.5})_{0.82}$. Таким образом, измерения при всестороннем сжатии показали, что:

— при приложении давления рост критической температуры исходного соединения, полученного плавлением, несколько выше, чем для образцов аналогичного состава [24,25];

— при замещении железа достаточно большим количеством свинца рост T_c с давлением практически совпадает со значением dT_{cr}/dP для исходного состава и составляет ≈ 1 K/kbar;

— значение наклона второго критического поля вблизи T_{cr} несколько меньше для образца, легированного свинцом (4.24 T/K для $Fe_{0.8}Pb_{0.2}(Se_{0.5}Te_{0.5})_{0.82}$ и 4.9 T/K для $Fe(Se_{0.5}Te_{0.5})_{0.82}$), и не зависит от давления для обоих составов.

2.3. Замещение на германий

При замещении 10% атомов Fe на атомы Ge структура исходной фазы $Fe(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}$ меняется слабо — параметр a остается практически неизменным, а параметр c уменьшается, при этом почти весь введенный Ge выпадает в виде соединения системы GeSeTe различной стехиометрии. Полученные образцы имеют повышенную температуру перехода $T_c = 14$ K (рис. 7) и увеличенные

значения критического магнитного поля вблизи критической температуры $dH_{cr2}/dT(T_{cr}) = 6.3$ T/K. Таким образом, при замещении десяти процентов атомов железа на германий критическая температура T_{cr} и наклон критического поля $dH_{cr2}/dT(T_{cr})$ также, как в случае замещения на свинец, не уменьшается, как для большинства металлических замещений, а увеличивается.

Соединение GeSeTe имеет высокую стеклообразующую способность и действительно в экспериментах с быстрым охлаждением расплава было обнаружено, что эта фаза фиксируется в образцах как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. При большом содержании Ge в исходном составе был получен композит-

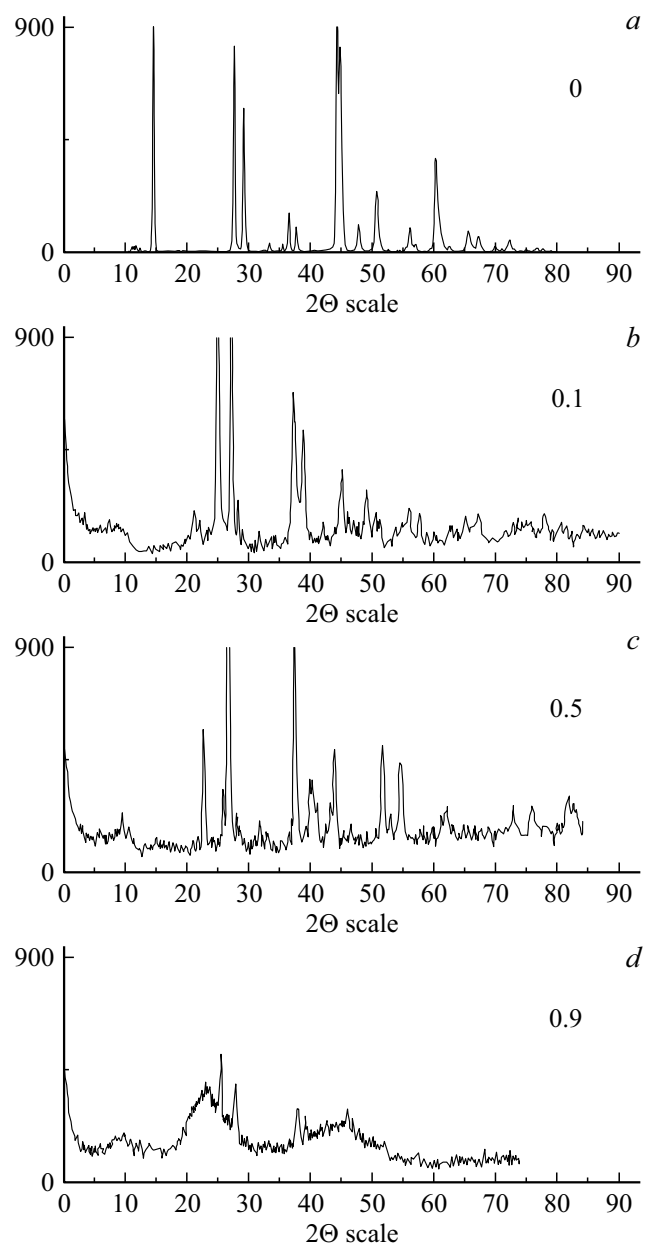


Рис. 8. Рентгенофазовый анализ $Fe_{1-x}(Se_{0.2}Te_{0.8})_{0.82}-Ge_x(SeTe)$ при различном замещении железа на германий, x : $a - 0$, $b - 0.1$, $c - 0.5$, $d - 0.9$.

ный материал, в котором кристаллическая фаза состава Fe(Se,Te) погружена в матрицу, состоящую в основном из аморфной фазы состава GeSeTe. На рис. 7 показана зависимость сопротивления от температуры для системы GeSeTe–FeSeTe при изменении концентрации компонента. Видно, что сверхпроводимость наблюдается только для нелегированного и слаболегированного образцов, а при большом содержании германия сопротивление в нормальном состоянии резко увеличивается. На рис. 8 показаны соответствующие изменения в картине рентгеновской дифракции образцов. Видно, что при увеличении содержания германия происходит аморфизация получающегося соединения, при $x = 0$ видны четкие пики, а при увеличении замещения пики начинают постепенно расплываться и при значении 0.9 уже не видно отдельных пиков.

Заключение

Таким образом, показано, что влияние замещения части атомов железа на структуру и сверхпроводящие свойства Fe(Se,Te) материала зависит от того, происходит ли полное растворение замещающего компонента (и тогда наблюдается существенная деградация сверхпроводящих свойств) или происходит выпадение отдельной халькогенидной фазы (и тогда наблюдается слабое изменение сверхпроводящих свойств). Это экспериментальное наблюдение выглядит несколько парадоксально, так как вся введенная примесь выпадает в виде соответствующего халькогенида и не входит в решетку основной фазы. Тем не менее основная фаза либо показывает улучшенные сверхпроводящие свойства — рост T_{cr} и dH_{cr2}/dT (Pb,Ge) либо не сильно ухудшенные (Sn). Такое поведение может быть связано с двумя обстоятельствами: первое — при выпадении стехиометрических примесных халькогенидов в исходном соединении относительное содержание железа немного увеличивается, а как было показано в работе [26], в плавленых образцах область существования β -фазы расширяется в сторону избытка железа. Второе — при введении этих элементов может происходить уменьшение количества атомов железа в междоузельных позициях β -фазы. Влияние междоузельного железа на сверхпроводящие свойства β -фазы широко обсуждалось в литературе [27,28] и было использовано для анализа результатов по замещению железа сурьмой в соединении Fe–Se [21].

Таким образом, сохранение сверхпроводящих свойств соединения Fe(Se,Te) при малом замещении железа на элементы IV группы, и появление при этом частиц примесного халькогенида, которые могут выступать как эффективные центры пиннинга, может использоваться при создании проводов на основе Fe(Se,Te).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, Ph.M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-Ch. Yan, M.-K. Wu. PNAS, **105** (38), 14262 (2008). DOI: 10.1073/pnas.0807325105
- [2] М.П. Волков, Б.А.-Т. Мелех, В.И. Бахарев, Н.Ф. Картенко. Письма в ЖТФ, **36** (6), 8 (2010). [M.P. Volkov, B.A.T. Melekh, V.I. Bakharev, N.F. Kartenko. Tech. Phys. Lett., **36**, 251 (2010). <https://doi.org/10.1134/S1063785010030156>]
- [3] В.А. Русаков, Б.А.-Т. Мелех, М.П. Волков. ЖТФ, **90** (1), 69 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48663.439-18 [V.A. Rusakov, B.A.-T. Melekh, M.P. Volkov. Tech. Phys., **65** (1), 63 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220010223]
- [4] A. Kreisel, P.J. Hirschfeld, B.M. Andersen. Symmetry, **12**, 1402 (2020). <https://doi.org/10.3390/sym12091402>
- [5] A.V. Fedorchenko, G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.S. Panfilov, S.L. Gnatchenko, V.V. Tsurkan, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, D.A. Chareev, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev. Low Temp. Phys., **37**, 83 (2011). DOI: 10.1063/1.3552132
- [6] S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, K. Prassides. Phys. Rev. B, **80**, 064506 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.064506>
- [7] T.P. Ying, X.L. Chen, G. Wang, S.F. Jin, T.T. Zhou, X.F. Lai, H. Zhang, W.Y. Wang. Sci. Rep., **2**, 426 (2012). DOI: 10.1038/srep00426
- [8] J. Guo, Sh. Jin, G. Wang, Sh. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, X. Chen. Phys. Rev. B, **82**, 180520(R) (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.180520>
- [9] M. Gursul, B. Ozelik, M. Liu, A.I. Boltalin, I.V. Morozov. J. Alloys Comp. **777**, 1074 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.076
- [10] S.J. Sedlmaier, S.J. Cassidy, R.G. Morris, M. Drakopoulos, Ch. Reinhard, S.J. Moorhouse, D. O'Hare, P. Manuel, D. Khalyavin, S.J. Clarke. J. Am. Chem. Soc., **136** (2), 630 (2014). DOI: 10.1021/ja411624q
- [11] D.J. Gawryluk, J. Fink-Finowicki, A. Wisniewski, R. Puzniak, V. Domukhovski, R. Didusko, M. Kozlowski, M. Berkowski. Supercond. Sci. Technol., **24** (2011), 065011 (2012). (10pp). DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-2048/24/6/065011>
- [12] N. Chen, Y. Li, Z. Ma, H. Li. Mater. Lett., **175**, 16 (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.137>
- [13] N. Chen, Y. Liu, Z. Ma, H. Li, Md Shahriar Hossain. J. Alloys Comp., **633**, 233 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.288>
- [14] H. Hosono, A. Yamamoto, H. Hiramatsu, Y. Ma, Mater. Today, **21**, 278 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.09.006>
- [15] L. Wang, Y. Qi, Zh. Zhang, D. Wang, X. Zhang, Zh. Gao, Ch. Yao, Y. Ma. Supercond. Sci. Technol., **23** (2010) 054010 (5pp). DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/5/054010>
- [16] C. Yao, C. Wang, X. Zhang, L. Wang, Z. Gao, D. Wang, Ch. Wang, Y. Qi, Y. Ma, S. Awaji, K. Watanabe. Supercond. Sci. Technol., **25**, 035020 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/3/035020>
- [17] Y. Ma. Supercond. Sci. Technol., **25**, 113001 (2012). DOI: 10.1088/0953-2048/25/11/113001
- [18] Ch. Yao, Y. Ma. Supercond. Sci. Technol., **32**, 023002 (2019). DOI: 10.1088/1361-6668/aaf351

- [19] H. Lin, et al., *Scripta Mater.*, **112**, 128 (2016).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.09.031>
- [20] H. Chu, J. Li, Sh. Li, Y. Zhang, N. Wang, J. Wang, Y. Gao, H. Deng, X. Sun, D. Zheng. *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, **53**, 1180 (2010). <https://doi.org/10.1007/s11433-010-4049-3>
- [21] H. Chu, J. Li, Sh. Li, Y. Zhang, N. Wang, J. Wang, Y. Gao, H. Deng, X. Sun, D. Zheng. *Sci. China Phys. Mech. Astron.*, **53**, 1180 (2010). DOI: 10.1007/S11433-010-4049-3
- [22] Z. Zajicek, S.J. Singh, H. Jones, P. Reiss, M. Bristow, A. Martin, A. Gower, A. McCollam, A.I. Coldea. *Phys. Rev. B*, **105**, 115130. (2022).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.115130>
- [23] M.P. Volkov, B.T. Melekh, R.V. Parfeniev, N.F. Kartenko, L.L. Regel, A.M. Turchaninov, *J. Crystal Growth*, **119**, 122 (1992). DOI: 10.1016/0022-0248(92)90211-Z
- [24] J. Pietosa, D.J. Gawryluk, R. Puzniak, A. Wisniewski, J. Fink-Finowicki, M. Kozlowski, M. Berkowski. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **24**, 265701 (2012).
DOI: 10.1088/0953-8984/24/26/265701
- [25] E. Martinez-Pineiro, R. Escudero. arXiv:1601.01417v1 [cond-mat.supr-con] (2016).
DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1601.01417>
- [26] М.П. Волков, Б.А.-Т. Мелех, В.И. Бахарев, Н.Ф. Картенко, Д.Д. Прокофьев. Тезисы 36 совещания по физике низких температур, с. 301.
- [27] T.J. Liu, X. Ke, B. Qian, J. Hu, D. Fobes, E.K. Vehstedt, H. Pham, J.H. Yang, M.H. Fang, L. Spinu, P. Schiffer, Y. Liu, Z.Q. Mao. *Phys. Rev. B*, **80**, 174509 (2009).
DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.0904.0824>
- [28] A.K. Yadav, A.D. Thakur, C.V. Tomy. *Phys. Proced.*, **49**, 109 (2013). DOI: 10.1016/j.phpro.2013.10.017