

УДК 538.945;548:537.611-44;539.23;539.216.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

**В. А. ЛОМОНОСОВ<sup>1)</sup>, А. Л. ХОЛМЕЦКИЙ<sup>1)</sup>, Л. В. МАХНАЧ<sup>1)</sup>, А. В. АЛДУШЕНКОВ<sup>2)</sup>,  
О. В. ГЕРАЩЕНКО<sup>2)</sup>, И. С. ОКУНЕВ<sup>2)</sup>, М. МАШЛАН<sup>3)</sup>, Т. ЯРМАН<sup>4)</sup>**

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
пл. Академика Курчатова, 1, 123098, г. Москва, Россия

<sup>3)</sup>Университет Палацкого, 511/8 Křižkovského, 77141, г. Оломоуц, Чехия

<sup>4)</sup>Университет Окан, Akfirat – Tuzla, 34959, г. Стамбул, Турция

Представлены результаты синтеза и исследования корреляции структуры и электромагнитных свойств нового класса железосодержащих сверхпроводников состава  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  ( $x = 0,11 \dots 0,15$ ) при совместном анализе данных мёссбауэровских, рентгеновских, магнитных и электрофизических измерений в широком интервале температур ( $T = 4,2 \dots 300,0$  К). Показано возникновение высокотемпературного эффекта Кондо в образце с  $x = 0,15$  при  $T < 40$  К и его дальнейшим переходом в область высокотемпературной сверхпроводимости при  $T < 25$  К для

### Образец цитирования:

Ломоносов В. А., Холмецкий А. Л., Махнач Л. В., Алдушенков А. В., Геращенко О. В., Окунев И. С., Машлан М., Ярман Т. Исследование структуры и свойств высокотемпературных сверхпроводников  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  с помощью эффекта Мёссбауэра // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 43–53.

### For citation:

Lomonosov V. A., Kholmetskii A. L., Makhnach L. V., Alduchenkov A. V., Gerashchenko O. V., Okunev I. S., Mashlan M., Yarman T. Investigation of structure and properties of high-temperature superconductors  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  by means of the Mössbauer effect. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 43–53 (in Russ.).

### Авторы:

**Владимир Александрович Ломоносов** – кандидат химических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией физической химии конденсированных сред химического факультета.

**Александр Леонидович Холмецкий** – доктор технических наук, доцент; заведующий научно-исследовательской лабораторией научного приборостроения физического факультета.

**Леонид Викторович Махнач** – кандидат химических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физической химии конденсированных сред химического факультета.

**Алексей Васильевич Алдушенков** – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова.

**Олег Васильевич Геращенко** – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова.

**Игорь Сергеевич Окунев** – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова.

**Мирослав Машлан** – профессор; проректор по научной работе.

**Толга Ярман** – профессор.

### Authors:

**Vladimir A. Lomonosov**, PhD (chemistry); head of the research laboratory of physical chemistry of condensed systems, faculty of chemistry.

*lva\_minsk@tut.by*

**Alexander L. Kholmetskii**, doctor of science (engineering), doцент; head of the research laboratory of scientific instrument making, faculty of physics.

*alkholmetskii@gmail.com*

**Leonid V. Makhnach**, PhD (chemistry); senior researcher at the research laboratory of physical chemistry of condensed systems, faculty of chemistry.

*lva\_minsk@tut.by*

**Aleksey V. Alduchenkov**, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov.

*aldushchenkov\_av@pnpi.nrcki.ru*

**Oleg V. Gerashchenko**, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov.

*gerashchenko\_ov@pnpi.nrcki.ru*

**Igor S. Okunev**, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov.

*okunev\_is@pnpi.nrcki.ru*

**Miroslav Mashlan**, full professor; vice-rector for scientific research.

*miroslav.maslan@upol.cz*

**Tolga Yarman**, full professor.

*tolgayarman@gmail.com*

составов с  $x = 0,11 \dots 0,14$ . Обнаруженные эффекты позволяют предположить, что взаимодействие магнитных моментов электронов проводимости с магнитными моментами примесей может вносить существенный вклад в формирование куперовских пар железосодержащих сверхпроводников.

**Ключевые слова:** железосодержащие сверхпроводники; мёссбауэровская спектроскопия; высокотемпературный эффект Кондо; магнитные и электрофизические характеристики.

## INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ BY MEANS OF THE MÖSSBAUER EFFECT

V. A. LOMONOSOV<sup>a</sup>, A. L. KHOLMETSII<sup>a</sup>, L. V. MAKHNACH<sup>a</sup>, A. V. ALDUCHENKOV<sup>b</sup>,  
O. V. GERASHCHENKO<sup>b</sup>, I. S. OKUNEV<sup>b</sup>, M. MASHLAN<sup>c</sup>, T. YARMAN<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>b</sup>National Research Center «Kurchatov Institute», 1 Academician Kurchatov Square, Moscow 123098, Russia

<sup>c</sup>Palacky University, 511/8 Křižkovského, Olomouc 77141, Czech Republic

<sup>d</sup>Tepeören Mahallesi, Okan Üniversitesi Tuzla Kampüsü, Akfırat – Tuzla 34959, Tuzla, Istanbul, Turkey

Corresponding author: V. A. Lomonosov (lva\_minsk@tut.by)

The results of investigation of iron-containing superconductors  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  ( $x = 0,11 \dots 0,15$ ) are presented, based on joint analysis of Mössbauer spectroscopy, XRD, magnetic and electrophysical methods. A full suppression of magnetic order in these samples with the appearance of the Kondo effect is shown at  $x = 0,15$  and  $T < 40$  K, as well as the transformation of Kondo effect into high-temperature superconductivity at  $x = 0,11 \dots 0,14$  and  $T < 25$  K. The revealed effects allow assuming a significant contribution of interaction between magnetic moments of conducting electrons and impurities in the Cooper pair formation for iron-containing superconductors.

**Key words:** iron-containing superconductors; Mössbauer spectroscopy; high-temperature Kondo effect; magnetic and electrophysical property.

### Введение

В классических высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) механизм сверхпроводимости объясняется через образование куперовских электронных пар, которые распространяются без потери энергии [1–4]. Согласно общепризнанной теории Бардина – Купера – Шриффера пары удерживаются вместе посредством колебания через основу материала из положительно заряженных ионов [5]. Однако полагается, что этот механизм не объясняет явления высокотемпературной сверхпроводимости в купратных ВТСП (в состав почти всех открытых ВТСП до 2008 г. входил оксид меди), где температура перехода в сверхпроводящее состояние достигает 138 К. В этих соединениях имеются плоскости, содержащие кислород и ионы меди, упакованные в квадратные структуры. Проводимость в них осуществляется путем перескока электрона с одного иона меди на другой, при этом они образуют пару (механизм до настоящего времени остается невыясненным). Новые ВТСП на основе арсенидов железа также имеют аналогичную структуру, т. е. являются многослойными материалами, содержат плоскости железа и мышьяка, вдоль которых электроны, вероятно, и скользят. Тем не менее между этими типами соединений имеется ряд существенных отличий. Качественные расчеты показывают, что механизмы высокотемпературной сверхпроводимости в них не могут быть тождественны друг другу. В частности, обнаружено, что новые ВТСП способны генерировать магнитное поле, на порядок превышающее значения, достигнутые в купратных сверхпроводниках [4]. Это открывает новые перспективы для практического использования сверхпроводников на основе арсенида железа.

С точки зрения новых возможностей в проведении структурно-аналитических исследований FeAs-сверхпроводники также являются интересными объектами, поскольку представляют собой соединения, богатые железом, т. е. обладающие магнитными свойствами, а переход в сверхпроводящее состояние наблюдается у них на границе магнитной неустойчивости, чего ранее не обнаруживали в классических сверхпроводящих материалах. Кроме того, наличие железа в структуре соединения позволяет

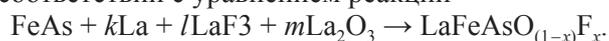
дополнить набор традиционных структурно-аналитических методов, используемых в исследовании ВТСП, новым методом мёссбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$ . Эффект Мёссбауэра потенциально может стать тем методом исследования, с помощью которого можно получить качественно новую информацию о механизме высокотемпературной сверхпроводимости и разработке технологий для целенаправленного повышения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Одним из представителей вышеуказанного класса ВТСП-материалов выступают оксиарсениды железа и лантана –  $\text{LaFeAsO}$ . Данное соединение является парамагнитным при комнатной температуре и переходит в антиферромагнитное состояние при температуре около 140 К, оставаясь в нем до температуры 4,2 К [6–8]. Легирование фтором при  $x \geq 0,10$  ( $\text{LaFeAsO}_{0,89}\text{F}_{0,11}$ ) приводит к разрушению антиферромагнетизма: магнитное поле на ядрах железа остается равным нулю на всем температурном интервале от комнатной температуры до температуры жидкого гелия. В [6] сделан вывод о том, что разрушение антиферромагнитного состояния  $\text{LaFeAsO}$  при его легировании фтором прямо связано с проявлением этим соединением свойства сверхпроводимости: последнее наблюдалось только в тех случаях, когда магнитное поле на ядрах железа оставалось равным нулю на всем исследуемом температурном интервале. В то же время очевидно, что полученные результаты явно не исчерпывают возможностей эффекта Мёссбауэра в исследовании новых ВТСП. Таким образом, цель настоящего исследования – разработать методы и воспроизводимые технологии получения высокотемпературных сверхпроводящих соединений  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ , изучить ряд физических эффектов, которые могут влиять на свойства как ВТСП, так и наноматериалов на их основе [9–11].

### Образцы и методы исследований

Синтез соединений общей формулы  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ , где  $x = 0,11 \dots 0,15$ , осуществлялся путем твердофазного взаимодействия (керамическая технология) с использованием прекурсора  $\text{FeAs}$ , являющегося основным компонентом при дальнейшем получении высокотемпературного сверхпроводника. Для получения арсенида железа брали мелкодисперсные порошки карбонильного железа и металлического мышьяка (марки «ос. ч.»). Синтез проводился в соответствии с реакцией  $\text{Fe} + \text{As} \rightarrow \text{FeAs}$  (с 0,3 мас. % избытком мышьяка). Перетертую смесь порошков прессовали, заворачивали в танталовую фольгу и помещали в кварцевую пробирку. Затем ее запаивали, предварительно откачав из нее воздух и продув водородом (для удаления адсорбированного кислорода). Обжиг осуществляли в две стадии: в течение 4 ч при температуре 400–450 °С и в течение 20 ч при температуре 600–650 °С со скоростью нагрева 50 град/ч.

Синтез сверхпроводящего соединения  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  ( $x = 0,11 \dots 0,15$ ) осуществлялся также методом твердофазного спекания в соответствии с уравнением реакции



Взаимодействие реагентов протекало в вакууме по следующей схеме: 1 – медленный нагрев реагентов до 900 °С (при скорости не более 50 град/ч) и выдержка в течение 10 ч; 2 – нагрев до 1100 °С и выдержка в течение 50 ч; 3 – перетирание, вакуумирование и медленный нагрев до 1150 °С с выдержкой в течение 20 ч. Конечные образцы представляли собой тороиды с внешним диаметром 12 мм, внутренним – 9,5 мм и высотой 5,0 мм. Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) и мёссбауэровских исследований образцы (в частности, составы  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  и  $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$ ) перетирались в порошок.

Образование фаз и полноту протекания реакций контролировали с помощью РФА, который проводился при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре HZG 4A компании *Carl Zeiss* (Йена, Германия) с излучением  $\text{CoK}_\alpha$  и марганцевым фильтром при токе 30 мА и напряжении 40 кВ.

Магнитные и электрофизические свойства ВТСП-образцов на основе арсенида железа исследовались на тороидальных образцах по стандартной 4-контактной схеме. Образец разрезался пополам, на полученное полукольцо наносились токовые и потенциальные контакты, внешнее постоянное магнитное поле прикладывалось перпендикулярно электрическому току. Плотность критического тока определялась по линейному участку вольт-амперной характеристики при  $j > j_c$ , экстраполяцией к  $E = 0$ , а удельное сопротивление находилось по наклону вольт-амперной характеристики.

Сопротивление образцов  $R$  измерялось прямым методом с фиксацией разности потенциалов  $V$  на их краях при токе  $I = 24,7$  мА. Тогда по закону Ома  $R = \frac{V}{I}$ .

Для проведения измерений при низких температурах образец помещался в сосуд Дьюара с жидким гелием. Температура измерялась германиевым термометром сопротивления ТПК-51 с точностью до 0,01 К, нагрев термометра измерительным током отсутствовал.

Измерения мёссбауэровских спектров проводились с источником резонансного излучения  $^{57}\text{Co}$  (Rh) активностью 0,6 ГБк в геометрии пропускания. При мёссбауэровских измерениях в области низких температур образцы помещались в рабочую камеру криогенной системы *Oxford Instruments*. Внешнее магнитное поле величиной до 5 Тл прикладывалось в параллельном направлении по отношению к оси распространения пучка гамма-квантов. Для определения спектров использовался высокоэкспрессный мёссбауэровский спектрометр MS-2000 [12]. Время измерения на каждом образце составляло  $\approx 10$  ч.

### Экспериментальные результаты

В настоящем разделе представлены экспериментальные результаты, полученные для образцов  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  при значениях  $x = 0,12$  и  $x = 0,15$ . Такой выбор обусловлен тем, что данные по образцам в интервале  $x = 0,11 \dots 0,14$  близки друг к другу с незначительным отличием в критической температуре перехода образцов в сверхпроводящее состояние. Образец со значением  $x = 0,15$  занимает особое место в этом ряду, поскольку на нем впервые наблюдался высокотемпературный эффект Кондо [10].

*Образец  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ .* Дифрактограмма РФА для этого образца приведена на рис. 1. Измерения проводились с излучением  $\text{CoK}_\alpha$  в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $70^\circ$ . Для анализа дифрактограмм использовалась программа *TREOR 90* [13]. Результаты подтвердили образование твердого раствора на основе легированного фтором соединения  $\text{LaFeAsO}$ , содержание которого составляет  $\approx 98\%$ . Рефлексов исходных реагентов или примесных фаз не обнаружено (в рамках возможностей прибора вероятно наличие следовых количеств  $\text{LaOF}$ ). Установлено, что соединение  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  кристаллизуется в тетрагональную кристаллическую структуру, состоящую из чередующихся слоев Fe-As и La-O, со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 0,3998$  нм;  $c = 0,8735$  нм. Этот результат согласуется с данными [14]. Атомы железа и кислорода расположены в центре слегка искаженных As- и La-тетраэдров. При этом As-тетраэдры сжимаются в  $c$ -направлении, расстояние Fe-As равно 0,241 нм (0,234 нм по данным [14]), а углы As-Fe-As имеют значения  $107,5^\circ$  ( $105,8^\circ$  по [16]) и  $113,5^\circ$  ( $117,1^\circ$  по [14]). Каждый атом железа также связан с соседними атомами железа вдоль плоскости квадратной решетки размером 0,285 нм (0,283 нм по [14]).

Измерение сопротивления образца проводилось в интервале температур от 4,2 до 300,0 К. Наиболее интересная область зависимости сопротивления от температуры ( $T < 80$  К) представлена на рис. 2.

Результаты магнитных измерений и ход кривой магнитной индукции в зависимости от температуры приведены на рис. 3.

На рис. 4 представлены мёссбауэровские спектры образца  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ , измеренные при температурах  $T = 5$  К (рис. 4, а) и  $T = 300$  К (рис. 4, б).

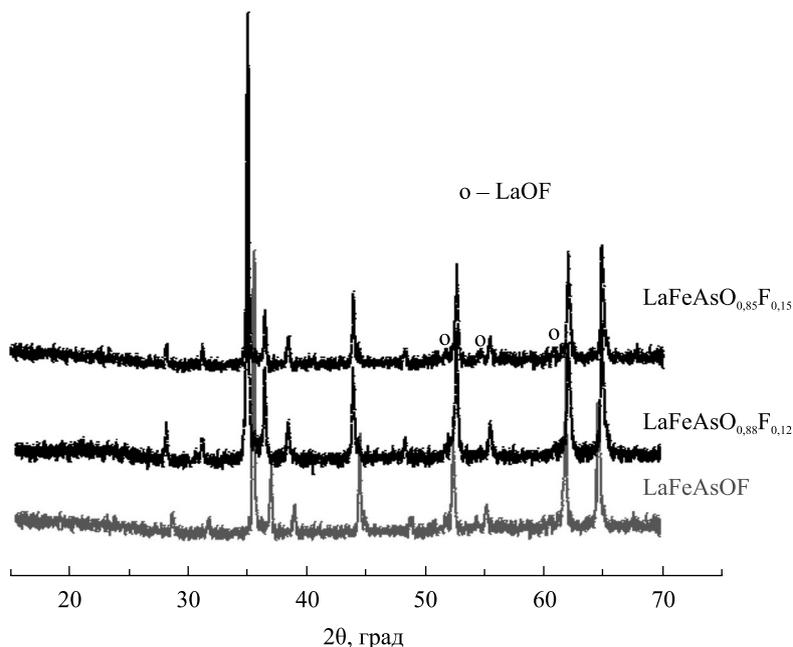


Рис. 1. Дифрактограмма соединений  $\text{LaFeAsOF}$  (для сравнения),  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  и  $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$

Fig. 1. XRD patterns of the samples  $\text{LaFeAsOF}$  (for comparison),  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  and  $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$

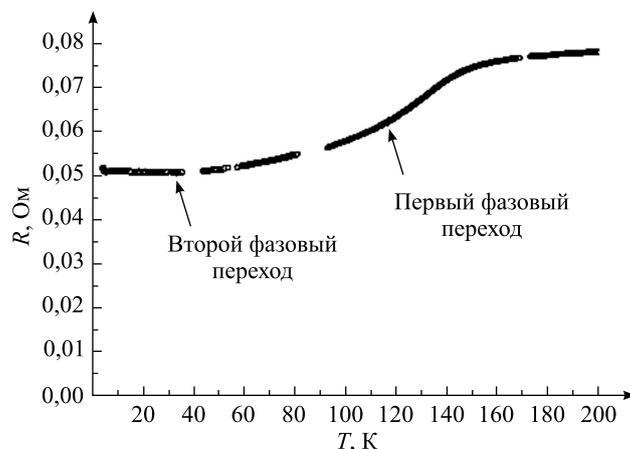
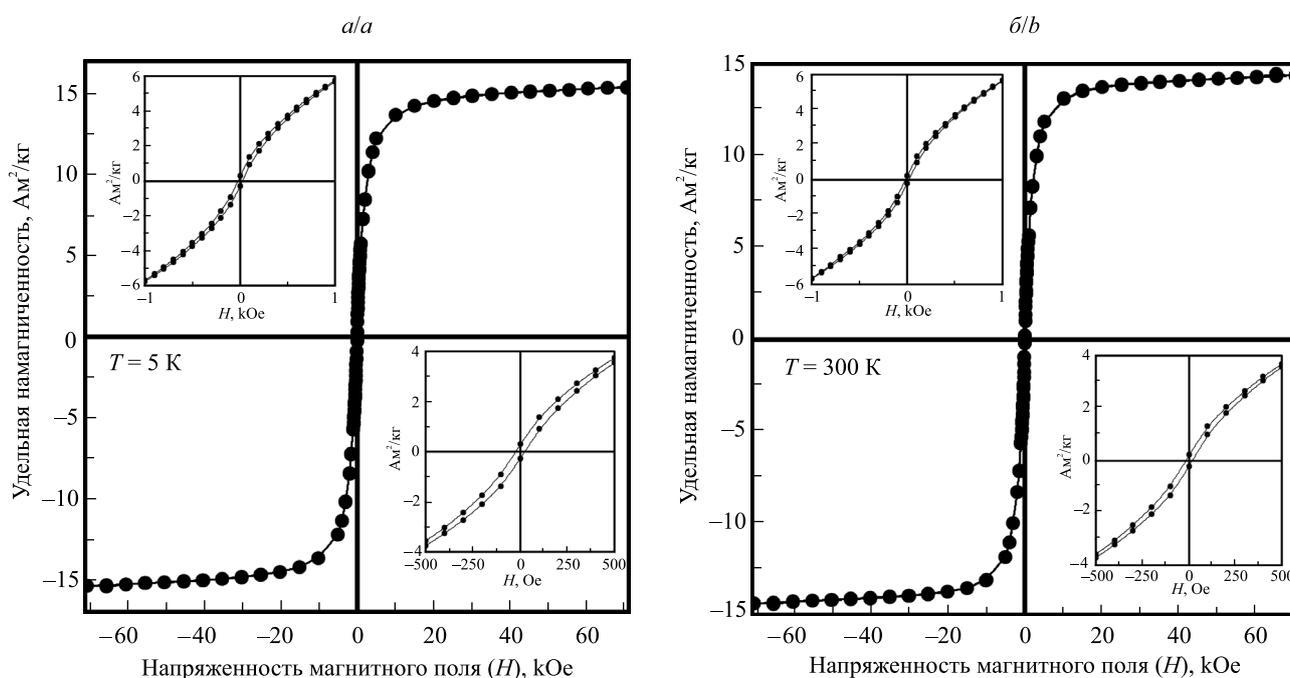


Рис. 2. Зависимость сопротивления  $R$  от температуры  $T$  в диапазоне температур от 5 до 80 К для образца  $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$   
Fig. 2. Dependence of resistance  $R$  on temperature  $T$  at the temperature range 5...80 K for the sample  $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$



Образец	$T$ , К	$M_{\text{max}+}$ , Ам <sup>2</sup> /кг	$M_{\text{max}-}$ , Ам <sup>2</sup> /кг	$H_{C+}$ , Oe	$H_{C-}$ , Oe	$M_{R+}$ , Ам <sup>2</sup> /кг	$M_{R-}$ , Ам <sup>2</sup> /кг
$\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$	5	15,3770	-15,3783	-25	24	0,2966	-0,2886
$\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$	300	14,3657	-14,3626	-18	15	0,2218	-0,2183

Рис. 3. Кривые гистерезиса образца  $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  при  $T = 5$  К (а) и  $T = 300$  К (б) и их параметры:  
 $M_{\text{max}+}$  (7 Тл) – максимальная намагниченность при 7 Тл;  $M_{\text{max}-}$  (-7 Тл) – минимальная намагниченность при -7 Тл;  
 $H_{C+}$  – положительная коэрцитивная сила;  $H_{C-}$  – отрицательная коэрцитивная сила;  
 $M_{R+}$  – положительная остаточная намагниченность;  $M_{R-}$  – отрицательная остаточная намагниченность  
Fig. 3. Hysteresis loops for sample  $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  at  $T = 5$  К (а) and  $T = 300$  К (б), and their parameters:  
 $M_{\text{max}+}$  (7 T) is a maximum magnetization at 7 T;  $M_{\text{max}-}$  (-7 T) is a maximum magnetization at -7 T;  $H_{C+}$  is a positive coercivity;  
 $H_{C-}$  is negative coercivity;  $M_{R+}$  is a positive remanent magnetization;  $M_{R-}$  is a negative remanent magnetization

Образец  $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ . Дифрактограмма РФА для этого образца практически не отличается от дифрактограммы для рассмотренного состава  $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  и характеризуется идентичными параметрами значений элементарной ячейки (см. рис. 1). Измерение сопротивления данного образца также проводилось в широком интервале температур – от 4,2 до 300,0 К. Наиболее интересная область зависимости сопротивления от температуры ( $T < 80$  К) приведена на рис. 5.

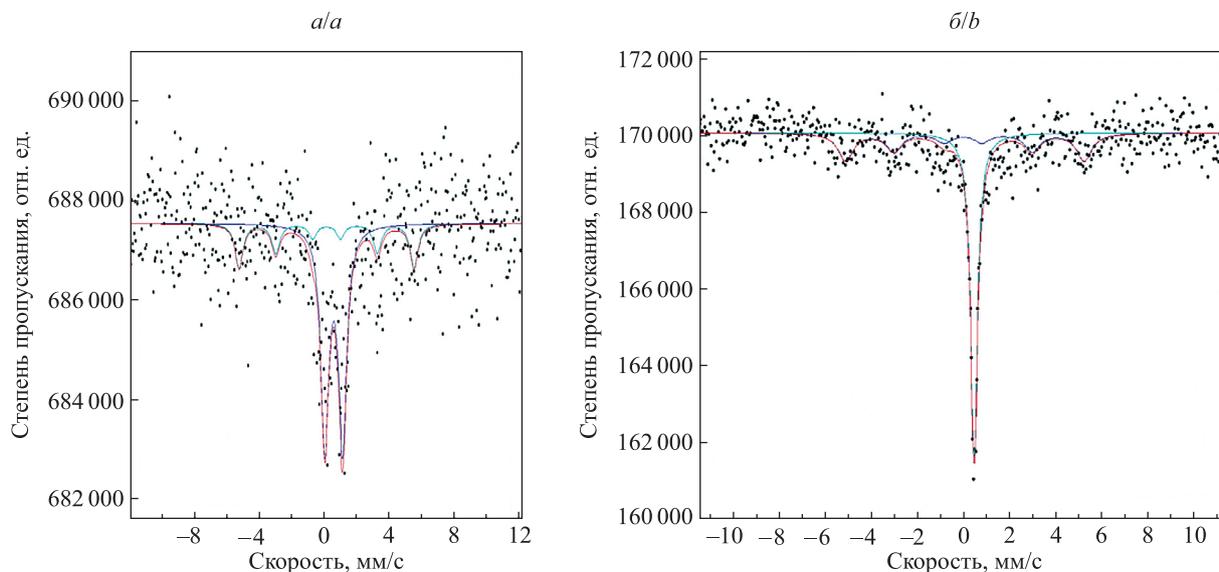


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр образца  $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ , измеренный при  $T = 5 \text{ K}$  (а) и  $T = 300 \text{ K}$  (б).  
 Появление квадрупольного расщепления линий при  $T = 5 \text{ K}$  специфично для данного образца и не наблюдалось при других значениях  $x = 0,11 \dots 0,14$

Fig. 4. Mössbauer spectra of  $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  at  $T = 5 \text{ K}$  (a) and  $T = 300 \text{ K}$  (b).  
 The emergence of quadruple splitting of resonant lines at  $T = 5 \text{ K}$  represents a specific effect for this sample, which was not observed at other values of  $x = 0.11 \dots 0.14$

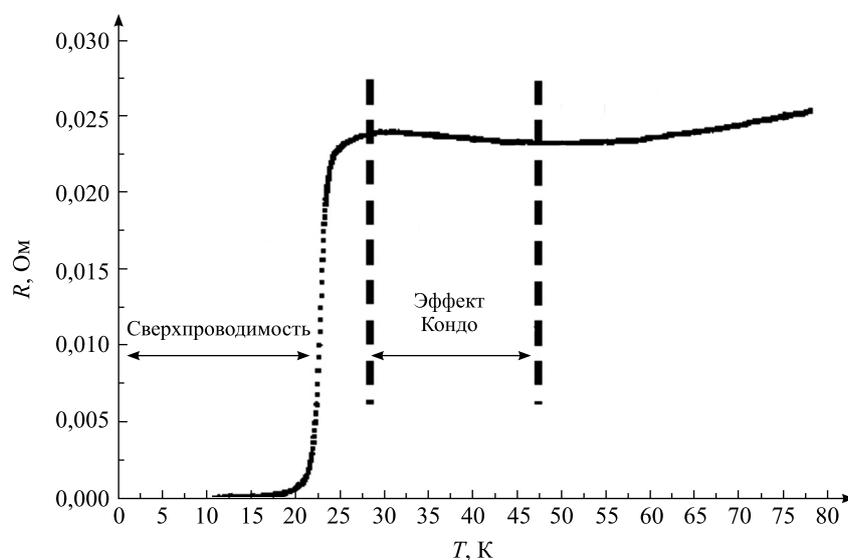
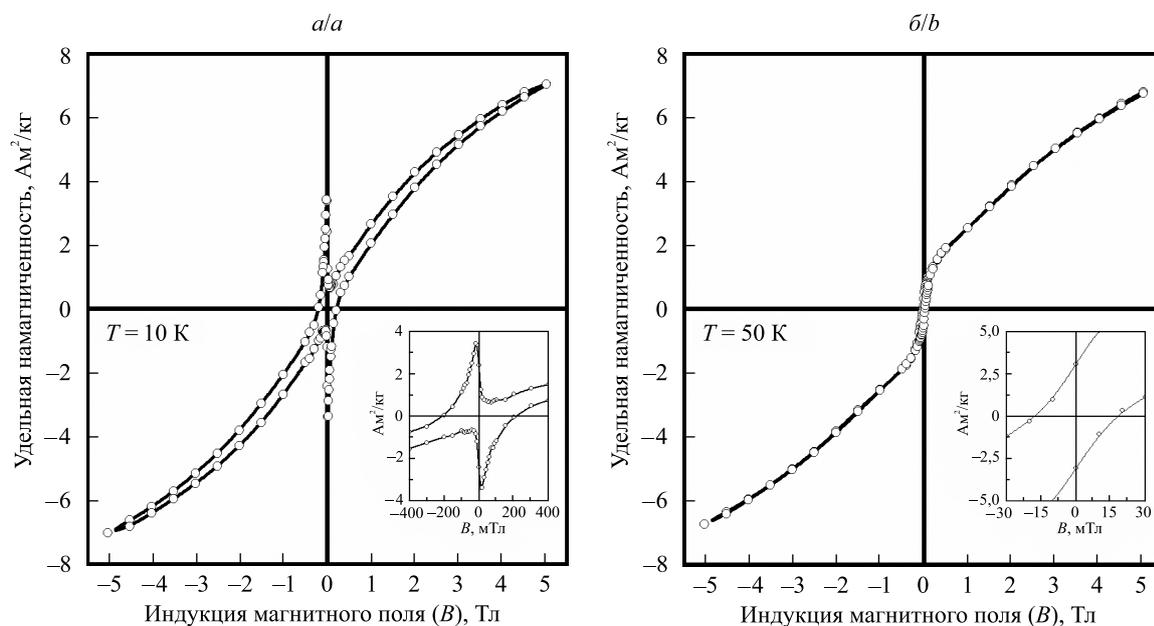


Рис. 5. Зависимость сопротивления  $R$  от температуры  $T$  в диапазоне температур от 5 до 80 К для образца  $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ .  
 Вертикальные пунктирные линии показывают температурные области эффекта Кондо и сверхпроводимости

Fig. 5. Dependence of resistance  $R$  on temperature  $T$  at the temperature range 5...80 K for the  $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$  sample.  
 Vertical dot lines show the temperature ranges for the Kondo effect and high-temperature superconductivity, correspondingly

На рис. 6 представлены результаты магнитных измерений для образцов состава  $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ . Мёссбауэровские спектры образца  $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ , измеренные в температурном интервале от 5 до 300 К, содержат единичную линию в районе нулевой относительной скорости, параметры которой близки к параметрам линии на рис. 4, б, полученным для образца  $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ . Параметры спектров практически не зависят от температуры и характеризуются величиной изомерного сдвига  $\delta = (0,58 \pm 0,01) \text{ мм/с}$  и шириной линии  $\Gamma = (0,32 \pm 0,01) \text{ мм/с}$ . Эти результаты соответствуют данным [15], согласно которым образцы  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)\text{F}_x}$  при  $x > 0,10$  представляют собой парамагнетики в широком температурном интервале – от 4,2 до 300,0 К.

Дополнительно к проведенным измерениям нами исследовалась трансформация мёссбауэровских параметров спектра образца при наложении внешнего магнитного поля, показывающих возникновение магнитной сверхтонкой структуры (рис. 7).



$T, K$	$M_{\max+} (5 \text{ Тл}), \text{Am}^2/\text{кг}$	$M_{\max-} (-5 \text{ Тл}), \text{Am}^2/\text{кг}$	$B_{C+}, \text{мТл}$	$B_{C-}, \text{мТл}$	$M_{R+}, \text{Am}^2/\text{кг}$	$M_{R-}, \text{Am}^2/\text{кг}$
10	0,70	-0,70	211,79	-209,47	0,24	-0,24
50	0,68	-0,67	17,75	-17,80	0,03	-0,03

Рис. 6. Кривые гистерезиса тороидального образца  $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$  при  $T = 10 \text{ K}$  (а) и  $T = 50 \text{ K}$  (б) и их параметры. Обозначения соответствуют приведенным на рис. 3

Fig. 6. Hysteresis loops for the sample  $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$  at  $T = 10 \text{ K}$  (a) and  $T = 50 \text{ K}$  (b) and their parameters. The designations correspond to fig. 3

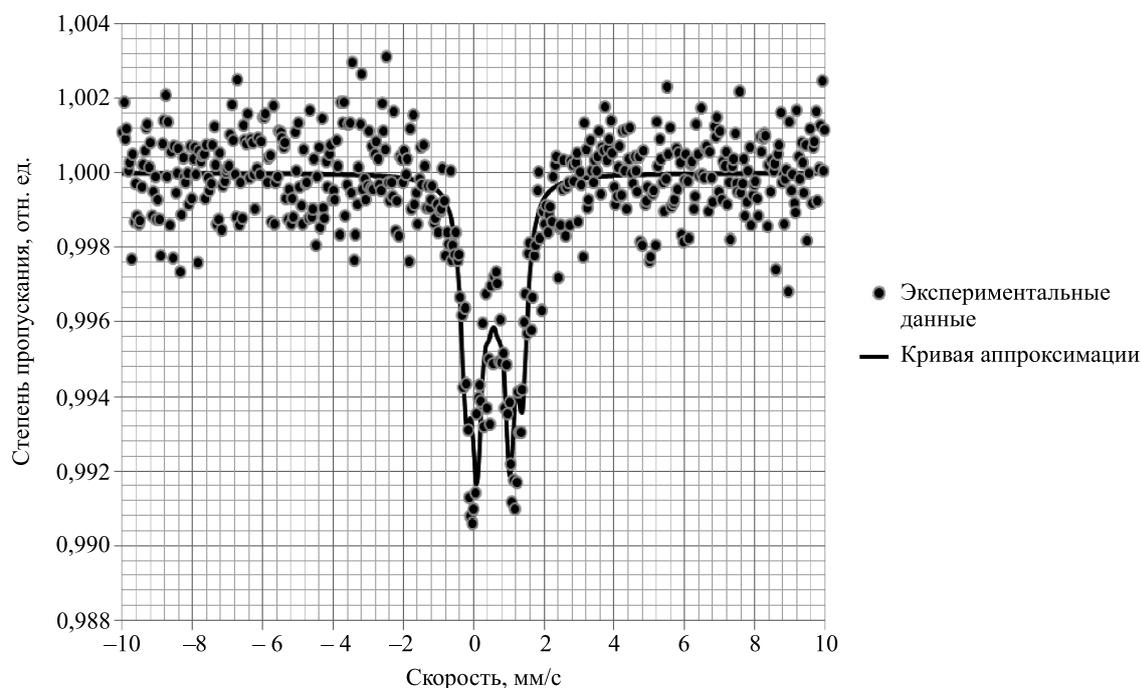


Рис. 7. Мёссбауэровский спектр образца  $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$ , измеренный при  $T = 5 \text{ K}$  при наложении внешнего магнитного поля  $B = 5 \text{ Тл}$ . Магнитное сверхтонкое расщепление резонансных линий показывает появление дальнего магнитного порядка со значением эффективного магнитного поля на резонансных ядрах  $H_{ef} = 45,5 \pm 0,5 \text{ kOe}$

Fig. 7. Mössbauer spectrum of the  $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$  sample at  $T = 5 \text{ K}$  obtained in the presence of external magnetic field  $B = 5 \text{ T}$ . The magnetic hyperfine splitting of resonant lines indicates the appearance of long-range magnetic ordering with the effective magnetic field on resonant nuclei  $H_{ef} = 45.5 \pm 0.5 \text{ kOe}$

### Анализ и интерпретация данных

При анализе полученных данных для образца  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  выявлена специфическая зависимость сопротивления образца от температуры, показывающая, что при температуре  $\approx 50$  К классическая зависимость (т. е. снижение сопротивления образца с уменьшением его температуры) приобретает инверсный характер, при котором дальнейшее снижение температуры приводит к возрастанию сопротивления. Этот результат наглядно продемонстрировано на рис. 8, представляющем собой укрупненный фрагмент рис. 2 при  $T < 50$  К.

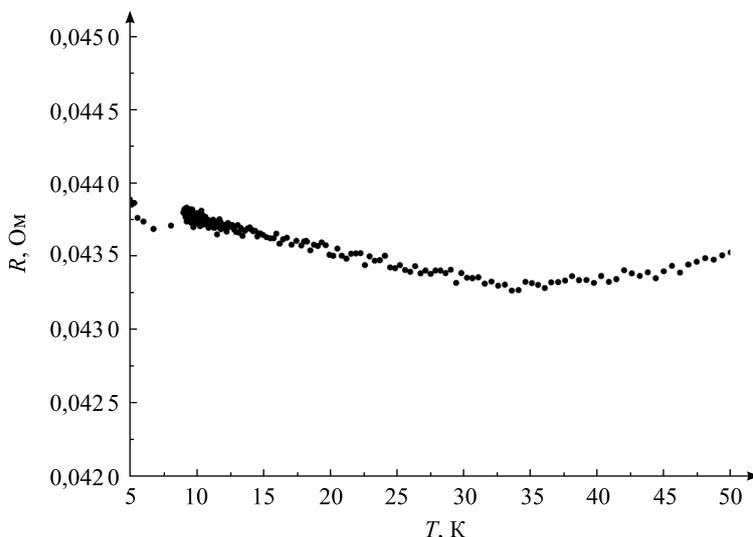


Рис. 8. Ход кривой удельного сопротивления тороидального образца  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  в зависимости от температуры при  $T < 50$  К

Fig. 8. Resistivity of the toroidal sample  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  versus the temperature at  $T < 50$  К

Подобный эффект, предсказанный Кондо [16], действительно наблюдался другими авторами, но только при низких температурах (близких к температуре жидкого гелия). В то же время наблюдаемый нами высокотемпературный эффект Кондо, по-видимому, обнаружен впервые. Как известно, данный эффект имеет место при определенной зависимости удельного сопротивления образца от температуры согласно уравнению

$$\rho(T) = \rho_0 + aT^2 + bT^5 + c \ln \frac{d}{T},$$

где  $\rho_0$  – остаточное удельное сопротивление;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  – константы.

Член  $aT^2$  описывает ферми-вклад,  $bT^5$  – вибрации решетки, последний член в правой части уравнения – эффект Кондо, который возникает при низких температурах и сильной связи между магнитными моментами примеси и электронов проводимости. Как видно из уравнения, при доминирующем вкладе этого слагаемого производная  $d\rho/dT$  становится отрицательной, что означает увеличение удельного сопротивления образца при уменьшении его температуры согласно полученным нами данным (см. рис. 8).

Обнаруженная зависимость (см. рис. 8) свидетельствует об аномально сильном взаимодействии между спинами электронов проводимости и спинами примесей при  $x = 0,15$ . В [10] было предположено, что появление сильной спиновой связи – специфический эффект, возникающий в результате фазового перехода второго рода для образца  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  при температурах около 40 К (см. рис. 2), впервые обнаруженного нами для этого образца, и приводящий к квадрупольному расщеплению резонансной линии в его мессбауэровском спектре (см. рис. 4, а). Это свидетельствует о структурной перестройке исследуемого соединения с появлением градиента электрического поля на резонансных ядрах. Однако возникновение эффекта Кондо также наблюдалось и для других образцов  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  в интервале значений  $x = 0,11 \dots 0,14$ , для которых не зафиксирован фазовый переход второго рода при температурах около 40 К. Поэтому логично предположить, что природа эффекта Кондо в исследуемых образцах достаточно универсальна и не связана с возможной модификацией решетки  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  при различных температурах, а полностью определяется интенсивностью взаимодействия магнитных моментов электронов проводимости и примесных центров. При этом следует иметь в виду, что при достаточно

высокой интенсивности такого взаимодействия (в частности, для образца  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ ) эффекта высокотемпературной сверхпроводимости не возникает и сопротивление образца остается конечным по крайней мере до значения  $T = 5$  К (см. рис. 2). Отсутствие сверхпроводимости в образце  $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  также подтверждается данными магнитных измерений, представленными на рис. 3. В связи с этим можно сделать вывод о том, что при достаточно низкой температуре (в нашем случае при  $T < 50$  К) взаимодействие магнитных моментов примесей и электронов проводимости становится настолько интенсивным, что эффект Кондо подавляет эффект сверхпроводимости.

В то же время при значениях  $x = 0,11 \dots 0,14$  наблюдается качественно иная ситуация: эффект Кондо также имеет место при  $T < 50$  К (см. рис. 5), однако при температуре ниже 30 К происходит его трансформация в высокотемпературную сверхпроводимость, и такая трансформация, по нашим данным, зафиксирована впервые в исследовании этого явления. Возникновение сверхпроводящего состояния в этих образцах также подтверждается данными магнитных измерений, представленными на рис. 6. Полученные результаты показывают, что исследуемое соединение – сверхпроводник второго рода, находящийся в состоянии Мейснера и проявляющий диамагнетизм ниже критического поля  $B_{C1} \approx 20$  мТл. Из экстраполяции петли магнитного гистерезиса при  $T = 10$  К, приведенной на рис. 6, можно оценить величину второго критического поля  $B_{C2} \approx 500$  мТл. Магнитные вихри в сверхпроводнике формируются между двумя указанными значениями критических магнитных полей. Плотность вихрей повышается с возрастанием напряженности магнитного поля. При величине поля выше критического значения  $B_{C2}$  сверхпроводимость разрушается и парамагнитный характер доминирует в магнитной петле гистерезиса.

Таким образом, наблюдаемая трансформация эффекта Кондо в высокотемпературную сверхпроводимость позволяет сделать принципиальный вывод о том, что взаимодействие между спинами электронов и магнитными моментами примесей может играть важную роль в формировании куперовских пар в железосодержащих сверхпроводниках. Это обстоятельство стимулировало наши исследования по взаимодействию магнитных моментов как в свободном состоянии, так и в твердых телах, а также в квантовом [17] и квазиклассическом [18; 19] пределах, которые качественно подтверждают правильность данного вывода.

Дополнительным экспериментальным подтверждением этого предположения служит и то, что появление высокотемпературной сверхпроводимости в составах  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  строго коррелирует с разрушением дальнего магнитного порядка в образцах вплоть до температуры жидкого гелия, наблюдаемым при  $x > 0,10$ . Этот результат был обнаружен ранее другими авторами [6–8] и подтвержден нашими исследованиями, в частности отсутствием сверхтонкого магнитного расщепления мессбауэровских линий на рис. 4. Объяснение данного результата становится очевидным в силу того, что при наличии дальнего магнитного порядка взаимодействие между магнитными моментами электронов проводимости и примесными элементами было бы пренебрежимо малым в сравнении с другими магнитными эффектами в образце.

В то же время при наложении внешнего магнитного поля на парамагнитные образцы  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  дальний порядок снова появляется с возникновением локального магнитного поля на резонансных ядрах  $H_{ef} = 45,5 \pm 0,5$  кОе (рис. 7). В этом случае можно предположить, что индуцируемый внешним магнитным полем дальний магнитный порядок обусловлен поляризацией магнитных моментов примесных центров в наложенном магнитном поле, что служит еще одним подтверждением сильной магнитной связи между магнитными моментами примесных центров и электронами проводимости.

Вместе с тем необходимо иметь в виду, что слишком высокая интенсивность эффекта Кондо может подавлять эффект сверхпроводимости, что, в частности, наблюдается при значении  $x = 0,15$ , которое близко к пределу растворимости фтора. Это позволяет предположить, что интенсивность эффекта Кондо возрастает с приближением к этому пределу. При этом уменьшение величины эффекта Кондо будет способствовать повышению критической температуры ВТСП на основе арсенида железа, и, по нашему заключению, с этой целью следует использовать легирующие элементы с более высокой растворимостью, чем у фтора (в частности, водород [15]). В то же время обнаруженная трансформация высокотемпературного эффекта Кондо в ВТСП свидетельствует о том, что сильное взаимодействие между спинами электронов и магнитными моментами примесей играет важную роль в формировании куперовских пар в железосодержащих сверхпроводниках, поэтому полное подавление эффекта Кондо может также привести к исчезновению эффекта высокотемпературной сверхпроводимости.

## Заключение

В результате выполненного исследования методом твердофазного спекания синтезированы однофазные образцы состава  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$  ( $x = 0,11 \dots 0,15$ ) с содержанием сверхпроводящей фазы до 98 %. При измерении полного импеданса синтезированных образцов обнаружен высокотемператур-

ный эффект Кондо (инверсная зависимость сопротивления образца от температуры), свидетельствующий о сильной связи магнитных моментов примесных центров с магнитными моментами электронов проводимости. Наблюдается трансформация данного эффекта в ВТСП в образцах  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)\text{F}_x}$  с  $x = 0,11 \dots 0,14$  при температуре  $\approx 25$  К. На основе известной физической интерпретации эффекта Кондо, предполагающей существенное взаимодействие спинов электронов проводимости с магнитными моментами примесей в кристалле и определяющей дальний магнитный порядок в образце при наложении внешнего магнитного поля, подтверждается предварительный вывод о значительном вкладе указанного эффекта в механизм высокотемпературной сверхпроводимости. При сравнительном анализе экспериментальных данных мёссбауэровской спектроскопии, рентгеновских, магнитных и электрических измерений для ВТСП  $\text{LaFeAsO}_{(1-x)\text{F}_x}$  при значениях  $x = 0,11 \dots 0,15$  показано, что с приближением  $x$  к пределу растворимости фтора в указанных образцах возрастает вероятность возникновения эффекта Кондо, что вызывает резкое снижение критической температуры перехода ( $T_c$ ) образцов в сверхпроводящее состояние. Для повышения значения  $T_c$  на основе арсенида железа необходим выбор легирующих элементов с более высоким пределом растворимости по сравнению с фтором, например водорода.

Полученные результаты играют важную роль в понимании механизма высокотемпературной сверхпроводимости в некупратных сверхпроводниках, а также вносят вклад в дальнейшую разработку методов повышения критической температуры сверхпроводников этого типа.

### Библиографические ссылки

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., et al. Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05\text{--}0.12$ ) with  $T_c = 26$  K // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, issue 11. P. 3296–3297. DOI: 10.1021/ja800073m.
2. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride // *Nature*. 2001. Vol. 410. P. 63–64. DOI: 10.1038/35065039.
3. Chen X. H., Wu T., Wu G., et al. Superconductivity at 43 K in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  // *Nature*. 2008. Vol. 453. P. 761–762. DOI: 10.1038/nature07045.
4. Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Высокотемпературные сверхпроводники на основе FeAs-соединений. Москва ; Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009.
5. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R. Microscopic theory of superconductivity // *Phys. Rev.* 1957. Vol. 106, issue 1. P. 162–164. DOI: 10.1103/PhysRev.106.162.
6. Kitao S., Kobayashi Y., Higashitaniguchi S., et al. Spin Ordering in  $\text{LaFeAsO}$  and its Suppression in Superconductor  $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  Probed by Mössbauer Spectroscopy // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. Vol. 77, № 10. Article ID: 103706. DOI: 10.1143/JPSJ.77.103706.
7. Klauss H.-H., Luetkens H., Klingeler R., et al. Commensurate Spin Density Wave in  $\text{LaFeAsO}$ : A Local Probe Study // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. Article ID: 077005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.077005.
8. Nowik I., Felner I., Awana V. P. S., et al.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and magnetic measurement studies of oxygen deficient  $\text{LaFeAsO}$  // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, № 29. Article ID: 292201. DOI: 10.1088/0953-8984/20/29/292201.
9. Окунев И. С., Алдушенков А. В., Холмецкий А. Л. и др. Исследование новых высокотемпературных сверхпроводящих соединений на основе арсенида железа мёссбауэровскими методами. СПб. : ПИЯФ № 2855, 2011.
10. Alduschenkov A. V., Geraschenko O. V., Kholmetskii A. L., et al. Mössbauer investigation of superconductors  $\text{LaFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{As}$  and high-temperature Kondo effect // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2014. Vol. 27, issue 8. P. 1825–1829. DOI: 10.1007/s10948-014-2531-2.
11. Alduschenkov A. V., Geraschenko O. V., Kholmetskii A. L., et al. Mössbauer study of superconductors  $\text{LaFeO}_{0.88}\text{F}_{0.12}\text{As}$  // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. Vol. 28, issue 9. P. 2657–2662. DOI: 10.1007/s10948-015-3088-4.
12. Kholmetskii A. L., Evdokimov V. A., Mashlan M., et al. Mössbauer instrument package MS-2000IP // *Hyperfine Interact.* 2004. Vol. 156, issues 1–4. P. 3–8. DOI: 10.1023/B:HYPE.0000043200.50133.5c.
13. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. TREOR, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries // *J. Appl. Cryst.* 1985. Vol. 18. P. 367–370. DOI: 10.1107/S0021889885010512.
14. Boeri L., Dolgov O. V., Golubov A. A. Is  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  an Electron-Phonon Superconductor? // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.026403.
15. Kondo J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys // *Prog. Theor. Phys.* 1964. Vol. 32, issue 1. P. 37–49. DOI: 10.1143/PTP.32.37.
16. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Hyperfine spin-spin interaction and Zeeman effect in the pure bound field theory // *Eur. Phys. J. Plus.* 2012. Vol. 127, issue 4. DOI: 10.1140/epjp/i2012-12044-8.
17. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Force law in material media and quantum phases // *EPL*. 2016. Vol. 113, № 1. Article ID: 14003.
18. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Force law in material media, hidden momentum and quantum phases // *Ann. Phys.* 2016. Vol. 369. P. 139–160. DOI: 10.1016/j.aop.2016.03.004.
19. Геращенко О. В., Холмецкий А. Л., Машилан М. и др. Критическое состояние и низкополевая электродинамика в поликристаллических сверхпроводниках  $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$  // *Журн. эксперим. теор. физики*. 2015. Т. 147, вып. 6. С. 1196–1203. DOI: 10.7868/S0044451015060142.

## References

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., et al. Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05\text{--}0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, issue 11. P. 3296–3297. DOI: 10.1021/ja800073m.
2. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*. 2001. Vol. 410. P. 63–64. DOI: 10.1038/35065039.
3. Chen X. H., Wu T., Wu G., et al. Superconductivity at 43 K in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Nature*. 2008. Vol. 453. P. 761–762. DOI: 10.1038/nature07045.
4. Izyumov Y. A., Kurmaev E. Z. [High temperature superconductors based on iron arsenide composition]. Moscow ; Izhevsk : NITs «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika», 2009 (in Russ.).
5. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R. Microscopic theory of superconductivity. *Phys. Rev.* 1957. Vol. 106, issue 1. P. 162–164. DOI: 10.1103/PhysRev.106.162.
6. Kitao S., Kobayashi Y., Higashitaniguchi S., et al. Spin Ordering in  $\text{LaFeAsO}$  and its Suppression in Superconductor  $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  Probed by Mössbauer Spectroscopy. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. Vol. 77, No. 10. Article ID: 103706. DOI: 10.1143/JPSJ.77.103706.
7. Klauss H.-H., Luetkens H., Klingeler R., et al. Commensurate Spin Density Wave in  $\text{LaFeAsO}$ : A Local Probe Study. *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. Article ID: 077005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.077005.
8. Nowik I., Felner I., Awana V. P. S., et al.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and magnetic measurement studies of oxygen deficient  $\text{LaFeAsO}$ . *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, No. 29. Article ID: 292201. DOI: 10.1088/0953-8984/20/29/292201.
9. Okunev I. S., Alduschenkov A. V., Kholmetskii A. L., et al. [Investigation of new high-temperature superconductors-containing by means of the Mössbauer effect]. Saint Petersburg : PIYAF No. 2855, 2011 (in Russ.).
10. Alduschenkov A. V., Geraschenko O. V., Kholmetskii A. L., et al. Mössbauer investigation of superconductors  $\text{LaFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{As}$  and high-temperature Kondo effect. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2014. Vol. 27, issue 8. P. 1825–1829. DOI: 10.1007/s10948-014-2531-2.
11. Alduschenkov A. V., Geraschenko O. V., Kholmetskii A. L., et al. Mössbauer study of superconductors  $\text{LaFeO}_{0.88}\text{F}_{0.12}\text{As}$ . *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. Vol. 28, issue 9. P. 2657–2662. DOI: 10.1007/s10948-015-3088-4.
12. Kholmetskii A. L., Evdokimov V. A., Mashlan M., et al. Mössbauer instrument package MS-2000IP. *Hyperfine Interact.* 2004. Vol. 156, issues 1–4. P. 3–8. DOI: 10.1023/B:HYPE.0000043200.50133.5c.
13. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. TREOR, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries. *J. Appl. Cryst.* 1985. Vol. 18. P. 367–370. DOI: 10.1107/S0021889885010512.
14. Boeri L., Dolgov O. V., Golubov A. A. Is  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  an Electron-Phonon Superconductor? *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.026403.
15. Kondo J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Prog. Theor. Phys.* 1964. Vol. 32, issue 1. P. 37–49. DOI: 10.1143/PTP.32.37.
16. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Hyperfine spin-spin interaction and Zeeman effect in the pure bound field theory. *Eur. Phys. J. Plus.* 2012. Vol. 127, issue 4. DOI: 10.1140/epjp/i2012-12044-8.
17. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Force law in material media and quantum phases. *EPL*. 2016. Vol. 113, No. 1. Article ID: 14003.
18. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Force law in material media, hidden momentum and quantum phases. *Ann. Phys.* 2016. Vol. 369. P. 139–160. DOI: 10.1016/j.aop.2016.03.004.
19. Gerashchenko O. V., Kholmetskii A. L., Mashlan M., et al. [Critical state and low-field electrodynamics in  $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$  superconductor polycrystals]. *Zh. eksp. teor. fiz.* [J. Exp. Theor. Phys.]. 2015. Vol. 147, issue 6. P. 1196–1203 (in Russ.). DOI: 10.7868/S0044451015060142.

Статья поступила в редколлегию 31.10.2017.  
Received by editorial board 31.10.2017.