ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА ИМЕНИ
Ю. А. ОСИПЬЯНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Сидельников Михаил Сергеевич

Визуализация структуры магнитного потока в железосодержащих сверхпроводниках на основе европия

Специальность 1.3.8 —
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Винников Лев Яковлевич

Черноголовка — 2026

Оглавление

Стр.

Введение 4

Глава 1. Литературный обзор 12
1.1 Введение 12
1.2 Магнитные сверхпроводники 18
1.3 Железосодержащие сверхпроводники 24
1.4 Выводы 34

Глава 2. Низкотемпературная техника декорирования магнитными наночастицами 35
2.1 Введение 35
2.2 Исторический обзор 36
2.3 Основные принципы методики 38
2.4 Описание экспериментальной установки и процесса декорирования 40
2.5 Усовершенствование методики декорирования 53
2.6 Выводы 57

Глава 3. Структура магнитного потока кристаллов $\mathbf{EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2}$ 59
3.1 Введение 59
3.2 Вихревые и мейснеровские домены в монокристалле оптимально допированного ферромагнитного сверхпроводника $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ 63
3.3 Доменная структура неоптимально допированных монокристаллов $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ 70
3.4 Выводы 74

Глава 4. Исследование пиннинга в пространственно неоднородном кристалле $\mathbf{EuRbFe_4As_4}$ 75
4.1 Введение 75
4.2 Пиннинг вихрей Абрикосова в сверхпроводящей фазе $EuRbFe_4As_4$ на двойниковых границах подслоя родительской фазы $EuFe_2As_2$ 76

Стр.

4.3 Выводы 85

Глава 5. Образование структурных доменов в $EuFe_2As_2$ 87
5.1 Введение 87
5.2 Структурные домены в $EuFe_2As_2$ 88
5.3 Выводы 95

Заключение 96

Благодарности 98

Список литературы 99

Введение

Открытие сверхпроводимости с высокой критической температурой ($T_{SC} > 25$ K) в слоистом пниктиде железа $LaO_{1-x}F_xFeAs$ в 2008 году [1] вызвало бурный интерес в научном сообществе. Уже в том же году были созданы и исследованы десятки родственных соединений оксипниктидов и арсенидов [2], что позволило выделить их в отдельный класс, позже названный железосодержащими сверхпроводниками (IBS – iron-based superconductors). Исследования велись беспрецедентно быстро, и уже в первые месяцы после выхода основополагающей работы [1] удалось повысить критическую температуру соединений этого класса до 56 K [3]. В столь же короткий срок были изготовлены первые образцы сверхпроводящих электропроводов из IBS [4], появились подробные исследования электронной структуры и определена роль в ней FeAs-плоскостей [5]. В публикациях говорилось о “нарушении монополии купратов в физике соединений высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП)” [6]. В дальнейшем рост критической температуры практически остановился, не достигнув показателей купратов, однако активность исследований не снизилась, а сместилась в область практического применения и более экзотических физических явлений, таких как, например, сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма – двух конкурирующих явлений-антагонистов.

В данной диссертационной работе исследуется соединение $EuFe_2As_2$ и ферромагнитные сверхпроводники на его основе: $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ и $EuRbFe_4As_4$ – соединения, содержащие магнитный ион европия и проявляющие широкий спектр магнитных фазовых переходов. Исходно антиферромагнитное соединение $EuFe_2As_2$ [7] при частичном замещении атомов мышьяка атомами фосфора демонстрирует редкое неразрушающее влияние ферромагнетизма на сверхпроводимость [8]. Сложность одновременного существования этих явлений объясняется, с одной стороны, различным спиновом упорядочением, а именно тем, что для обычной синглетной сверхпроводимости характерно образование куперовских пар электронов с противоположно направленными спинами, тогда как ферромагнитное обменное поле, напротив, стремится выровнять магнитные моменты; с другой стороны, сверхпроводимость также подавляется большой магнитной индукцией ферромагнетика, поскольку последняя приводит к экранирующим токам в приповерхностном слое сверхпроводника, которые также

разрушают сверхпроводимость [9]. Поэтому устойчивое сосуществование сверхпроводящего и ферромагнитного порядка возможно лишь при выполнении специальных условий, что редко встречается в физических системах и привлекает внимание исследователей.

Соединения $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ исследовались во множестве публикаций (см. обзорную работу [10]), и к моменту начала диссертационной работы сформировалась достаточно стройная, но ещё не полностью завершённая картина совместного существования в них сверхпроводимости (SC) и ферромагнетизма (FM) при температурах $T < T_{FM} < T_{SC}$. Факт такого сосуществования в оптимально допированных соединениях ($x \approx$ 0,17-0,22) и общая фазовая диаграмма были определены с применением интегральных экспериментальных методик, дающих усреднённые данные по кристаллу. Также в монокристаллах $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ удалось локально визуализировать форму SC/FM-сосуществования на начальном этапе формирования ферромагнитного состояния в узком интервале температур вблизи точки Кюри – так называемую, мейснеровскую доменную структуру [11]. Однако оставались нерешёнными вопросы о прямом наблюдении более низкотемпературной формы сосуществования – сверхпроводящей вихревой структуры внутри спонтанных ферромагнитных доменов и о количественной оценке локальной индукции в таком состоянии. Другими словами, экспериментального подтверждения модели вихревых доменов в работах, предшествующих исследованиям автора диссертации, представлено не было.

Особое место в работе занимает метод низкотемпературного декорирования магнитными наночастицами железа. В настоящее время эта техника используется редко, но по-прежнему остаётся одним из наиболее наглядных и информативных способов прямой визуализации магнитной микроструктуры. Декорирование позволяет фиксировать картину магнитного потока на образцах площадью до нескольких квадратных сантиметров и обеспечивает пространственное разрешение на уровне 100 нм, что делает её приоритетным методом для наблюдения решёток вихрей Абрикосова с субмикронным межвихревым расстоянием. К моменту начала диссертационной работы методика декорирования в Лаборатории сверхпроводимости ИФТТ РАН позволяла исследовать структуру магнитного потока только в интервале температур $\sim$ 3–9 K. Спонтанная индукция магнитных доменов в $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ при таких температурах слишком велика для разрешения отдельных вихрей методом

декорирования, что было показано ранее в работе [12]. Кроме того, точность воспроизведения температуры от эксперимента к эксперименту сильно зависела от мастерства оператора, который вручную должен был отключить подачу тока в испаритель в нужный момент с точностью в десятые доли секунды. Таким образом, реализация нагрева образца и автоматизация процесса испарения железа является самостоятельной и важной задачей при исследовании европиевых железосодержащих сверхпроводников, поскольку такое усовершенствование открывает возможность проведения воспроизводимых экспериментов в температурном диапазоне 17–19 K, критически важном для исследования перестройки смешанного состояния вблизи температуры ферромагнитного перехода $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$.

Другим представителем железосодержащих сверхпроводников на основе европия является стехиометрическое соединение $EuRbFe_4As_4$. Оно интересно для практического применения ввиду большого критического магнитного поля $H_{C2} > 90$ Тл [13]. Особенностью выращиваемых кристаллов является присутствие в них несверхпроводящей родительской фазы $EuFe_2As_2$, которая является причиной дополнительного пиннинга вихрей Абрикосова, что также важно для будущих проводников электрического тока из данного материала, поскольку пиннинг увеличивает критический ток [14]. Ранее примеси родительской фазы с точки зрения пиннинга рассматривались как точечные вкрапления, и не учитывалось, что фаза $EuFe_2As_2$ может оказывать существенное влияние на пиннинг ввиду происходящей в ней кристаллической трансформации и возникновения двойниковых границ. Кроме того, оставался неисследованным вопрос зарождения двойников в $EuFe_2As_2$ и влияния на него внешнего магнитного поля, что также имеет практическую значимость, поскольку предполагается, что изменяя двойниковую структуру в $EuFe_2As_2$, можно влиять на пиннинг и критический ток в пространственно неоднородных соединениях $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$.

Таким образом, **актуальность** исследования структуры магнитного потока в железосодержащих сверхпроводниках на основе европия обусловлена как фундаментальными вопросами, стоящими перед физикой конденсированного состояния, так и прикладными задачами, что было описано выше. Дополнительную актуальность теме придаёт тот факт, что микроскопический механизм сверхпроводимости в железосодержащих сверхпроводниках до сих пор обсуждается. Даже при наличии обширного экспериментального материала остаются открытыми вопросы о роли орбитальных эффектов, структурных переходов,

внутреннего магнитного поля редкоземельной подсистемы и спиновых флуктуаций [15]. Прямые методы визуализации магнитного потока в таких материалах дают информацию, которая не может быть получена только из транспортных или магнитометрических измерений, и потому являются важным дополнением к интегральным способам исследований.

Цель работы Целью диссертационной работы является прямое исследование структуры магнитного потока в кристаллах железосодержащих сверхпроводников $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ (122) и $EuRbFe_4As_4$ (1144), а также в их родительском соединении $EuFe_2As_2$, с акцентом на сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма, на механизмы пиннинга вихрей и на роль структурного двойникования.

Задачи Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) усовершенствована методика декорирования магнитными наночастицами для проведения экспериментов в ранее недоступном температурном интервале 17–19 K;
2) исследована микроструктура магнитного потока в оптимально допированном монокристалле $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ вблизи температуры ферромагнитного перехода, а также недодопированных и передопированных кристаллов $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$;
3) исследована пространственная организация решётки вихрей Абрикосова в пространственно неоднородном двухфазном кристалле $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$ и проанализирован механизм пиннинга;
4) изучен процесс формирования орторомбической фазы в $EuFe_2As_2$ методом поляризационно-оптической микроскопии.

Научная новизна работы

1) Впервые прямым методом наблюдения разрешена спонтанная вихревая структура в объёмном ферромагнитном сверхпроводнике $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$, что позволило экспериментально подтвердить реализацию доменной вихревой фазы.

2) Показано, что в непосредственной окрестности температуры ферромагнитного перехода в $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ существует узкий температурный интервал доменной мейснеровской фазы, сменяющейся при дальнейшем охлаждении вихревой доменной структурой.
3) Установлено, что в двухфазном кристалле $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$ двойниковая структура подслоя 122 индуцирует линейное упорядочение вихрей в сверхпроводящем слое 1144.
4) Разработана модификация установки низкотемпературного декорирования, позволившая стабилизировать температуру образца и проводить визуализацию магнитной микроструктуры в диапазоне 17–19 K.
5) Впервые визуализирована и исследована кинетика формирования орторомбической фазы в $EuFe_2As_2$ и прослежена связь двойникования с областями напряжения в кристалле.

Личный вклад автора Личный вклад автора заключался в постановке значительной части экспериментов, в модернизации методики декорирования, в проведении серии низкотемпературных измерений, в обработке и интерпретации изображений, а также в подготовке публикаций по теме диссертации. Автор самостоятельно реализовал систему нагрева образца, спроектировал и создал программное обеспечение системы управления и стабилизации температуры образца и термическим испарением железа, выполнил калибровку криогенного термометра, участвовал в обсуждении результатов всех ключевых экспериментов и внёс определяющий вклад в интерпретацию данных, которые легли в основу глав 3–5.

Экспериментальная работа выполнялась в Лаборатории сверхпроводимости Института физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук с 2017 по 2024 год.

Положения, выносимые на защиту

1. Вблизи температуры ферромагнитного перехода в оптимально допированном монокристалле $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ сверхпроводимость и ферромагнетизм сосуществуют в одном и том же объёме кристалла, а сосуществование реализуется в форме спонтанной вихревой структуры внутри ферромагнитных доменов.

2. В пространственно неоднородном двухфазном кристалле $EuRbFe_4As_4$ / $EuFe_2As_2$ существует пиннинг вихрей Абрикосова в сверхпроводящей фазе $EuRbFe_4As_4$ вдоль направления двойниковых границ прилегающей фазы $EuFe_2As_2$.
3. В кристалле $EuFe_2As_2$ 1) существуют двойники, 2) при переходе кристаллической структуры от тетрагональной к орторомбической возникают зоны напряжения в кристалле в виде полос, 3) магнитное поле изменяет направление полос напряжения. Выделены этапы формирования структурных доменов.
4. Усовершенствованная методика низкотемпературного декорирования магнитными наночастицами может применяться для прямой визуализации вихревых и доменных структур в температурном диапазоне 17–19 K: критически важном для железосодержащих сверхпроводников на основе европия и ранее недоступном для данной методики.

Апробация работы Результаты диссертационной работы представлялись на шести международных конференциях, симпозиумах и семинарах, посвящённых физике конденсированного состояния, магнитным фазовым переходам и сверхпроводимости:

1) Сидельников, М.С. Прямое наблюдение структуры магнитного потока в монокристаллах $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ с магнитными и сверхпроводящим переходами / М.С. Сидельников, И.С. Вещунов, В.С. Столяров, А.В. Пальниченко, Л.Я. Винников // Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах»: сб. тр. (12 – 17 сентября 2021) / Махачкала. – 2021. – С. 27 – 28.
2) Sidelnikov, M.S. The magnetic flux structure $EuFe_2As_2$ single crystals doped by rubidium / M.S. Sidelnikov, A.V. Palnichenko, A.A. Avtandilyan, K.S. Pervakov, V.A. Vlasenko, I.A. Golovchanskiy, V.M. Pudalov, V.S. Stolyarov, L.Ya. Vinnikov // 8th Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» EASTMAG-2022»: сб. тр. (22 – 26 августа 2022) / Казань. – 2022. – Т. 2. – С. 135 – 136.
3) Сидельников, М.С. Низкотемпературная техника высокого разрешения для декорирования структуры магнитного потока / М.С. Сидельников, И.С. Вещунов, Л.Я. Винников // Международная молодёжная научная

конференция «Физика. Технологии. Инновации» ФТИ-2022: сб. тр. (16 – 20 мая 2022) / Екатеринбург. – 2022. – С. 443 – 444.

4) Винников, Л.Я. Структура магнитного потока и пиннинг вихрей в магнитных сверхпроводниках / Л.Я. Винников, М.С. Сидельников // Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника»: сб. тр. (13-16 марта 2023) / Нижний Новгород. – 2023. – Т. 1. – С. 23 – 24.
5) Сидельников, М.С. Структура магнитного потока в монокристаллах $EuFe_2As_2/EuRbFe_4As_4$ / М.С. Сидельников, Л.С. Успенская, А.В. Пальниченко, И.И. Зверькова, К.С. Перваков, В.А. Власенко, В.М. Пудалов, Л.Я. Винников // Международная конференция «Физика конденсированных состояний. ФКС-2023»: сб. тр. (29 мая – 3 июня 2023) / Черноголовка. – 2023. – С. 219.
6) Винников, Л.Я. Визуализация структурных доменов в монокристаллах пниктидов $EuFe_2As_2/EuRbFe_4As_4$ / Л.Я. Винников, Л.С. Успенская, М.С. Сидельников, К.С. Перваков, В.А. Власенко, В.М. Пудалов // Международная конференция «Физика конденсированных состояний. ФКС-2023»: сб. тр. (29 мая – 3 июня 2023) / Черноголовка. – 2023. – С. 220.

Публикации По теме диссертации автором опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, включённых в перечень ВАК и индексируемых в международных базах данных:

A1) Высокоразрешающая техника декорирования структуры магнитного потока для низких температур / Л. Я. Винников, И. С. Вещунов, М. С. Сидельников, В. С. Столяров // Приборы и техника эксперимента. – 2019. – №4. – С. 141–147.
A2) Прямое наблюдение вихревых и мейснеровских доменов в монокристалле ферромагнитного сверхпроводника $EuFe_2(As_{0.79}P_{0.21})_2$ / Л. Я. Винников, И. С. Вещунов, М. С. Сидельников [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2019. – Т. 109, вып. 8. – С. 530–534.
A3) Прямое наблюдение пиннинга вихрей Абрикосова в пространственно неоднородном кристалле $EuRbFe_4As_4$ / М. С. Сидельников, А. В. Пальниченко, К. С. Перваков [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2024. – Т. 119, вып. 7. – С. 518–523.

A4) Визуализация структурных доменов в монокристалле пниктида железа $EuFe_2As_2$ / Л. С. Успенская, М. С. Сидельников, К. С. Перваков [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2024. – №1. – С. 57–64.

Работы А2 и А3 отмечены наградами Конкурсов на лучшую научную работу ИФТТ РАН 2019 и 2024 года соответственно в номинации "Физика конденсированного состояния".

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, благодарностей и списка литературы. В **первой** главе диссертации представлен обзор литературы. Во **второй** главе описана методика низкотемпературного декорирования магнитными наночастицами и её модернизация автором. **Третья** глава посвящена исследованию сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма в монокристалле $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$, а также исследованию структуры магнитного потока кристаллов $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ с неоптимальной степенью допирования фосфором. В **четвёртой** главе исследуется линейно упорядоченная вихревая структура в пространственно неоднородном двухфазном кристалле $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$. В **пятой** – формирование орторомбической фазы, двойниковой структуры и связанных с ними внутренних напряжений в кристалле $EuFe_2As_2$.

Полный объём диссертации составляет 112 страниц, включая 56 рисунков. Список литературы содержит 138 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

Литературный обзор в настоящей работе посвящён не только классу железосодержащих сверхпроводников (IBS), которые являются основным предметом исследования диссертации, но также охватывает разнообразные физические явления, поскольку основные результаты относятся к различным разделам физики конденсированного состояния. В данном обзоре в той или иной степени будут рассмотрены вопросы сосуществования сверхпроводимости второго рода с ферромагнетизмом, пиннинга вихрей Абрикосова, двойникования кристаллов.

1.1 Введение

Сверхпроводимость. Сверхпроводники в магнитном поле

Явление сверхпроводимости было открыто в 1911 году [16] Х. Камерлинг-Оннесом как скачкообразное уменьшение электрического сопротивления ртути до сверхмалого значения при охлаждении ниже критической температуры T_{SC}[1] (Рис. 1.1А). Позже Камерлинг-Оннес зафиксировал сверхпроводимость в некоторых других металлах, а также обнаружил существование критического электрического тока I_c и критического магнитного поля H_{cm}, которые разрушали сверхпроводимость, причём для разных веществ I_c и H_{cm} были различными. Исследования удельного сопротивления сверхпроводников при постоянном токе позже показали, что его величина не превышает $\rho \leqslant 10^{-23}$ Ом·см [17], то есть как минимум на 16 порядков ниже удельного сопротивления меди при комнатной температуре. Так, первым обнаруженным свойством сверхпроводников стала идеальная проводимость.

Много нового о природе сверхпроводимости открыли эксперименты, в которых сверхпроводники исследовались во внешнем магнитном поле. В 1933 году

[1]Традиционно для обозначения критической температуры сверхпроводника используется обозначение T_c, однако в данной работе также исследуется ферромагнетизм, в связи с чем часто упоминается температура Кюри, имеющая схожее обозначение, поэтому критическая температура сверхпроводника будет обозначаться здесь и далее как T_{SC}, а точка Кюри как T_{FM}

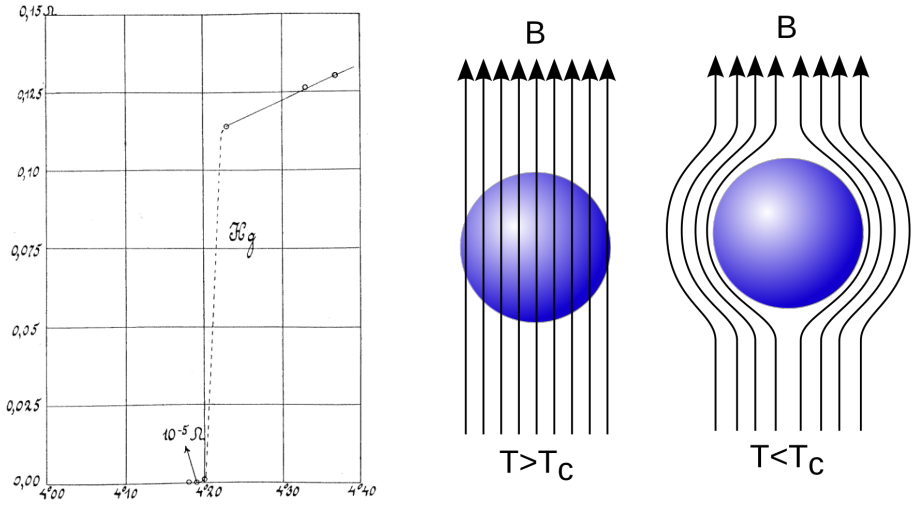


Рисунок 1.1 — Важнейшие открытия в сверхпроводимости первой трети XX века: переход ртути в сверхпроводящее состояние [16] (слева) и схематическое изображение эффекта Мейснера – Оксенфельда (справа).

был обнаружен эффект Мейснера – Оксенфельда: вытеснение сверхпроводником магнитного поля $H < H_{cm}$ как в случае приложения поля после перехода в сверхпроводящее состояние (что можно объяснить экранирующими токами идеального проводника), так и в случае охлаждения до критической температуры при введённом поле (Рис. 1.1Б). Таким образом, при переходе в сверхпроводящее состояние вещество становится не только идеальным проводником, но и идеальным диамагнетиком. В связи с этим, переход экспериментального образца в сверхпроводящее состояние можно определять по температурным зависимостям различных физических величин, например электрической проводимости ρ или магнитной восприимчивости χ, что будет использоваться в данной работе.

Теории, описывающие явление сверхпроводимости, возникли существенно позже обнаружения явления в эксперименте. Первой из них была феноменологическая классическая теория Лондонов (1935), описывающая линейную электродинамику сверхпроводников (см. Главу II в учебнике [18]). Важным её результатом стал вывод о проникновении магнитного поля в приповерхностный слой сверхпроводника на глубину x с экспоненциальным затуханием: $H(x) = H_0 \exp(-x/\lambda_L)$, где $\lambda_L = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}\right)^{1/2}$ – Лондоновская глубина проникновения.

Теорию, учитывающую квантовые эффекты, предложили В.Л. Гинзбург и Л.Д. Ландау [19]. Они ввели в теорию Ψ-функцию как эффективную волно-

вую функцию “сверхпроводящих электронов” и предложили рассматривать её в качестве параметра порядка в ранее созданной Ландау теории фазовых переходов. Полная свободная энергия сверхпроводника в магнитном поле H вблизи T_{SC} рассматривается как

$$F_{sH} = F_{n0} + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{H^2}{8\pi} + \frac{1}{2m}|-i\hbar\nabla\Psi - \frac{e}{c}A\Psi|^2,$$

где α и β – феноменологические параметры, зависящие от температуры. Минимизация этого функционала приводит к двум уравнения Гинзбурга – Ландау, из решений которых появляются два характерных для сверхпроводника масштаба длины: длина когерентности $\xi_{GL} = \left(\frac{\hbar^2}{4m|\alpha|}\right)^{1/2}$, определяющая характерное расстояние, на котором параметр порядка восстанавливается после локального возмущения, и глубина проникновения магнитного поля $\lambda_{GL} = \left(\frac{mc^2\beta}{8\pi|\alpha|e^2}\right)^{1/2}$, что соответствует λ_L, характеризует экспоненциальное затухание магнитного поля в сверхпроводнике и в дальнейшем называется глубиной проникновения λ.

Важной характеристикой, разделяющей сверхпроводники на два рода, является безразмерный параметр Гинзбурга – Ландау $\varkappa = \lambda/\xi$. У сверхпроводников первого рода $\varkappa < 1/\sqrt{2}$ и поверхностная энергия на границе нормальной и сверхпроводящей фаз положительна. Такие сверхпроводники в магнитном поле демонстрируют эффект Мейснера в том виде, в каком он описан в работе выше. У сверхпроводников второго рода $\varkappa > 1/\sqrt{2}$, поверхностная энергия отрицательна, и проникновение магнитного поля в сверхпроводник становится энергетически выгодным, что проявляется в виде вихрей Абрикосова, о которых пойдёт речь в следующем разделе.

Значение ξ_{GL} в известных сверхпроводниках меняется от 1,5 нм ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) до 360 нм (Pb), а λ – от 25 нм (Pb) до $\approx$ 250 нм в IBS.

Следующим этапом в теории сверхпроводимости стала микроскопическая теория Бардина – Купера – Шриффера или БКШ-теория [20]. В соответствии с ней, сверхпроводимость возникает вследствие притяжения электронов вблизи поверхности Ферми и образования куперовских пар. Для классических низкотемпературных сверхпроводников такое притяжение обеспечивается электрон-фононным взаимодействием, по теории БКШ – путём обмена виртуальными фононами [21]. В электронном спектре сверхпроводника при этом возникает энергетическая щель $\Delta(T)$.

Вихри Абрикосова, пиннинг вихрей, сила пиннинга

В сверхпроводниках второго рода эффект Мейснера – Оксенфельда в полной мере наблюдается лишь в малых полях $H < H_{C1}$, а в интервале $H_{C1} < H < H_{C2}$ поле частично проникает в кристалл сверхпроводника в виде вихрей Абрикосова, не разрушающих объёмную сверхпроводимость. H_{C1} и H_{C2} называют, соответственно, первым и вторым критическим полем, а состояние сверхпроводника в интервале $H_{C1} < H < H_{C2}$ называют смешанным состоянием, а иногда также Шубниковской фазой или фазой вихревой решётки. Вихри Абрикосова представляют собой несверхпроводящую сердцевину диаметром ξ, которая содержит квант магнитного потока $\Phi_0 = hc/2e \approx 2{,}07{\cdot}10^{-7}$ Гс·см^2, и окружающую сверхпроводящую область диаметром λ, в которой циркулирует вихревой ток (Рис. 1.2А). По мере увеличения поля вихри уплотняются, и при $H = H_{C2}$ нормальные сердцевины вихрей сливаются, в результате чего образец полностью переходит в нормальное состояние. Для сверхпроводника второго рода характерные поля удобно оценивать как $H_{C1} \approx \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \varkappa$ и $H_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$. Эти выражения показывают, что параметры λ и ξ непосредственно задают диапазон существования смешанного состояния и масштаб вихревой структуры.

К сверхпроводникам второго рода относится ниобий, ванадий и технеций, а также все высокотемпературные сверхпроводники. Эти материалы характеризуются высоким критическим полем H_{C2}, что делает их предпочтительными для ряда практических применений в технике.

Экспериментально проникновение магнитного поля в сверхпроводник в смешанном состоянии впервые наблюдалось группой Л.В. Шубникова в 1937 году (см., например, [22]), тогда представления о вихревой природе явления ещё не существовало. Механизм смешанного состояния в виде теории решётки квантовых вихрей в 1957 году предложил А.А. Абрикосов [23] (Рис. 1.2В, см. также нобелевскую лекцию Абрикосова [24]). В работе [25] было показано, что наиболее оптимальной формой упорядочения вихрей Абрикосова по оценке минимума свободной энергии является треугольная вихревая решётка. При малой плотности вихрей межвихревое расстояние в треугольной решётке оценивается как

$$a_0 \approx \left(\frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}B}\right)^{1/2},$$

где B – локальная магнитная индукция. Эта простая оценка особенно важная для настоящей работы, поскольку позволяет по изображению вихрей напрямую оценивать локальную индукцию спонтанного магнитного поля внутри доменов. В обычном немагнитном сверхпроводнике B задаётся внешним полем и геометрией экранирования. В магнитном сверхпроводнике локальная индукция дополнительно определяется внутренним полем ферромагнитной подсистемы.

В более поздних работах отмечалось, что треугольная решётка устойчива при $\varkappa > 2$, а при меньших значениях $\varkappa$ более выгодной может оказаться квадратная решётка [14]. В эксперименте вихревая решётка впервые была обнаружена помощью с дифракции нейтронов на ниобии [26], [27], а первое прямое наблюдение вихрей было выполнено Тройбле и Эссманном в 1967 году с помощью метода декорирования [28] (Рис. 1.2Б), которому посвящена следующая глава диссертации.

При пропускании транспортного тока на вихрь Абрикосова действует сила Лоренца $f_L = j\Phi_0/c$, однако движению вихрей сопротивляется пиннинг: закрепление вихря на дефектах кристалла, примесях и пр., называемых центрами пиннинга. Смешанное состояние, таким образом, оказывается чувствительным не только к среднему полю, но также к структурным, химическим и магнитным неоднородностям. Локальное подавление параметра порядка, вариации толщины образца, дефекты упаковки, двойниковые границы, а также неоднородные магнитные поля (например, доменные границы в бислоях сверхпроводник/ферромагнетик [30; 31]) приводят к появлению центров пиннинга. С энергетической точки зрения вихрю выгодно располагаться там, где потеря энергии конденсации минимальна или где присутствует дополнительная магнитостатическая выгода. Количественно устойчивость вихря в центре пиннинга определяется энергией пиннинга U_p, а максимальная удерживающая сила оценивается как $f_p \sim U_p/r_p$, где r_p – характерный радиус действия дефекта. Ток становится критическим j_c при условии $f_L > f_p$, поэтому чем больше U_p и чем лучше дефект согласован с размером сердцевины вихря, тем устойчивее оказывается смешанное состояние, что важно для практического использования сверхпроводников в качестве линий и цепей, передающих электрический ток. В результате именно пространственная структура центров пиннинга в значительной мере определяет критические токи, скорость релаксации магнитного

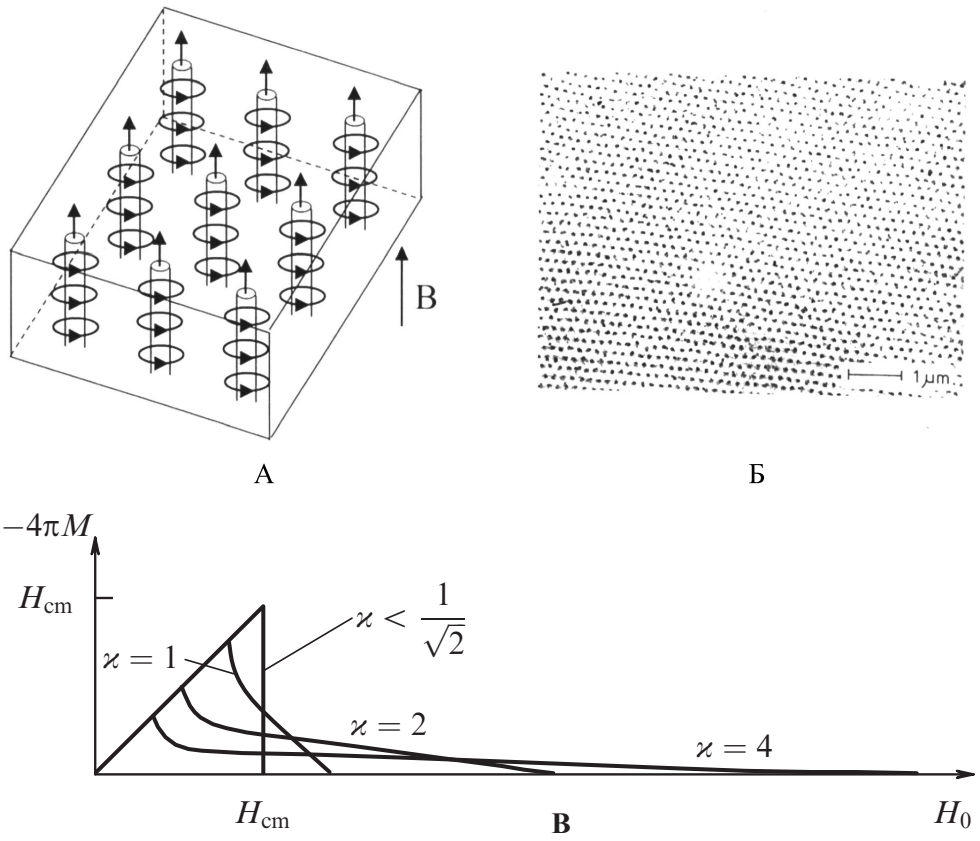


Рисунок 1.2 — Сверхпроводимость второго рода. А – Схематическое изображение вихрей Абрикосова в сверхпроводнике: несверхпроводящее ядро, пропускающее один квант магнитного потока, и циркулирующий сверхток. Б – Реплика магнитных частиц с вихревой решётки, полученная Эссманном (из работы [29]). В – зависимость намагниченности M сверхпроводников с различным параметром $\varkappa = \lambda/\xi$ от внешнего поля H_0 из работы [24].

потока и морфологию вихревых ансамблей [14; 29].

Высокотемпературная сверхпроводимость

Обнаружение сверхпроводимости с критической температурой $T_{SC} \approx 30$ K в системе Ba-La-Cu-O [32] и последовавшее вскоре увеличение её выше температуры кипения жидкого азота в кристаллах Y-Ba-Cu-O [33] открыло новую страницу в развитии сверхпроводимости – эпоху высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Открытие ВТСП в купратах радикально изменило представления о возможных значениях T_{SC} и стимулировало поиск новых семейств сверхпроводников с нетривиальным механизмом спаривания. Эти соединения характеризуются слоистой структурой, сильной электронной корреляцией, малой длиной когерентности и выраженной анизотропией. На

купратах были подробно исследованы многие особенности вихревого состояния в сильно анизотропных сверхпроводниках [34]: разупорядочение вихревой решётки, термическая активация движения вихрей и высокая чувствительность к дефектной структуре.

Для настоящей работы купраты важны по двум причинам. Во-первых, они задают общий контекст развития прямых методов визуализации вихрей [35]. Во-вторых, кристаллы BSCCO-2212 использовались в экспериментах как образцы-свидетели с хорошо известной треугольной вихревой решёткой. Сопоставление изображений на BSCCO и на Eu-содержащих пниктидах позволяет отделить особенности конкретной экспериментальной методики от специфики исследуемого материала. Кроме того, у купратных ВТСП исходные родительские соединения представляют собой антиферромагнитный изолятор Мотта [36], а сверхпроводимость в них проявляется при допировании [37]. Недопированное соединение $EuFe_2As_2$, которое является родительским для железосодержащих сверхпроводников, исследуемых в данной диссертации, также является антиферромагнетиком (в отличие от купратов – скорее металлическим), а допирование также приводит к возникновению сверхпроводящей фазы.

1.2 Магнитные сверхпроводники

Сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма

В ферромагнетиках большинство атомных магнитных моментов сонаправлены друг другу. Ответственным за такое упорядочение является обменное взаимодействие, стремящееся упорядочить спины соседних атомов или ионов. В первом приближении разрушительное действие магнетизма на синглетные куперовские пары связано с двумя механизмами. Первый – обменный, или парамагнитный: расщепление уровней для электронов с противоположными спинами делает образование пары энергетически невыгодным. Второй – орбитальный: магнитное поле создаёт экранирующие токи и способствует формированию вихрей, а при достаточно большой величине переводит сверхпроводник в нормальное состояние. Относительная роль этих каналов определяется тем, насколько сильно магнитные моменты гибридизуются с электронной подси-

стемой сверхпроводника и насколько велики создаваемые ими магнитные поля. Явления сверхпроводимости и ферромагнетизма, таким образом, являются антагонистическими.

Теоретический анализ показал, что совместное существование этих двух порядков возможно несколькими путями. В пределе слабого электромагнитного взаимодействия между магнитной и сверхпроводящей подсистемами реализуется сценарий, предложенный В. Л. Гинзбургом [38]: если спонтанная индукция не превышает характерных критических полей сверхпроводника, система может приспосабливаться к внутреннему магнитному полю за счёт экранирующих токов и образования неоднородного смешанного состояния.

Если обменное поле велико, то однородная синглетная сверхпроводимость действительно подавляется. Однако ещё в ранних работах были предложены несколько путей обхода проблемы их совместимости. В сценарии криптоферромагнетизма, предложенном Андерсоном и Сулом, магнитный порядок становится пространственно модулированным, что ослабляет разрушительное действие обменного поля на синглетные пары [39]. В сценарии Ларкина – Овчинникова – Фулде – Феррелла сверхпроводящий параметр порядка сам приобретает пространственную модуляцию, приспосабливаясь к спиновому расщеплению уровней [40; 41]. Для локализованных магнитных моментов возможна ещё одна ситуация: обменное взаимодействие с носителями проводимости сравнительно слабо, и тогда сверхпроводимость сосуществует прежде всего с магнитостатическим, а не с обменным полем. Именно к этому случаю ближе Eu-содержащие пниктиды [10] и ряд редкоземельных интерметаллидов.

Для магнитных сверхпроводников с локальными моментами важен вопрос о том, какое состояние реализуется ниже температуры магнитного перехода в отсутствии внешнего поля. Если спонтанная индукция меньше первого критического поля, система может сохранять мейснеровский характер отклика, хотя и с дополнительной доменной структурой. Если же внутреннее поле превышает порог для входа вихрей, то энергетически выгодным становится образование *спонтанной вихревой фазы*. В этом случае вихри появляются даже при $H_{ext} = 0$, а их плотность определяется внутренней намагниченностью и геометрией доменной структуры [42—44]. С точки зрения эксперимента это фундаментально важно: наблюдение вихрей при нулевом внешнем поле является прямым признаком того, что сверхпроводимость и ферромагнетизм действительно сосуществуют в одном и том же объёме кристалла.

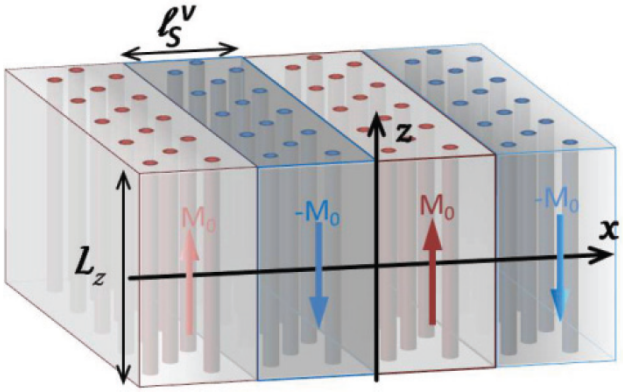


Рисунок 1.3 — Модель вихревых доменов в магнитном сверхпроводнике с полосовой доменной структурой с периодом l_s^v и чередующейся перпендикулярной намагниченностью $\pm M_0$. Внутри доменов образуется плотная решётка вихрей и антивихрей (из работы [45]).

Современные теоретические работы существенно уточнили эту картину. В модели, учитывающей связь между ферромагнитными доменами и вихрями противоположных знаков (спонтанные вихри/антивихри), было показано, что возможны по крайней мере два энергетически устойчивых класса доменных состояний: мейснеровское состояние с сильным сокращением ширины доменов и практически безвихревая конфигурация, а также состояние с более редкими доменами, внутри которых формируются плотные вихревые или вихрево-антивихревые ансамбли [45] (Рис. 1.3).

В работе [44] эта логика была развита применительно к магнитным сверхпроводникам с ферромагнитной доменной структурой; показано, что характер смешанного состояния определяется отношением ширины доменов к глубине проникновения и величиной спонтанной намагниченности.

Отдельно стоит отметить динамику вихрей. Если магнитная подсистема не просто создаёт статическое поле, а сама чувствительна к положению вихрей, то возникает обратная связь между вихрями и локальной намагниченностью. В недавней работе [46] показано, что такая связь может приводить к появлению вихревых поляронов – эффективных объектов, в которых движение вихря сопровождается перестройкой окружающей магнитной текстуры. Для экспериментатора это означает, что температурные и полевые зависимости энергии активации, скорости крип-процессов и формы критического состояния могут приобретать особенности, непосредственно связанные с доменной структурой.

Классификация магнитных сверхпроводников

Экспериментально проблема сосуществования сверхпроводимости и магнетизма исследовалась в нескольких классах материалов [47]. В данном разделе будут рассматриваться классы веществ, предшествующих железосодержащим магнитным сверхпроводникам на основе европия (Рис. 1.4).

Классическими примерами ранних магнитных сверхпроводников обычно считаются **интерметаллиды и фазы Шевреля** [43], такие как $ErRh_4B_4$ [48] и $HoMo_6S_8$ [49]. В них отчётливо наблюдается конкуренция между ферромагнитным порядком и синглетной сверхпроводимостью: при понижении температуры материал сначала переходит в сверхпроводящее состояние, а затем развитие ферромагнетизма может привести к ослаблению или даже разрушению сверхпроводимости. Для этих материалов характерны сравнительно низкие температуры переходов и узкие температурные интервалы сосуществования, поэтому экспериментально они долго рассматривались как “пограничные” случаи между полной совместимостью и взаимным уничтожением двух порядков. С физической точки зрения такие системы важны тем, что здесь сверхпроводимость сосуществует с локальными 4f-моментами, а не с магнетизмом самих носителей проводимости. В этом смысле они ближе к Eu-пниктидам, чем ферромагнитные сверхпроводники на основе урана. Однако по деталям фазовой диаграммы различия велики. В классических интерметаллидах температурное окно сосуществования узко, критические поля сравнительно невелики, а прямые методы визуализации в нужном температурном диапазоне долгое время были ограничены. Для $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$, напротив, температуры T_{SC} и T_{FM} располагаются так, что внутренняя магнитная подсистема развивается внутри уже устойчивого сверхпроводящего состояния, не разрушая его целиком. Это делает Eu-системы более удобными для непосредственного наблюдения спонтанных вихревых и доменных фаз.

Семейство **редкоземельных борокарбидов** RNi_2B_2C внесло важный вклад в развитии представлений о сосуществовании магнетизма и сверхпроводимости [51]. В этих соединениях магнитные свойства определяются редкоземельной подсистемой, тогда как сверхпроводимость связана главным образом с электронными состояниями Ni–B–C-сеток. Для различных редкоземельных ионов реализуются антиферромагнитные, слабые ферромагнитные и более сложные магнитные конфигурации. При этом сверхпроводимость может

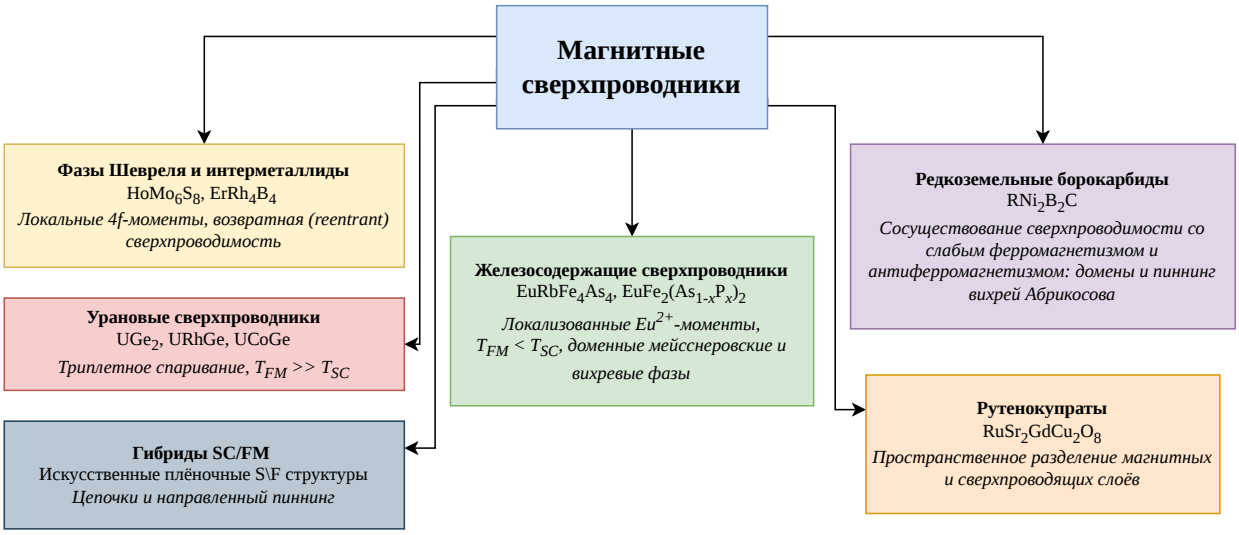


Рисунок 1.4 — Схематическая карта основных классов магнитных сверхпроводников, составленная по данным обзорных и оригинальных работ [10; 50—53]. Eu-содержащие пниктиды выделяются тем, что магнитный порядок подрешётки Eu развивается внутри уже сформировавшегося сверхпроводящего состояния.

сохраняться в широком температурном интервале и сосуществовать с магнитным порядком, а доменные и магнитостатические поля заметно влияют на пиннинг вихрей и на критические токи [51; 54]. Для настоящей диссертации борокарбиды особенно интересны как прецедент того, что магнитная микроструктура может быть непосредственно видна в экспериментах с декорированием, которым посвящена следующая глава. Визуализация магнитных потоковых структур и доменных границ в RNi_2B_2C показала, что границы магнитных доменов могут: 1) направлять вихри, 2) изменять локальную плотность потока, 3) сами проявляться как линии повышенной плотности магнитных наночастиц (Рис. 1.5). Сравнение с этими работами полезно и методически: оно показывает, что прямые изображения магнитного потока в материалах с локальными моментами требуют аккуратного отделения чисто вихревых объектов от объектов, связанных с магнитными доменами. В Eu-содержащих пниктидах эта задача дополнительно усложняется тем, что характерные периоды могут быть субмикронными, а магнитный порядок появляется в области температур, труднодоступной для стандартного декорирования.

В **рутениевых купратах** Ru-1212Gd интерес вызвала возможность сосуществования сверхпроводимости в CuO_2-плоскостях и магнитного порядка в RuO_2-слоях [52]. По своему устройству это естественные многослойные систе-

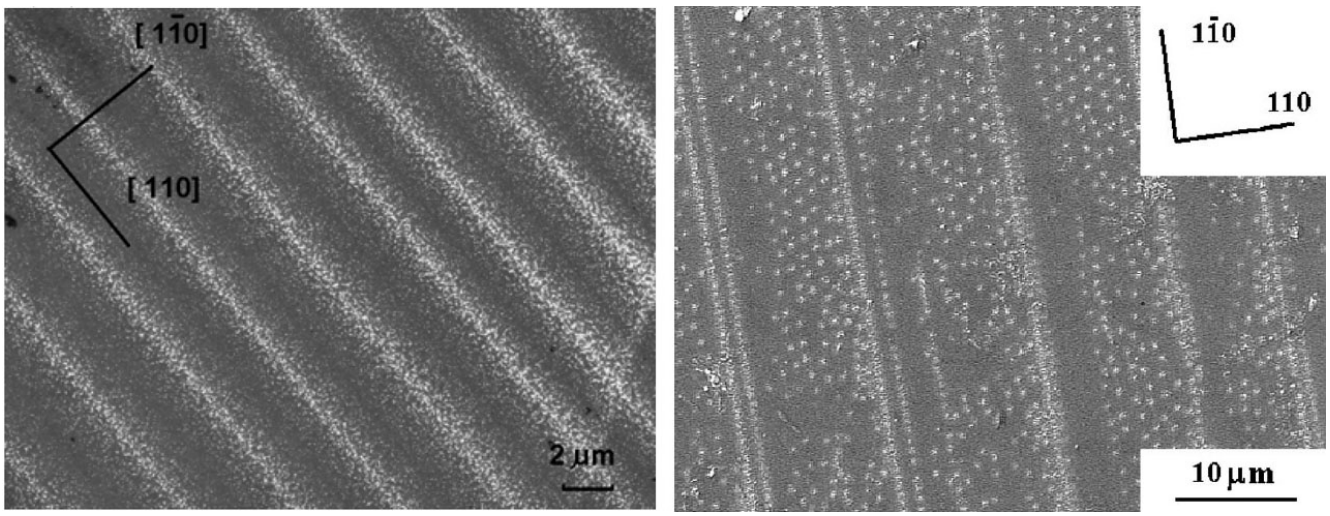


Рисунок 1.5 — Визуализация несверхпроводящего антиферромагнитного (слева) и сверхпроводящего (справа) состояний $ErNi_2B_2C$ (из работ [54; 55]).

мы “сверхпроводник/ферромагнетик”, в которых магнитная и сверхпроводящая подсистемы пространственно разделены гораздо сильнее, чем в Eu-пниктидах. Такая слоистая архитектура облегчает сосуществование двух порядков, но одновременно делает его качественно иным: магнитная подсистема здесь играет роль встроенного магнитного слоя, а не доменной структуры внутри одной и той же трёхмерной кристаллической матрицы. Для диссертации эта группа материалов представляет скорее сравнительный интерес. Она показывает, что само по себе совместное присутствие магнитного и сверхпроводящего переходов ещё не означает появления спонтанных вихревых доменов. Существенны геометрия, характер обменного взаимодействия и расположение подсистем. Магнитный порядок здесь связан с иными слоями и потому создаёт другой тип поля и другой тип связи с вихрями. В $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ и $EuRbFe_4As_4$ физика иная: магнитная подрешётка Eu является частью кристалла, а возникающие при её упорядочении поля непосредственно воздействуют на сверхпроводящие FeAs-слои в объёме образца.

Урановые ферромагнитные сверхпроводники UGe_2, URhGe и UCoGe занимают особое место в литературе, поскольку в них сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма реализуется, по-видимому, путём триплетного спаривания, тесно связанного с квантовыми магнитными флуктуациями [50; 53]. Для этих систем характерно соотношение $T_{FM} \gg T_{SC}$, а сверхпроводимость часто усиливается вблизи квантовых критических точек или под действием внешнего поля. Именно на этих материалах наиболее ярко проявились идеи о возвратной сверхпроводимости, о роли продольных и по-

перечных магнитных флуктуаций и о принципиальном отличии триплетного ферромагнитного сверхпроводника от обычного синглетного случая. Сравнение с Eu-содержащими пниктидами здесь особенно полезно. В исследовании урановых ферромагнитных сверхпроводников главная задача состоит в установлении природы спаривания и роли вклада ферромагнитных флуктуаций в образование куперовских пар. В Eu-пниктидах картина иная: сверхпроводимость возникает в FeAs-слоях, а магнетизм Eu-подрешётки действует на уже возникший конденсат преимущественно через внутреннее поле, доменную структуру и сравнительно слабую обменную связь [10; 56]. Поэтому в Eu-системах на первый план выходят не столько вопросы о механизме спаривания, сколько вопросы о структуре смешанного состояния и пространственной организации магнитного потока.

1.3 Железосодержащие сверхпроводники

К 2008 году единственным широким классом высокотемпературных сверхпроводников были купраты. Открытие сверхпроводимости в соединении $LaO_{1-x}F_xFeAs$ с $T_{SC} \approx 26$ K [1] (а под давлением 4 ГПа с $T_{SC} \approx 43$ K [57]), привлекло внимание к оксипниктидам как к новому классу ВТСП с экзотическим электрон-фононным взаимодействием [58], получившему название железосодержащих сверхпроводников (Iron-based Superconductors, IBS). IBS являются слоистыми материалами (Рис. 1.6А), в которых слои пниктидов железа чередуются со слоями металлов или их оксидов.

Исследования соединений пниктидов с другими редкоземельными металлами позволили увеличить критическую температуру IBS до $T_{SC} = 56$ K в $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$, $x = 0{,}2$ [3]. Температурная зависимость сопротивления этих соединений представлены на Рис. 1.6Б.

При достижении T_{SC} в железосодержащих сверхпроводниках возникает двухщелевая сверхпроводимость [5] вследствие особенностей поверхности Ферми, в том числе нестинга [60]. На Рис. 1.7 представлены результаты фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) кристалла $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ в сверхпроводящем состоянии [59]. Щели α и β в этом соеди-

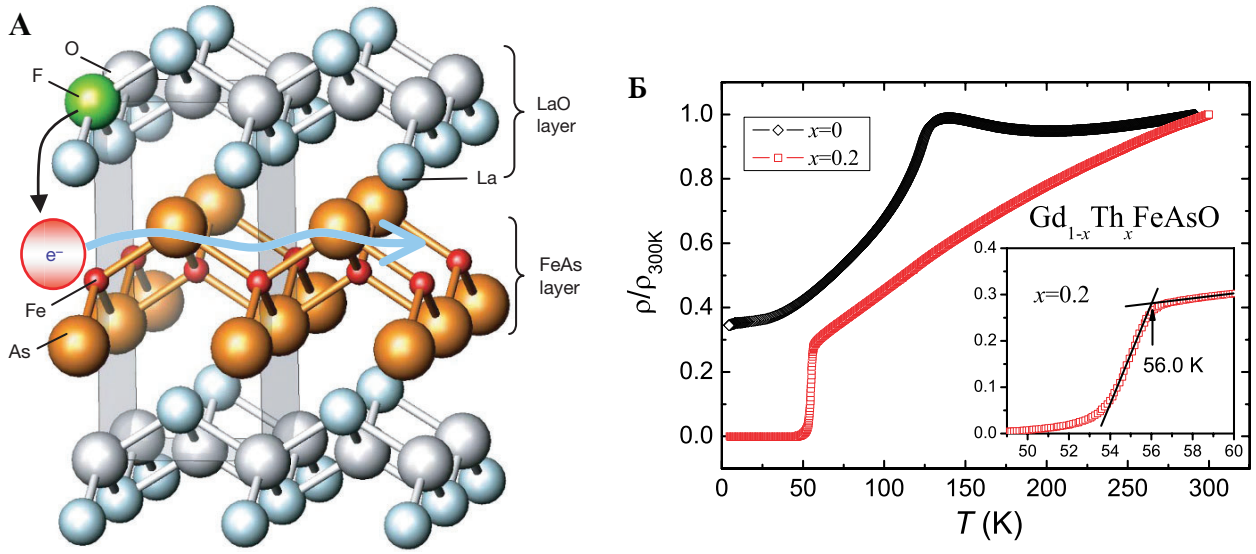


Рисунок 1.6 — Основные особенности железосодержащих сверхпроводников (из публикаций 2008 года). А – слоистая кристаллическая структура $LaO_{1-x}F_xFeAs$ [57]; Б – температурная зависимость сопротивления $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$ [3].

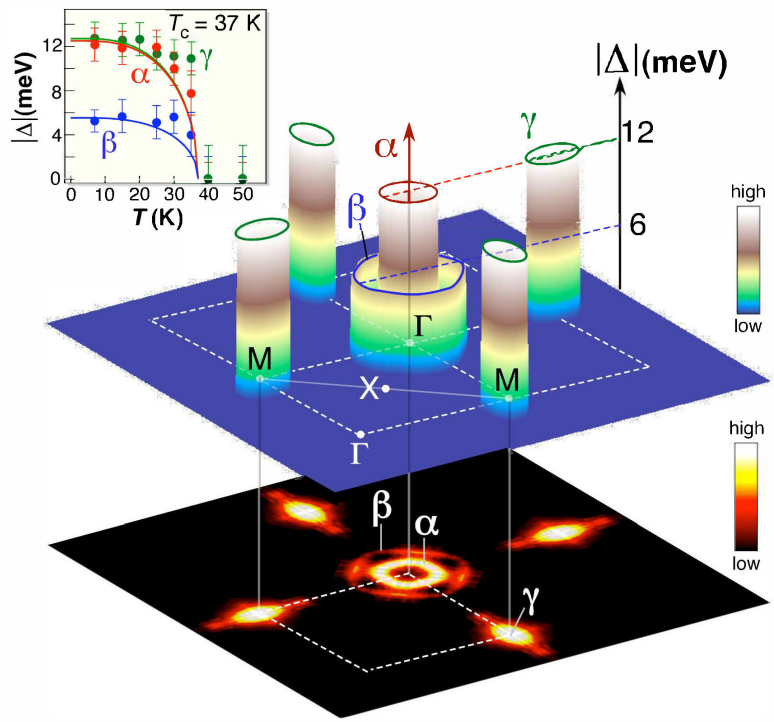


Рисунок 1.7 — ARPES монокристалла $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ в сверхпроводящем состоянии (при $T = 15$ K) и зависимость $\alpha,\beta(T)$ [59].

нении имеют значения $\Delta(0) = 5{,}5$ и 12,5 мЭв соответственно и при повышении температуры обращаются в ноль при одной и той же T_{SC}.

Монокристаллы IBS выращиваются, как правило, раствор-расплавным методом из собственного флюса (self-flux) [61—63]. В данном методе из исходных компонентов, порошков веществ высокой чистоты, изготавливаются промежуточные соединения – прекурсоры, которые могут служить как источником материала для конечных кристаллов, так и флюсом – соединением, которое в расплавленном состоянии растворяет в себе компоненты, а затем при медленном контролируемом охлаждении обеспечивает нужное распределение компонентов и рост монокристаллов. Например, для $EuRbFe_4As_4$ флюсом может выступать избыток прекурсора RbAs, который после выращивания вымывается из заготовки в смеси спиртов [61], а для $BaFe_2As_2$ флюсом выступает FeAs, который не требует удаления [64] и не вносит посторонних примесей, как, например, флюс из олова [65]. Метод позволяет получать образцы с хорошо выраженной слоистой морфологией и размерами, достаточно крупными для исследования транспортных свойств и магнитной микроструктуры.

IBS в настоящее время представляют практический интерес. Так, например, на их основе освоено изготовление разнообразных сверхпроводящих лент (Рис. 1.8) [66]. Существуют образцы небольшой, но достаточной для некоторых применений длины (около трёх метров), демонстрирующие способность нести сверхпроводящий ток до 88 А в поле 30 Тл при гелиевой температуре [67]. Другой группой изготовлен образец катушки с лентой длиной 260 метров, пропускающей до 220 А при 10 Тл [68]. В развитии этого направления большое внимание уделяется микроструктуре сверхпроводящего элемента ленты [69], в том числе, благодаря её влиянию на пиннинг. Для изготовления сверхпроводящих лент используются такие методы, как горячее изостатическое прессование (HIP) [70]. К прикладным достоинствам IBS можно отнести сочетание сравнительно высоких критических температур, больших критических полей, умеренной анизотропии и широких возможностей управления дефектной структурой, а также в разы более низкой стоимостью, по сравнению с классическими сверхпроводящими кабелями из Nb_3Sn [15]. В связи с этим, прикладному применению железосодержащих сверхпроводников уделяется значительное внимание, в том числе на регулярных международных конференциях IBS2App.

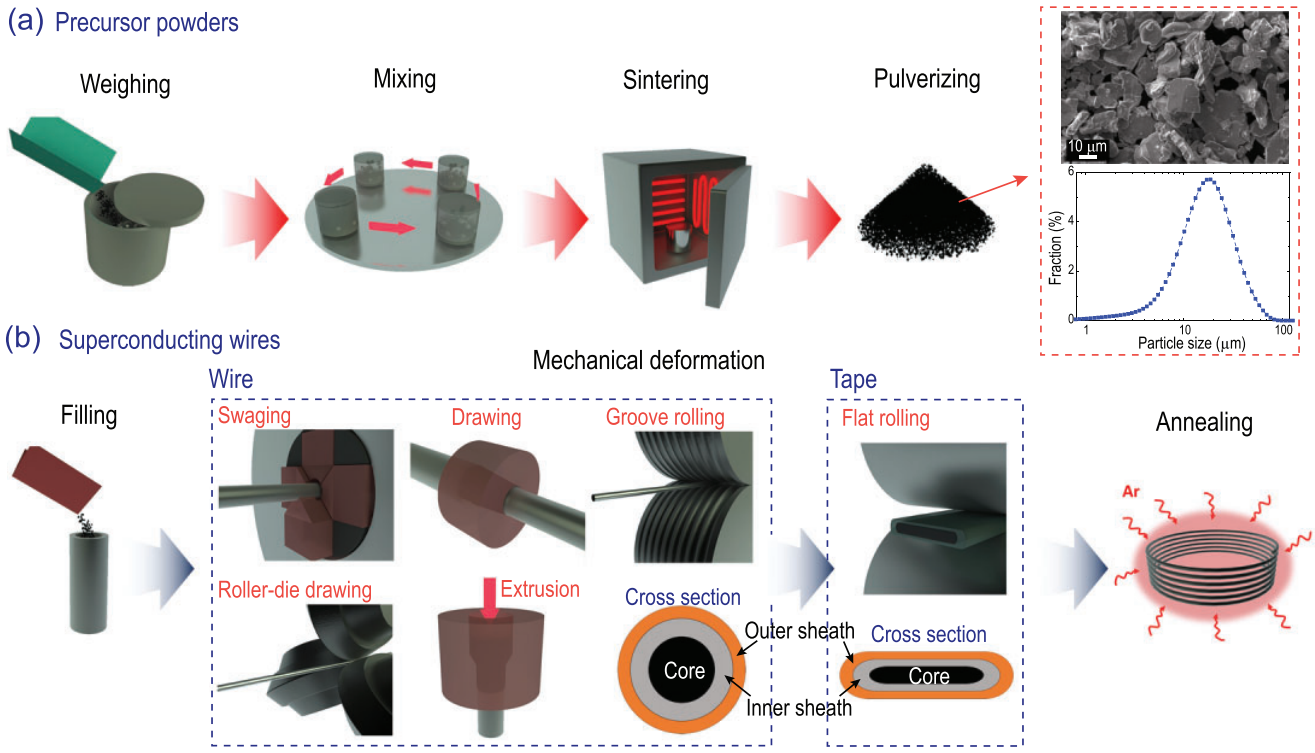


Рисунок 1.8 — Сверхпроводящие ленты. Процесс изготовления a) прекурсора и b) сверхпроводящих проводов и лент на основе IBS. На вставке показан SEM-снимок порошка прекурсора с распределением частиц по размерам ([66]).

Однако для данной работы основной интерес представляют фундаментальные физические явления, которые демонстрируются группой соединений на основе европия.

Родительское соединение $EuFe_2As_2$ Кристаллы из группы $EuFe_2As_2$ выделяются среди других железосодержащих сверхпроводников большим разнообразием магнитных особенностей благодаря подрешётке европия с большими локальными 4f-моментами [10]. Сверхпроводящие европиевые соединения относятся к классам[2] 122 и 1144, а $EuFe_2As_2$ является для них родительской фазой (parent phase). Кристаллы $EuFe_2As_2$ исследовались и до открытия железосодержащих сверхпроводников: уже в 1993 году было известно о двух низкотемпературных магнитных переходах в подсистемах европия и железа [71]. Однако широкое внимание научного сообщества к $EuFe_2As_2$ привлекли работы группы китайских учёных из Чжэцзянского университета, которые, исследовав магнитные особенности кристаллов, предположили возможность возникновения в них сверхпроводящей фазы при допировании [7], а затем,

[2]Общепринятая классификация IBS основана на стехиометрическом составе соединений. Распространены классы 1111 (например, LaFeAsO), 122 ($BaFe_2As_2$), 111 (LiFeAs), 1144 ($EuCsFe_4As_4$).

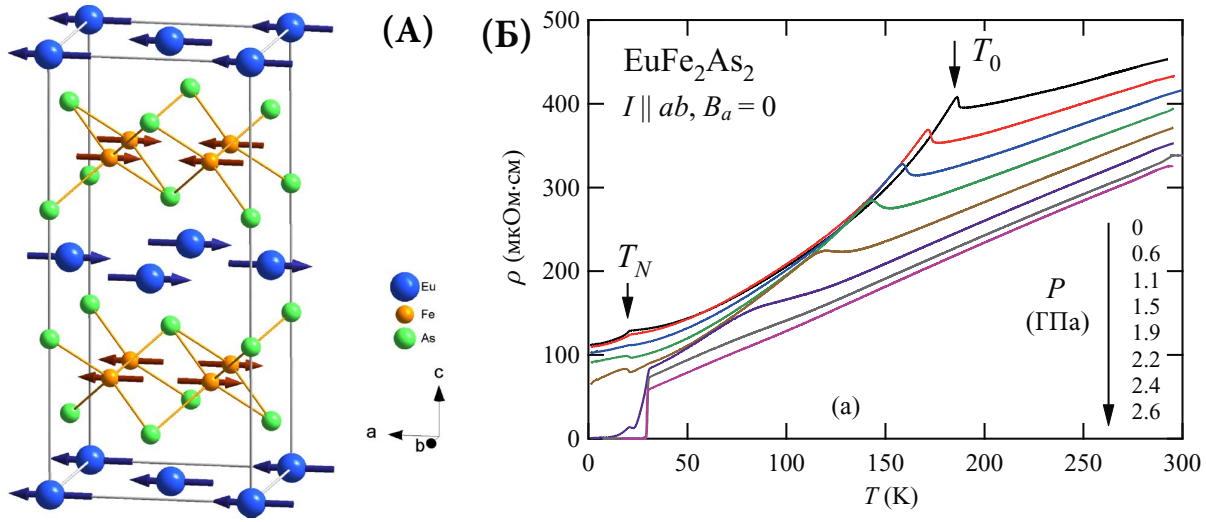


Рисунок 1.9 — Монокристалл $EuFe_2As_2$. (А) – кристаллическая структура с указанием направлений магнитных моментов атомов в решётке при температуре 2,5 K: моменты Fe выстроены антиферромагнитно как в направлении a, так и в направлении c, а моменты Eu упорядочены антиферромагнитно только в направлении c (из работы [72]). (Б) – температурная зависимость удельного сопротивления в плоскости ab в зависимости от гидростатического давления [73].

выполнив допирование фосфором, обнаружили [8] сверхпроводимость, сосуществующую с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов европия [72].

Монокристаллы $EuFe_2As_2$ представляют собой чередующиеся слои FeAs и европия (Рис. 1.9А). При комнатной температуре удельное электрическое сопротивление монокристаллов $\rho \sim 0{,}4$ мОм·см в плоскости ab, а с понижением температуры сопротивление уменьшается, демонстрируя проводимость металлического типа, что представлено на верхней кривой $\rho(T)$ на Рис. 1.9Б из работы [73]. Здесь можно обратить внимание, во-первых, на отсутствие сверхпроводящего перехода, а во-вторых, на две особенности, обозначенные как T_O и T_N.

Первая немонотонная особенность наблюдается при $T_O \approx 190$ K. При этой температуре структура кристаллической решётки меняется от тетрагональной к орторомбической, происходит $T - O$ переход [74]: параметры элементарной ячейки a и b становятся различными (Рис. 1.10А). Это приводит к возникновению в кристалле больших напряжений, что сопровождается образованием двойниковой структуры[3] (Рис. 1.10Б). Двойниковые границы располагаются

[3]Такой переход свойственен и другим соединениям класса 122 [10].

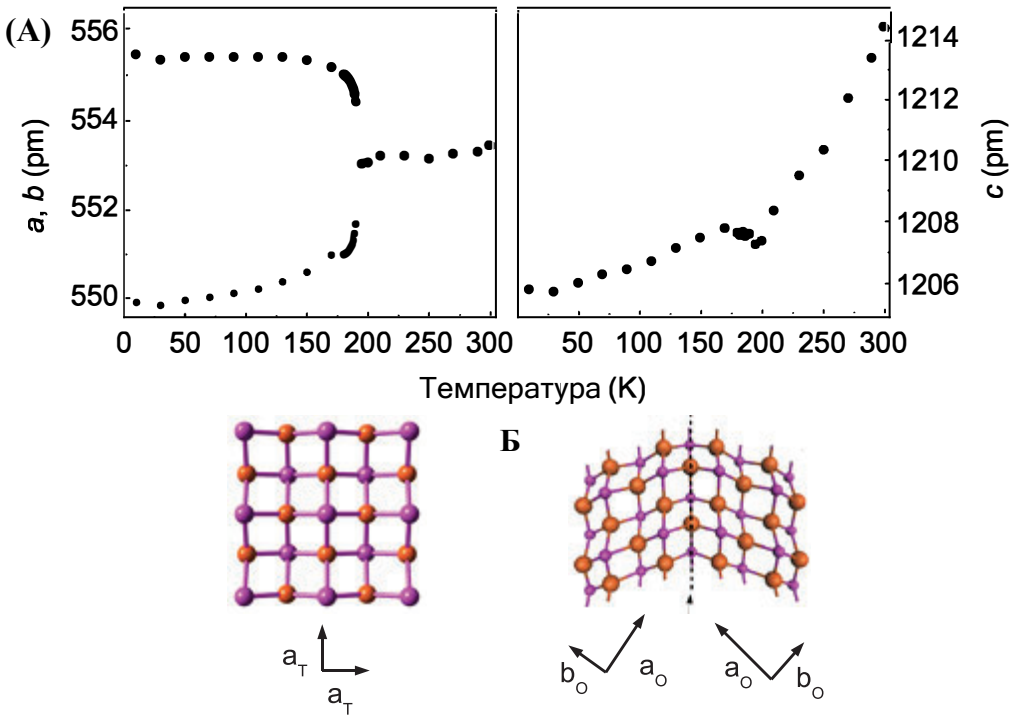


Рисунок 1.10 — $T - O$ переход в монокристалле $EuFe_2As_2$. А – зависимость параметров a, b (слева) и c (справа) элементарной ячейки от температуры, из [74]. Б – модель упорядочения атомов на двойниковой границе в соединениях IBS класса 122, из [76]

между областями орторомбической фазы с различно направленным базисом, что будет подробнее рассмотрено в разделе 5.1 диссертации. Двойниковая структура в IBS-122 чувствительна к внешнему магнитному полю, причём у $EuFe_2As_2$ эта чувствительность выражена существенно сильнее [75], чем у соединений с немагнитными ионами [76]: индукция раздвойникования в европиевом соединении на два порядка ниже.

$T - O$ переход сопровождается перестройкой электронной подсистемы кристалла, в которой возникает состояние волны спиновой плотности (SDW), определяемое, по-видимому, FeAs-слоями [77].

Вторая особенность проявляется при $T_N \approx 20$ K (Рис. 1.9Б). При этой температуре возникает магнитное упорядочение европия, показанное синими стрелками на Рис. 1.9А: каждый слой европия обладает ферромагнитной намагниченностью в своей отдельной плоскости ab, но от слоя к слою возникает поворота вектора намагниченности M на 180 градусов. О возникновении такого упорядочения было сделано предположение при исследовании зависимости $M(H)$ в работе [78], а затем показано с помощью дифракции нейтронов в [72]. Такое упорядочение в литературе называют антиферромагнетизмом типа А.

Во внешнем магнитном поле у намагниченности Eu^{2+} появляется компонента вдоль оси c, таким образом реализуется "наклонный" антиферромагнетизм (canted AFM), а при больших индукциях C-AFM переходит в наведённый полем ферромагнетизм [79; 80].

Существенное влияние на свойства $EuFe_2As_2$ оказывает внешнее давление. Так, при повышении гидростатического давления до 2,4 ГПа (серая линия на Рис. 1.9Б) в монокристалле возникает сверхпроводимость с критической температурой $T_{SC} = 30$ К [73]. В то же самое время $T - O$ переход и связанное с ним SDW-состояние постепенно подавляются с увеличением давления (что проявляется в снижении T_O на Рис. 1.9Б) и в дальнейшем полностью пропадают, причём полное подавление $T - O$ перехода наблюдается при том же давлении, при котором возникает устойчивая сверхпроводимость. Схожее подавление волн спиновой плотность наблюдалось и в первых исследованных IBS-соединениях на основе оксида лантана [81].

Температура Нееля T_N в подсистеме европия при повышении давления остаётся практически неизменной.

На Рис. 1.11А представлена диаграмма магнитных состояний в координатах температуры и давления до 12 ГПа. Видно, что сверхпроводимость (красная область) существует только в определённом интервале давлений.

Создать сверхпроводящее состояние в соединении $EuFe_2As_2$ можно не только высоким давлением, но также частичным замещением атомов. Замещение может представлять собой электронное или дырочное допирование, если примесь вносит избыток или недостаток электронов. Кроме того, может быть реализовано изовалентное замещение атомами, которое не приводит к n/p допированию, но по причине различных атомных радиусов исходного вещества и заместителя приводит к искажению кристаллической структуры. В этом случае степень искажения определяется концентрацией примеси. Фазовая диаграмма в координатах концентрации примеси принимает схожий вид с диаграммой в координатах давления (см. Рис. 1.11), позволяет называть данный эффект химическим давлением [82; 83].

Сверхпроводимость в европиевых пниктидах наблюдалась при различных вариантах замещения, например:

– европия – на рубидий/цезий [13] или калий [85];
– железа – на кобальт [86], рутений [87], родий [88];
– мышьяка – на фосфор [8; 10].

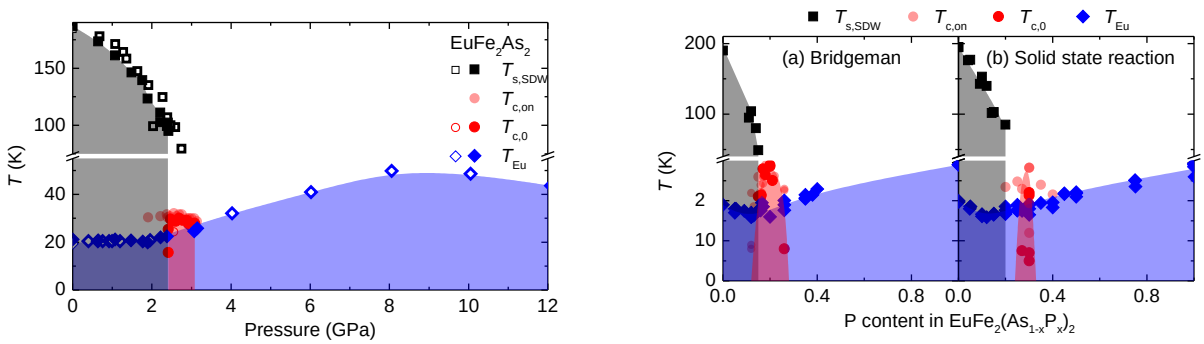


Рисунок 1.11 — Фазовые диаграммы $EuFe_2As_2$ в зависимости от давления (А) и от концентрации фосфора при замещении им мышьяка (Б) для различных методов изготовления кристалла. T_s – температура структурного перехода (серая область), T_c соответствует сверхпроводящему переходу (красная область), T_{Eu} – магнитному переходу в подрешётке европия (синяя область). Из работ [10; 84]. Концентрация фосфора x для $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ как мера химического давления.

Некоторые варианты замещения, например, в $Eu(Fe_{1-x}Ni_x)_2P_2$ в интервале $0 < x < 0{,}1$ в работе [89] демонстрируют подавление SDW и антиферромагнетизма, которое сменяется ферромагнетизмом, однако сверхпроводящая фаза в пограничной области, как в случае с фосфором, не возникает.

$EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ Как излагалось выше, изовалентное замещение мышьяка фосфором в $EuFe_2As_2$ действует как химическое давление. Уже ранние работы показали, что в определённом интервале концентраций фосфора в кристаллах $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ возникает сверхпроводимость с $T_{SC} \sim 24$–26 K. При этом магнитное упорядочение Eu-моментов изменяет тип с антиферромагнитного на ферромагнитное. Как и в недопированном соединении, переход магнитный происходит при $T_{FM} \sim 18$–20 K [8; 84]. Сверхпроводимость при этом не разрушается, в результате чего соединение $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ является ферромагнитным сверхпроводником и представляет собой интереснейший объект для исследования сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма. Более подробная фазовая диаграмма представлена на Рис. 1.12. Важно, что в оптимально допированной области T_{SC} остаётся выше T_{FM}, так что при охлаждении кристалл сначала входит в сверхпроводящее состояние, и лишь затем в нём развивается магнитный порядок. Такое соотношение T_{SC} и T_{FM} делает систему $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ интересной для исследования отклика сверхпроводящей фазы

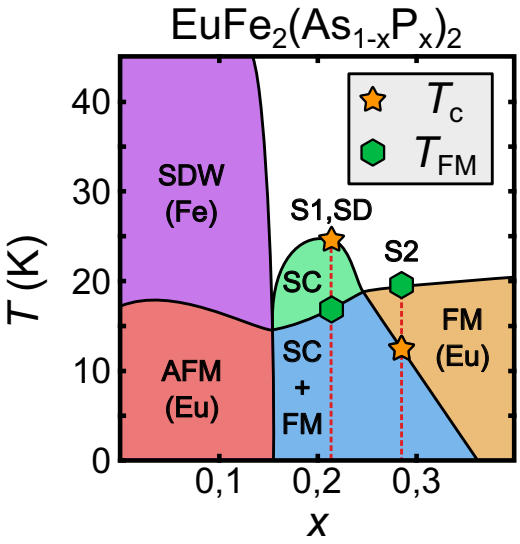


Рисунок 1.12 — Фазовая диаграмма $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$. SDW – волны спиновой плотности, AFM – антиферромагнетизм, SC – сверхпроводимость, FM – ферромагнетизм. Из работы [46].

на зарождение спонтанных ферромагнитных доменов. Слои FeAs связывают с возникновением сверхпроводимости, а слои европия, формирующего подрешётку с большими локальными 4f-моментами, считают ответственной за магнетизм.

Факт SF-сосуществования в кристаллах с фосфором обсуждался и подтверждался с самых ранних работ [8]. Экспериментально это подтверждалось интегральными методиками [90]. При этом существовали модели, описывающие такое сосуществование, например, модель вихревых доменов [45] (Рис. 1.3).

Важный шаг был сделан в работе [91], где с использованием резонансного рентгеновского магнитного рассеяния и комплекса магнитных измерений было показано, что в образце $EuFe_2(As_{0,85}P_{0,15})_2$ при низких температурах имеет место дальний ферромагнитный порядок Eu^{2+}-моментов, сосуществующий с объёмной сверхпроводимостью. Авторы предложили сценарий спонтанной вихревой фазы как наиболее естественный способ сосуществования этих двух порядков, таким образом, выдвинув гипотезу о конкретной пространственной форме этого сосуществования.

Тем не менее между выводом о сосуществовании и прямым наблюдением спонтанных вихрей оставался значительный экспериментальный разрыв. Магнитометрические и транспортные методы позволяли регистрировать аномалии у T_{FM}, косвенно оценивать внутренние поля и делать выводы о доменной структуре. Например, в родственном соединении ферромагнитного сверхпроводника $Eu(Fe_{1-x}Rh_x)_2As_2$ такие исследования представляются свидетельством

вихревого доменного состояния [88]. Тем не менее, полученные результаты не давали прямого изображения вихревых ансамблей при нулевом внешнем поле. Кроме того, оставался открытым вопрос о том, является ли реализуемое состояние доменной вихревой фазой или между мейснеровской фазой и доменной вихревой существует узкий температурный интервал промежуточной доменной мейснеровской структуры. Необходимо было исследовать структуру магнитного потока прямыми методами наблюдения. Пионерские работы в этом направлении тесно связаны с экспериментальными результатами данной диссертации и подробно рассмотрены в разделе 3.1.

В работе [92] было показано, что в соединениях с фосфором в системе Eu^{2+} наблюдается не один магнитный переход при T_{FM}, но также переход в состояние спинового стекла с $T_{glass} < T_{FM}$.

$EuRbFe_4As_4$ $EuRbFe_4As_4$, в отличие от рассматриваемых выше соединений класса 122, имеет стехиометрический состав и также является магнитным сверхпроводником [93]. Его характерные особенности: $T_{FM} = 15$ K, $T_{SC} = 36$ K, $\xi = 1{,}8$ нм, а также очень большое критическое поле $H_{C2} \sim 92$ Тл [13]. Обладает тетрагональной кристаллической структурой (P4/mmm) во всём интервале температур, состоит из чередующихся вдоль оси c блоков $EuFe_2As_2$ и $RbFe_2As_2$. Ввиду различия радиусов атомов европия (199 пм) и рубидия (248 пм) такая структура испытывает внутренние напряжения, которые способствуют возникновению сверхпроводящего состояния, впервые наблюдавшееся экспериментально в работе [13]. Магнитные свойства также определяются присутствием ионов Eu с большим магнитным моментом. В работе [94] с помощью магнитооптического метода показана эволюция магнитного потока при приближении к температуре магнитного перехода, объясняющая заметное увеличение магнитной индукции в образце совместной работой сверхпроводящей и магнитной подсистем по втягиванию магнитного поля. Исследование магнитной структуры при $T = 4{,}3$ K с помощью нейтронной дифракции на монокристалле определило магнитный волновой вектор подрешётки европия как $\mathbf{k} = (0,\ 0,\ 0.25)$ [95], что интерпретируется как геликоидальная магнитная структура (Рис. 1.13). В теоретической работе [96] возникновение такого магнитного упорядочения, с периодом менее длины когерентности ξ, объясняется обменным механизмом взаимодействия между сверхпроводимостью и ферромагнетизмом. В работе [62] было показано разделение между электронными

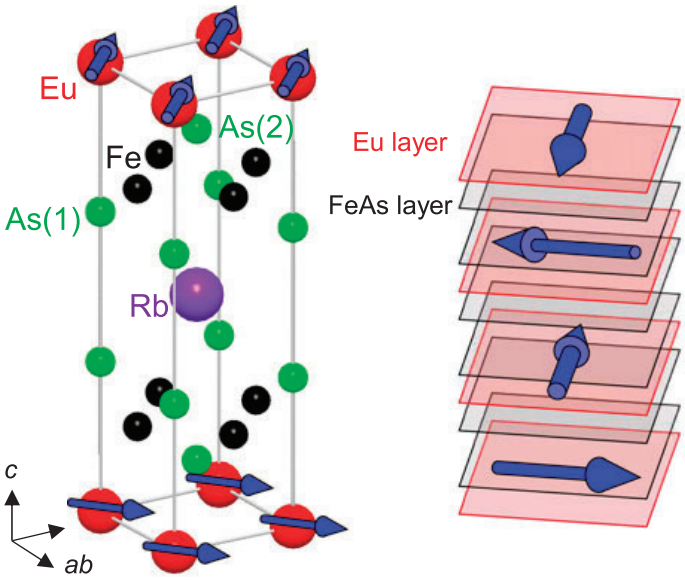


Рисунок 1.13 — Кристаллическая структура с указанием направлений магнитных моментов атомов в решётке $EuRbFe_4As_4$ (из работы [97]).

состояниями атомов железа и европия, отвечающих за сверхпроводимость и магнетизм соответственно.

1.4 Выводы

Рассмотренные в литературном обзоре работы показывают, что Eu-содержащие железные пниктиды образуют уникальный класс материалов, в котором сверхпроводимость сосуществует с магнитным порядком редкоземельной подсистемы. Для оптимально допированного $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ к настоящему времени были накоплены косвенные и прямые свидетельства сосуществования, однако вопрос о прямом его наблюдении в объёмном кристалле оставался открытым. Для $EuRbFe_4As_4$ важным прикладным нерешённым вопросом оставалась роль примеси фазы 122 и её двойниковой структуры в формировании пиннинга вихрей. Наконец, для $EuFe_2As_2$ требовалось прямое наблюдение кинетики образования двойниковых доменов. Именно эти вопросы определяют постановку задач в следующих главах.

Глава 2. Низкотемпературная техника декорирования магнитными наночастицами

2.1 Введение

Многие десятилетия исследование магнитной структуры твёрдых тел не теряет актуальности. Для фундаментальной науки возможность экспериментального исследования структуры магнитного потока является ключом к пониманию природы магнетизма, как в классических магнетиках (ферро-, ферри- и антиферромагнетизм)[98], так и в более экзотических состояниях, таких как скирмионы [99], [100]. Для прикладных задач прямое наблюдение распределения магнитного потока позволяет выяснять механизмы пиннинга, однородность материала и характер движения вихрей, что особенно важно для сверхпроводников с высокими критическими токами.

Для экспериментального исследования магнитной структуры существует множество методов, которые можно разделить на несколько групп. Первая включает в себя те методы, которые воспринимают и визуализируют магнитный поток. Сюда входят сканирующие техники: магнито-силовая зондовая микроскопия (МСМ), сканирующая СКВИД-микроскопия, а также метод декорирования магнитными частицами, о котором подробнее пойдёт речь далее в этой главе. Вторая группа основана на регистрации отклика индикаторной системы или на преобразовании магнитной информации в оптический контраст. К ней относятся, в частности, магнито-оптическая микроскопия на основе эффекта Керра и методы с индикаторными плёнками. Третью группу составляют методы, позволяющие восстанавливать магнитную или доменную структуру косвенно, по рассеянию излучения или по дифракционному контрасту – нейтронная и рентгеновская топография, а также ряд электронно-микроскопических подходов. На этом фоне декорирование занимает особое место, поскольку сочетает прямую визуализацию магнитного потока с высоким пространственным разрешением и сравнительно большой площадью наблюдения.

Обычно динамические эффекты, связанные с пиннингом, исследуются путём исследования критических токов [14]. Однако только прямые методы позволяют увидеть корреляцию между доменной структурой и положением

вихрей, отличить истинное возникновение вихрей от изменения магнитной восприимчивости вследствие иных диамагнитных эффектов, а также проследить, являются ли наблюдаемые границы структурными, магнитными или вихревыми. Поэтому даже в эпоху развитой сканирующей микроскопии метод декорирования сохраняет методическую ценность: он обеспечивает высокое пространственное разрешение и одновременно охватывает большую площадь поверхности.

Основные экспериментальные результаты данной работы получены с помощью высокоразрешающей методики низкотемпературного декорирования магнитными наночастицами. В рассматриваемой главе представляется исторический обзор и подробное описание установки и методики ввиду того, что, несмотря на ряд её преимуществ перед прочими методами визуализации магнитной структуры, методика декорирования в настоящее время крайне мало распространена в мире, а экспериментальные установки единичны и ранее не описывались в литературе достаточно подробно. Кроме того, автором диссертации в ходе работы была разработана и реализована модернизация установки, что также описывается в данной главе.

2.2 Исторический обзор

Метод декорирования магнитными частицами стал первым методом визуализации доменов в ферромагнетиках и был впервые реализован в 1931 году Хамосом и Тиессеном [101]. На полированную поверхность исследуемого железного стержня они наносили суспензию частиц пирофорного железа, растворённых в спирте, а после испарения спирта визуально исследовали упорядоченность осадка магнитных частиц. В том же году Фрэнсис Биттер воспроизвёл методику в своей лаборатории [102], а в следующем году опубликовал работу [103], в которой показал “магнитные паттерны” ферромагнитных кристаллов кобальта, никеля и FeSi, применяя, кроме того, микрофотографию существенно более высокого качества. Их результаты представлены на Рис. 2.1. В англоязычной литературе метод получил название Bitter decoration technique. Спустя время наблюдаемые в этих работах магнитные неоднородности были интерпретированы как ферромагнитные домены.

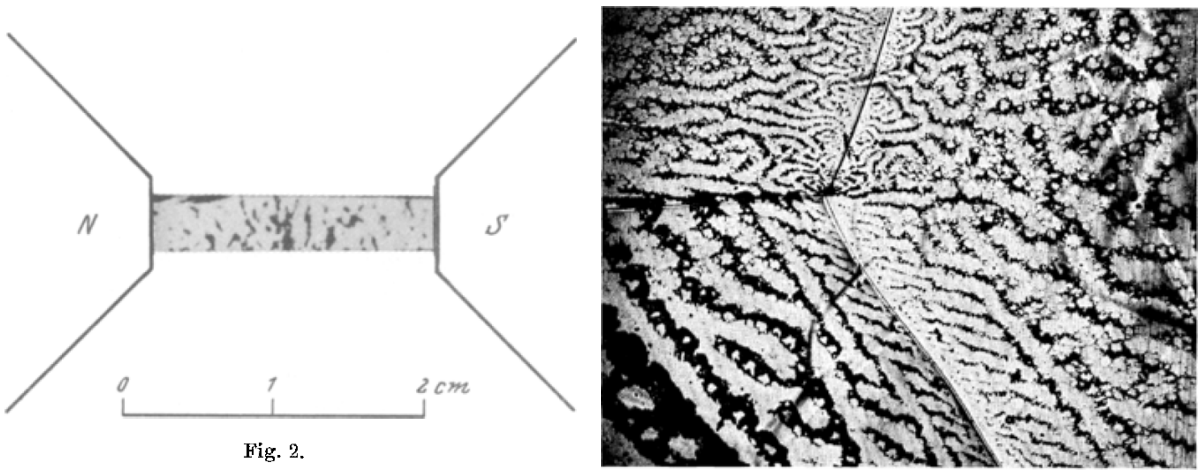


Fig. 2.

Рисунок 2.1 — Ранние результаты декорирования с применением суспензии. Слева – магнитная структура, наблюдавшаяся в первой работе Хамоса и Тиессена [101] на железном стержне, деформируемого в тисках. Справа – магнитная структура намагниченного кристалла кобальта вблизи границы зёрен из работы Биттера [103] при увеличении приблизительно $\times$ 80.

Интерес к применению декорирования у исследователей сверхпроводимости возник после теоретической работы А.А. Абрикосова, предсказывающей проникновении магнитного поля в сверхпроводники второго рода в виде вихрей. Однако оригинальная методика не могла применяться к сверхпроводникам ввиду невозможности работы с жидким раствором частиц при температурах ниже 10 K. Существенное усовершенствование предложили Тройбле и Эссманн в 1967 году. Они создали установку на основе гелиевого криостата, в которой магнитные частицы производились in situ методом термического испарения вблизи образца [104], и с помощью своей методики первыми получили прямое экспериментальное подтверждение теории Абрикосова, увидев вихревую решётку в свинцово-индиевом сплаве [28]. Однако в таком виде методика давала малое количество успешных экспериментов по следующим причинам. Во-первых, испаритель и образец располагались непосредственно в ёмкости с жидким гелием, а во время распыления магнитных частиц гелий интенсивно вскипал из-за раскалённого испарителя и уносил частицы из области образца. Во-вторых, авторы для исследования в электронном микроскопе снимали с образцов реплику магнитных частиц и этим усложнением дополнительно снижали выход годного материала. Сарма и Мун [105] решили эти проблемы, перенеся отработанную ранее в их группе методику декорирования при комнатной температуре [106] в гелиевый криостат, то есть поместив испаритель и образец в изолированную от жидкого гелия вставку, а также отказались от снятия реплик и

перешли к прямому наблюдению частиц непосредственно на исследуемых образцах. Именно такой принцип применялся при создании методики декорирования в ИФТТ РАН.

В Лаборатории сверхпроводимости ИФТТ РАН методикой декорирования с 1982 года занимается Лев Яковлевич Винников [107], а также в различные годы с декорированием работали аспиранты А.О. Голубок (1983) [108], И.В. Григорьева (1989) [109], Л.А. Гуревич (1994) [110], И.С. Вещунов (2010) [111] и некоторые студенты Лаборатории.

2.3 Основные принципы методики

В рассматриваемой методике магнитные наночастицы производятся методом термического испарения. Для этого через испаритель – вольфрамовую проволоку, покрытую железом – пропускается электрический ток, который разогревает испаритель до температуры, превышающей температуру плавления $T_{Fe} = 1539$ °C, что приводит к испарению железа. Процесс проводится в среде газообразного гелия с давлением $\sim 5 \times 10^{-2}$ мбар, поэтому слетающие с испарителя отдельные атомы железа по мере продвижения к образцу многократно соударяются с атомами гелия, а также друг с другом, что приводит к их агрегации, т.е. слипанию в более крупные кластеры[1]. Если частицы железа размерами менее 10 нм являются преимущественно безгистерезисными суперпарамагнитными [112; 113], то частицы, которые крупнее критического размера, – ферромагнитные, что, с одной стороны, ускоряет их агрегацию, а с другой, увеличивает их намагниченность и чувствительность ко внешнему магнитному полю. Взаимодействуя собственным магнитным моментом μ с магнитным полем образца H, частицы (диполи) "затягиваются" в области наибольшего магнитного потока на поверхности образца с силой $F = \mu \nabla H$ и оседают в этих областях, тем самым визуализируя картину магнитных неоднородностей. Схематично описанный процесс показан на Рис. 2.2А.

Кроме того, на расположении частиц сказывается наличие внешнего магнитного поля [114]. На Рис. 2.2Б показано, как одинаковая доменная структура

[1] Таким образом, основным параметром, влияющим на средний размер частиц, является давление гелия.

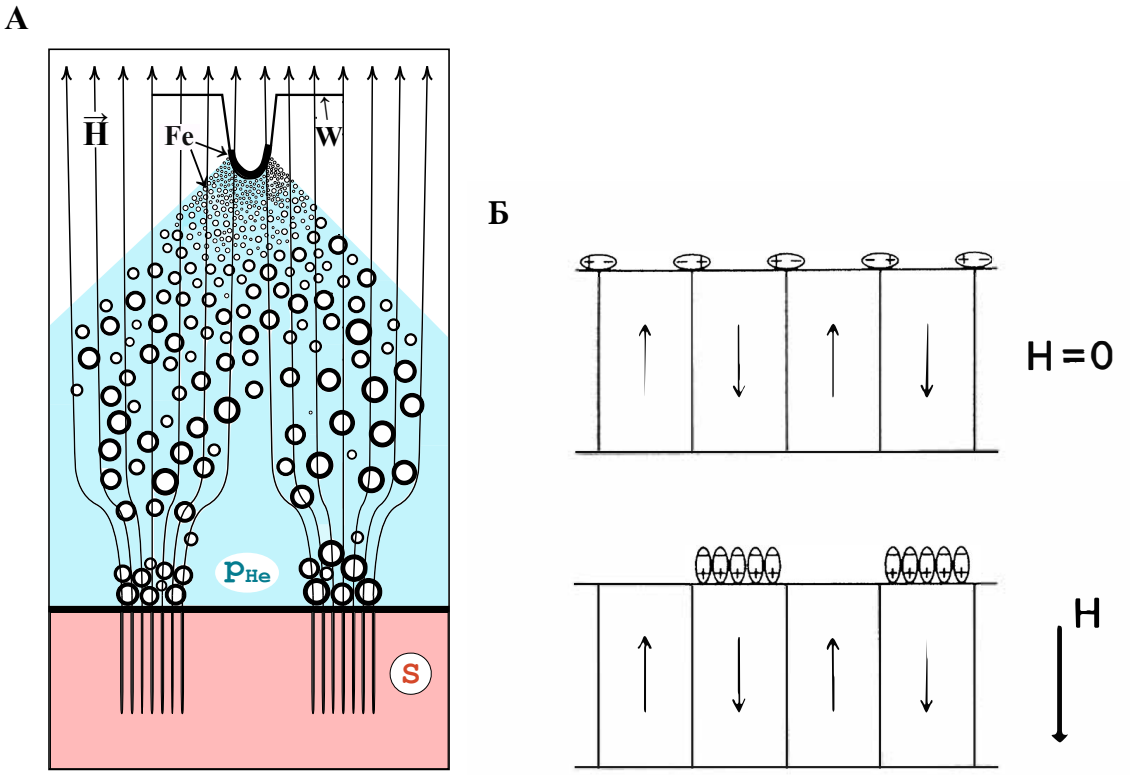


Рисунок 2.2 — Схематическое изображение процесса декорирования. А – формирование магнитных наночастиц железа (Fe) в процессе термического испарения с вольфрамовой проволоки (W) в среде газообразного гелия (p_{He}) и декорирования вихрей Абрикосова, образовавшихся в сверхпроводнике второго рода (S) во внешнем магнитном поле H. Круги символизируют частицы железа. Б – различие упорядочения магнитных частиц на ферромагнитных доменах в отсутствии внешнего магнитного поля (сверху) и в поле H, направленному сверху вниз (из работы [114]).

ферромагнетика по-разному визуализируется магнитными частицами в магнитном поле и в его отсутствии. Если магнитное поле выключено, частицы ложатся на доменные границы, поскольку на них наблюдается наибольший градиент магнитного поля. В случае включенного внешнего поля частицы приближаются к образцу уже магнитно поляризованными, в результате чего затягиваются доменом того же знака, а от противоположно направленного домена отталкиваются. Случай включенного поля реализуется и при визуализации вихрей Абрикосова.

Дальнейшее исследование структуры возможно путём наблюдения осевших частиц на поверхности образца с помощью микроскопии, преимущественно электронной, а в случаях, когда размеры магнитных неоднородностей превышают несколько микрон, – также оптической. Стоит отметить, что частицы, осевшие на поверхность образца в ходе декорирования, удерживаются силами

Ван-дер-Ваальса, и после эксперимента остаются неподвижными, сохраняя картину магнитной структуры. Таким образом, при отогреве образца до комнатной температуры вихри Абрикосова в сверхпроводнике или магнитные домены в низкотемпературном ферромагнетике перестают существовать, а частицы остаются на тех же местах, где они находились при низкой температуре.

2.4 Описание экспериментальной установки и процесса декорирования

Установка схематично представлена на Рис. 2.3 и представляет собой заливной гелиевый криостат с внешним медным соленоидом и вакуумируемую вставку для криостата с подключаемой камерой декорирования.

Гелиевый криостат (Рис. 2.4) разработан в Харьковском Физико-техническом институте низких температур при участии Овчаренко. Криостат (5)[2] и вставка (4) выполнены из нержавеющей стали, изготовлены в ИФТТ РАН по чертежам Годованного. Особенностью криостата является схема подачи жидкого гелия в нижнюю зауженную часть в процессе переливания гелия из транспортного сосуда Дьюара. При введении сверху переливного устройства в криостат возможность подачи гелия непосредственно к камере декорирования (6) в нижней части вставки отсутствует из геометрических соображений, в связи с этим разработчики включили во внутреннюю конструкцию воронку для основания переливного устройства и канал для подачи жидкого гелия в нижнюю часть криостата. Это решение позволяет за 20–25 минут заполнить криостат (погрузить вставку на 55 см в жидкий гелий), эффективно используя охлаждение холодным паром гелия, израсходовав около шести литров жидкого гелия из транспортного сосуда Дьюара. Криостат оборудован внутренним тепловым экраном, охлаждаемым жидким азотом, что дополнительно сокращает расход жидкого гелия. Снаружи нижней части криостата установлен медный соленоид (7) для создания магнитного поля в области образца (13) с соотношением напряжённости магнитного поля к току 295 Э/А. Для ввода электрических линий внутрь вставки используется 19-контактный герметичный разъём серии 2РМГ.

[2]Здесь и далее в этом разделе числа в круглых скобках соотносятся с номерами на Рис. 2.3.

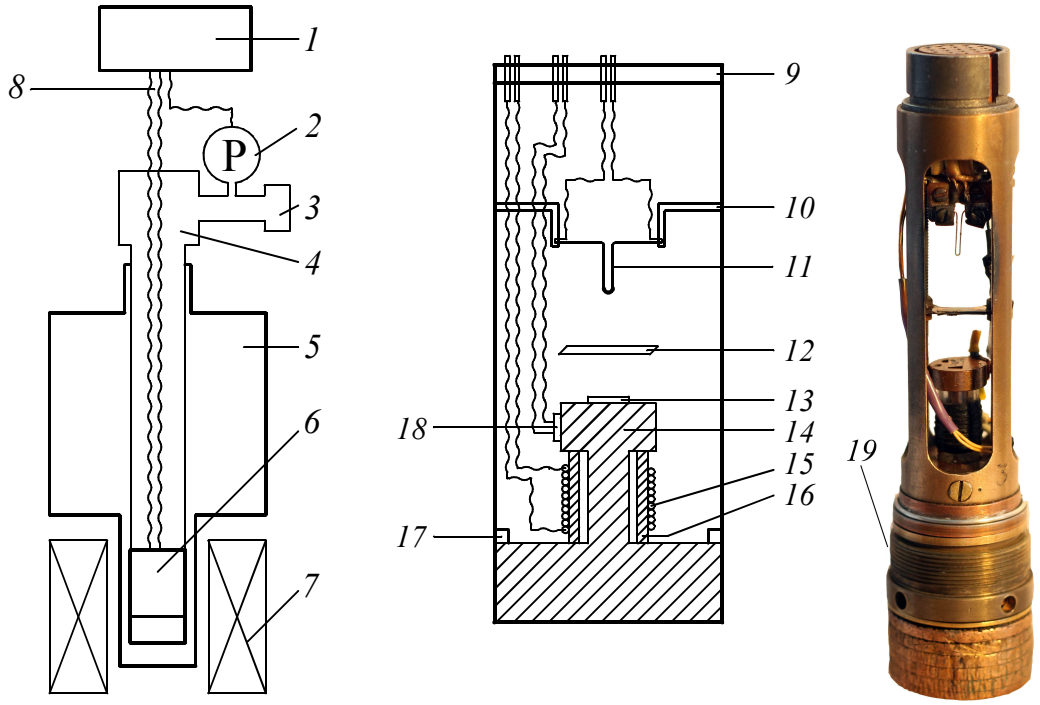


Рисунок 2.3 — Установка низкотемпературного декорирования магнитными наночастицами: а – схема установки (криостата), б – схема камеры декорирования, в – внешний вид камеры декорирования, оборудованной нагревателем. 1 – блок управления; 2 – емкостной вакуумметр; 3 – линия вакуумной откачки вставки; 4 – низкотемпературная вставка; 5 – криостат; 6 – хвостовик вставки (камера декорирования); 7 – внешний соленоид; 8 – электропровода; 9 – электроразъём серии 2РМ; 10 – фиксатор испарителя; 11 – испаритель; 12 – тепловой экран; 13 – образец; 14 – столик для образца; 15 – резистивный нагреватель; 16 – сапфировая трубка; 17 – индиевое уплотнение; 18 – термометр (резистор ТВО); 19 – прижимная гайка. Из работы автора [А1].

Внешний вид камеры декорирования (6) представлен на Рис. 2.3в. В верхней её части расположен электрический разъём (9), к которому проводами подключены испаритель (11), нагреватель (15) и термометр (18). Медный столик для образца (14) связан с холодным медным основанием через сапфировую трубку (16), на которой выполнена бифилярная намотка тонкого манганинового провода, играющего роль нагревателя (15) сопротивлением 1030 Ом.

Испаритель (11) представляет собой вольфрамовую проволоку диаметром 0,3 мм и длиной 33 мм. С помощью фторопластового шаблона для гибки проволоки испарителю придают воспроизводимую U-образную форму. В качестве источника магнитных частиц используется проволока из технически чистого



Рисунок 2.4 — Внешний вид заливного гелиевого криостата (слева) и вставки с извлечённой камерой декорирования (в центре), а также два вида камер декорирования (справа): с нагревателем образца и без нагревателя.

железа (АРМКО) диаметром 0,1 мм. Длина проволоки железа подбирается от 10 до 30 мм в зависимости от требуемого количества магнитных частиц (для покрытия частицами крупных доменов требуется больше железа; для визуализации вихревой решётки с большим периодом – меньше). Отрезок проволоки железа вручную плотно наматывается, а затем наплавляется на вольфрамовый испаритель. Наплавка выполняется для более эффективного испарения в процессе декорирования, поскольку в эксперименте важно минимизировать паразитное тепловыделение. Для наплавки используется вакуумная установка термического напыления ВУП-5 со смотровым окном. При достаточно глубоком вакууме (2×10^{-5} мбар и ниже) в испаритель вводится электрический ток. Оператор плавно увеличивает ток и при этом непрерывно визуально контролирует состояние проволоки железа, дожидаясь её расплавки и незначительного растекания по вольфраму, после чего быстро прерывает подачу тока во избежание испарения железа. На Рис. 2.5 представлены изображения испарителей с разной степенью наплавки. Перед экспериментом испаритель (11) устанавливается в соответствующие электрические контакты (10) камеры декорирования (см. среднее изображение на Рис. 2.5).



Рисунок 2.5 — Испарители железа. Слева направо: с преждевременно прерванной наплавкой, оптимальной и чрезмерной.

Далее следует подготовка и монтаж экспериментальных образцов. Исследуемые образцы кристаллов железосодержащих сверхпроводников удобно закреплять на медной подложке с помощью электропроводящей прослойки, необходимой для последующего наблюдения образца в сканирующем электронном микроскопе. В данной работе применялись углеродная липкая лента Nisshin, серебряная паста RS Components RS Pro 186-3600 или проводящий двухкомпонентный эпоксидный клей Chemtronics CircuitWorks CW2400. Если при работе со слоистыми кристаллами требуется подготовка поверхности, выполняется отщепление поверхностных слоёв – механическая эксфолиация – с помощью липкой ленты (Рис. 2.6). Подложка с исследуемыми кристаллами устанавливается на столик (14) с помощью тонкого слоя криогенной вакуумной смазки Apiezon N, который выполняет роль низкотемпературного теплопроводящего клея между медным столиком и медной подложкой. Измерение температуры выполняется с помощью резистора ТВО [115] с сопротивлением $\approx$ 4600 Ом при комнатной температуре. Сопротивление резистора измеряется 6,5-разрядным мультиметром Keitley 2000 по двухточечной схеме.

В качестве уплотнения места контакта вставки с камерой декорирования используется проволока из металлического индия высокой чистоты диаметром 1,0 мм, изготавливаемая на ручном винтовом прессе (Рис. 2.6) путём продавливания индиевой заготовки (например, ранее использованных уплотнений) через фильеру. Перед установкой индиевой проволоки поверхности, контактирующие с проволокой, очищаются от видимых твёрдых частиц (пыли) и обезжириваются ацетоном. Для создания уплотнения проволока сворачивается в кольцо с нахлёстом концов 1,5–2 мм и сдавливается между камерой декорирования и вставкой путём вкручивания прижимной гайки (19) в ответную резьбу на встав-

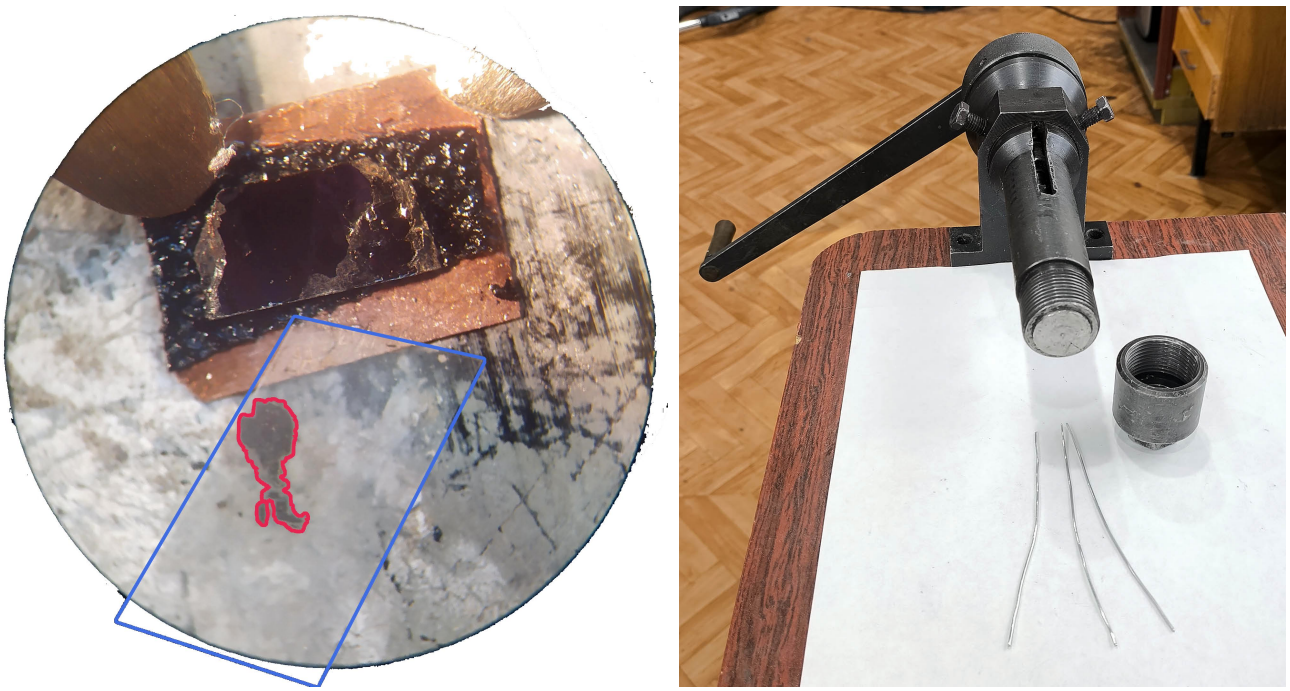


Рисунок 2.6 — Технические аспекты подготовки эксперимента. Слева – эксфолиация кристалла $EuRbFe_4As_4$, зафиксированного на медном держателе с помощью проводящей углеродной липкой ленты, и отщеплённый фрагмент поверхности (красный контур) с помощью скотча (синий контур). Справа – ручной пресс для изготовления проволоки из индия с установленной фильерой на 1,0 мм и образцы изготовленной проволоки.

ке с помощью специального ключа с винтовыми штифтами. После сдавливания прокладка утоньшается до $\sim 0{,}8$ мм и создаёт герметичное уплотнение, которое позволяет работать с вакуумом внутри вставки порядка 10^{-2} мбар как при комнатной, так и при гелиевых температурах, в том числе, в сверхтекучем гелии.

После установки камеры декорирования вставка вакуумируется с помощью пластинчато-роторного вакуумного насоса 2НВР-5ДМ в течение 1 часа или более. Допускается применять нагрев вставки до 70–80°C с помощью технического фена для ускорения десорбции воды и газов с внутренних стенок вставки. Также на данном этапе выполняется тестовый разогрев испарителя кратковременной подачей тока (10 А на 1,0 с) для проверки наличия электрического контакта и десорбции с испарителя.

Далее вставка наполняется газообразным гелием из сосуда Дьюара (давление гелия на этом этапе устанавливается на уровне 100 Торр) и предварительно охлаждается в жидком азоте до 77 К. После предварительного охлаждения гелий из вставки откачивается до рабочего давления p_{LN_2}: от 1,2 Торр для мелких частиц при температуре 8 К до 2,5 Торр для крупных частиц при температуре

18 K. Затем вставка устанавливается в криостат и выполняется переливание гелия из транспортного сосуда Дьюара до наполнения криостата. Для воспроизведения давления гелия в камере декорирования важно, чтобы вставка была погружена в гелий на одинаковую глубину, поскольку часть газового объёма вставки находится выше уровня гелия в криостате.

После достижения желаемой температуры (4,2 K или выше при использовании нагревателя) выполняется непосредственно декорирование магнитными наночастицами, обычно в несколько циклов. Испарение железа выполняется импульсом тока длительностью 2–3 секунды путём подключения непрограммируемого лабораторного блока питания к испарителю[3]. Блок питания предварительно настроен на ток 10,0 A в режиме CC (constant current – постоянный ток).

В процессе испарения контролируется напряжение на испарителе, а также температура образца и давление гелия в камере декорирования. На Рис. 2.7 показаны графики данных параметров от времени для одного из экспериментов с $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$[4]. На графике напряжения показан один импульс длительностью 2,5 секунды при постоянном токе 10,0 A. В конце импульса можно наблюдать начала выхода напряжения на постоянную величину, что говорит о максимальном прогреве испарителя для данного тока. Именно в конечной фазе импульса происходит испарение железа, а большая часть времени уходит на разогрев испарителя. Длительность импульса является критически важным параметром, поскольку, с одной стороны, требуется испарить достаточное количество железа (то есть, не прервать импульс слишком рано), а с другой стороны, не перегреть образец, что при задаче попасть в нужную температуру с точностью до 0,3 K (при пиковой скорости роста температуры $\sim 2{,}5$ K/c) требует от оператора слишком высокой скорости реакции, что являлось одним из ограничений методики к моменту начала работы. Это ограничение было устранено в ходе модернизации установки.

На графиках температуры и давления (левая часть Рис. 2.7) показаны три цикла декорирования. Видно, что для охлаждения и температурной стаби-

[3]Поскольку используемый источник питания GW Instek GPR-1820HD имеет только ручное управление, для пропускания импульса тока необходим управляемый размыкатель. До усовершенствования методики, описываемого ниже, подключение и отключение источника питания к испарителю выполнялось вручную с помощью тумблера.

[4]Строго говоря, напряжение в данном эксперименте снималось не с испарителя, а с разъёма; при измерении непосредственно на испарителе в схожем цикле напряжение изменялось в интервале 0,7–2,5 В.

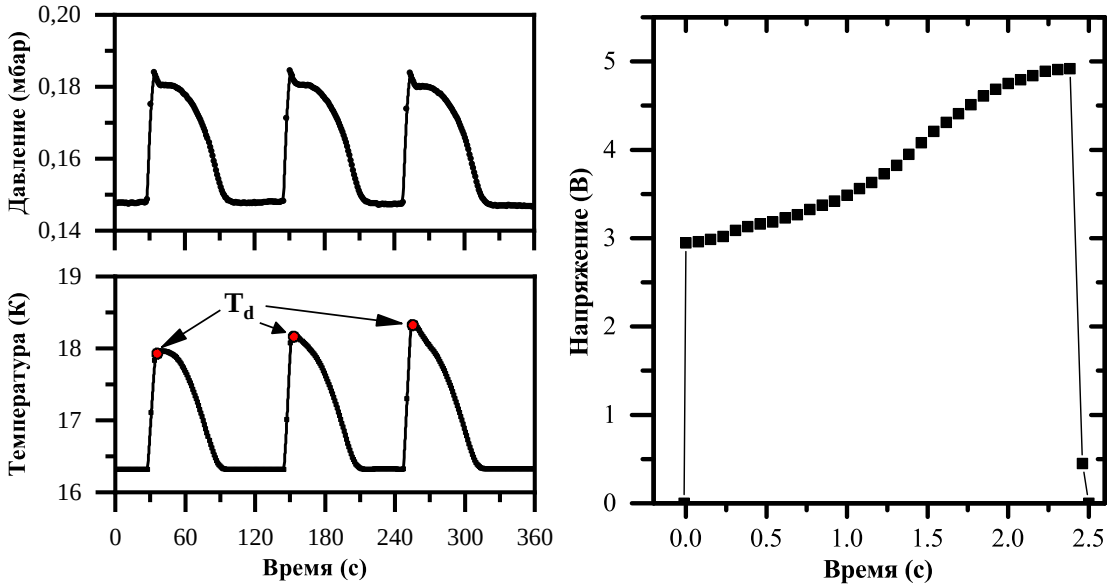


Рисунок 2.7 — Процесс декорирования: давление гелия в камере декорирования, температура образца и напряжение на испарителе. Резкий скачкообразный рост температуры и давления вызван нагревом испарителя. Круглые отметки T_d отображают температуру декорирования, то есть, температуру образца в момент осаждения частиц.

лизации образца после нагрева от импульса, пауза между циклами составляла 1,5–2 минуты. На графике температуры точкой отмечена точка декорирования T_D – температура образца, при которой, как предполагается, магнитные частицы оседают на поверхность образца. Предположение основано на наблюдении магнитной структуры на эталонных образцах с известной температурой сверхпроводящего перехода. Такие наблюдения дают верхнюю оценку температуры образца, которая в условиях динамического нагрева и охлаждения в эксперименте может отличаться от температуры термометра.

Помимо источника тока для испарителя, в эксперименте используются приборы, показанные на Рис. 2.8. Их назначение приведено в подрисуночной подписи. Управление приборами и считывание параметров выполняется через компьютер с помощью программы, созданной в среде LabVIEW в ходе модернизации установки.

После окончания эксперимента вставка извлекается из криостата и отогревается до комнатной температуры. Напуск воздуха во вставку допускается только после нагрева образца выше точки росы в помещении.

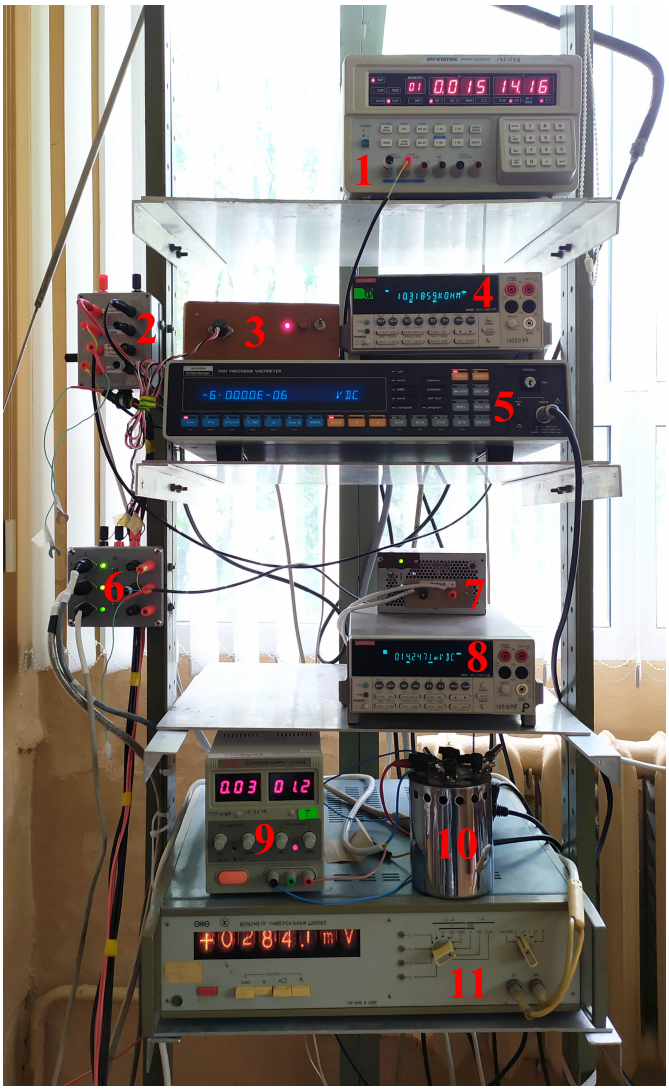


Рисунок 2.8 — Стойка с приборами, используемыми в эксперименте. 1 - Программируемый источник питания резистивного нагревателя GW Instek PP-3323 (33 В, 3 А); 2 - блок коммутации приборов; 3 - биполярный блок питания емкостных вакуумметров; 4 - мультиметр Keithley 2000 для измерения сопротивления термометра; 5 - прецизионный цифровой вольтметр Solartron 7081; 6 - блок коммутации вакуумметров; 7 - размыкатель тока испарителя, управляемый с ПК; 8 - мультиметр Keithley 2000 для измерения давления во вставке; 9 - источник питания соленоида (30 В, 3 А); 10 - катушка электрического сопротивления Р321, используемая в качестве прецизионного токоограничивающего резистора (класс точности 0,01) в цепи соленоида; 11 - вольтметр Щ68003 для измерения падения напряжения на катушке Р321. На фотографии не отображён лабораторный источник питания GW Instek GPR-1820HD (18 В, 20 А; непрограммируемый), предназначенный для испарителя железа.

Микроскопия декорирования.

Картины декорирования чаще всего исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (SEM) Zeiss Supra 50VP в Центре коллективного пользования ИФТТ РАН. Кроме него в отдельных задачах использовался SEM JEOL JSM-7001F и оптические микроскопы с 1000-кратным увеличением ADF E300 и Leitz Ergolux, оборудованные цифровыми камерами.

В SEM частицы железа выглядят светлыми на фоне кристаллов; в оптическом микроскопе частицы хорошо различимы после выдержки на воздухе и, наоборот, имеют коричневый, более тёмный оттенок, чем кристалл. На Рис. 2.9а представлены частицы на поверхности кремниевой подложки без магнитных неоднородностей при давлении в эксперименте $p_{He} = 7{,}0 \times 10^{-2}$ мбар. Частицы имеют различные размеры, а средний размер зависит от давления гелия в камере декорирования. Для оценки количества и размеров частиц использовалась программа Image Metrology SPIP. Она позволила детектировать частицы и создать их список с указанием размеров (показаны цветом на Рис. 2.9б), на основании которого было построено распределение (Рис. 2.9в). Из распределения видно, что максимальное количество частиц имеет малые размеры, и при данном давлении p_{He} максимум расположен ниже ферромагнитного предела. На образцах с неоднородной магнитной структурой неоднородности визуализируются ферромагнитными частицами большего размера, а мелкие слабомагнитные частицы создают достаточно равномерный фон.

Разница в среднем размере частиц при различных p_{He} хорошо видна при прямом сравнении SEM-снимков с одинаковым увеличением, представленных на Рис. 2.10. Различие демонстрируется на примере декорирования решётки вихрей Абрикосова в монокристалле высокотемпературного сверхпроводника $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (BSCCO-2212). Увеличение давления гелия с $5{,}5 \times 10^{-2}$ до $9{,}0 \times 10^{-2}$ мбар приводит к увеличению размера наиболее крупных частиц с 30–50 нм до 300–500 нм, а их форма меняется от сферической до вытянутых “цепочек”.

Примеры наблюдаемых структур

На Рис. 2.11 представлены примеры наблюдаемых автором структур магнитного потока в сверхпроводниках, а на Рис. 2.12 – в ферромагнетиках. В правой части Рис. 2.12 показана продекорированная пластина жёсткого диска от персонального компьютера, на которой можно различить разнообразные магнитные неоднородности, в том числе волнообразные полосы шириной ≈60 нм с

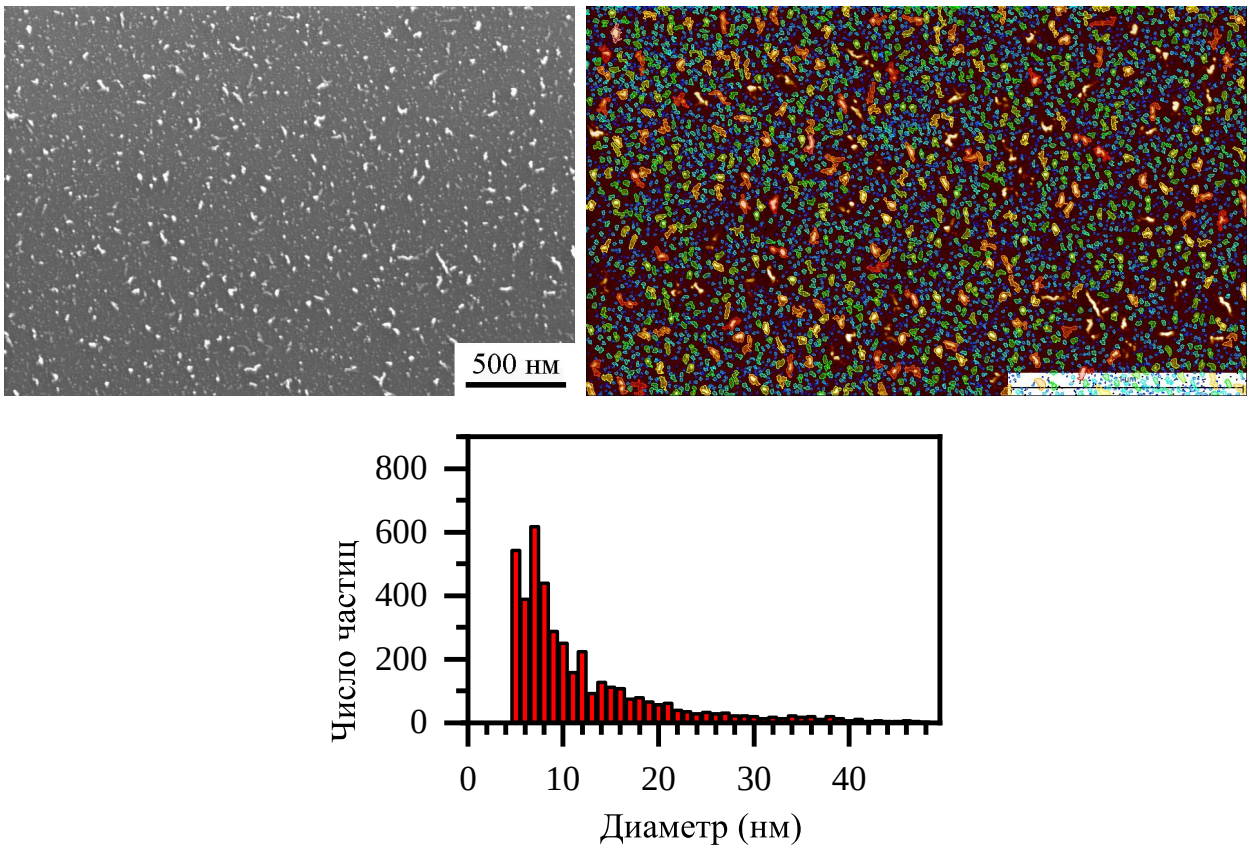


Рисунок 2.9 — Частицы железа на немагнитной подложке, анализ их параметров (количество и размер) и график распределения по размерам при $T_D = 6{,}4$ K, $p_{He} = 7{,}0 \times 10^{-2}$ мбар.

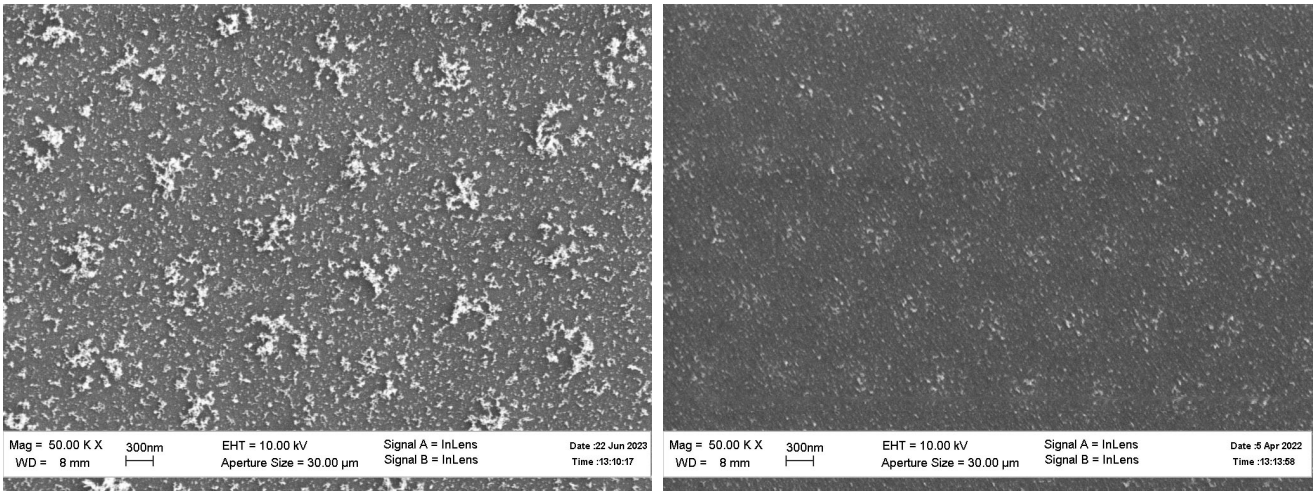


Рисунок 2.10 — SEM-снимки магнитных частиц в вихревой решётке монокристалла BSCCO-2212 при различных давлениях гелия в камере декорирования, $T_D \sim$ 8-9 K. SEM-снимки получены с одинаковым увеличением. Слева $p_{He} = 9{,}0 \times 10^{-2}$ мбар, справа $p_{He} = 5{,}5 \times 10^{-2}$ мбар. Плотность вихрей отличается, поскольку в эксперименте слева $H = 16{,}5$ Э, а справа – $H = 40$ Э.

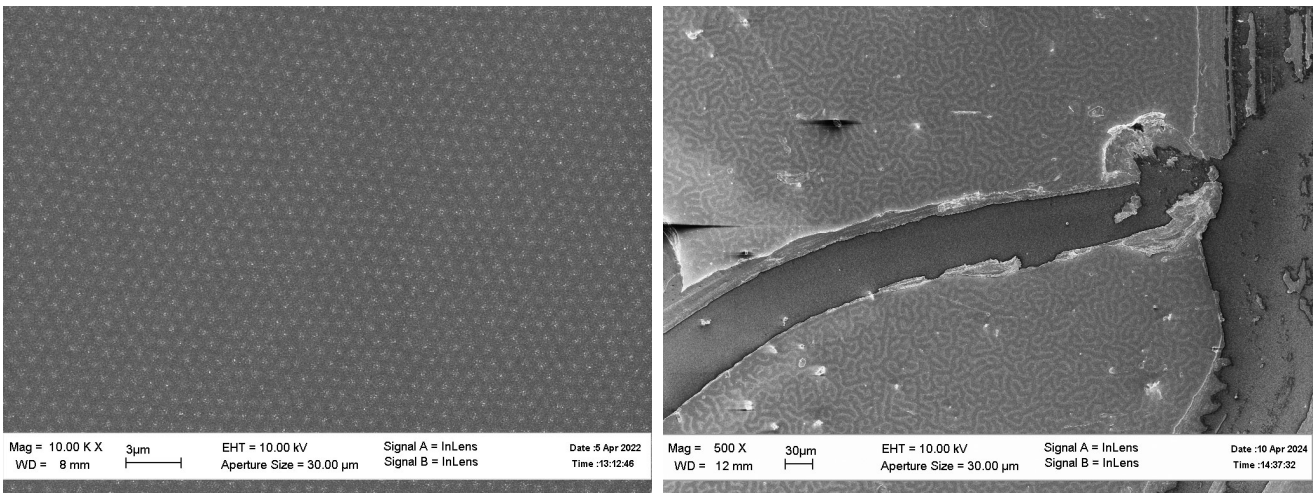


Рисунок 2.11 — Примеры наблюдаемой структуры магнитного потока в сверхпроводниках. Слева – решётка вихрей Абрикосова в смешанном состоянии монокристалла BSCCO-2212 при температуре $T_D = 8$ K в перпендикулярном магнитном поле $H \approx 40$ Э. Справа – промежуточное состояние (домены сверхпроводящей и нормальной фазы) в плёнке индия толщиной $d \sim 2$ мкм на кремниевой подложке при $T_D < 3{,}4$ K, $H = 40$ Э; в центре кадра плёнка процарапана до подложки, что не мешает исследованию структуры.

периодом ≈160 нм, что подчёркивает высокое разрешение методики декорирования, а также её не только научные, но и прикладные возможности в задачах восстановления данных с магнитных носителей информации.

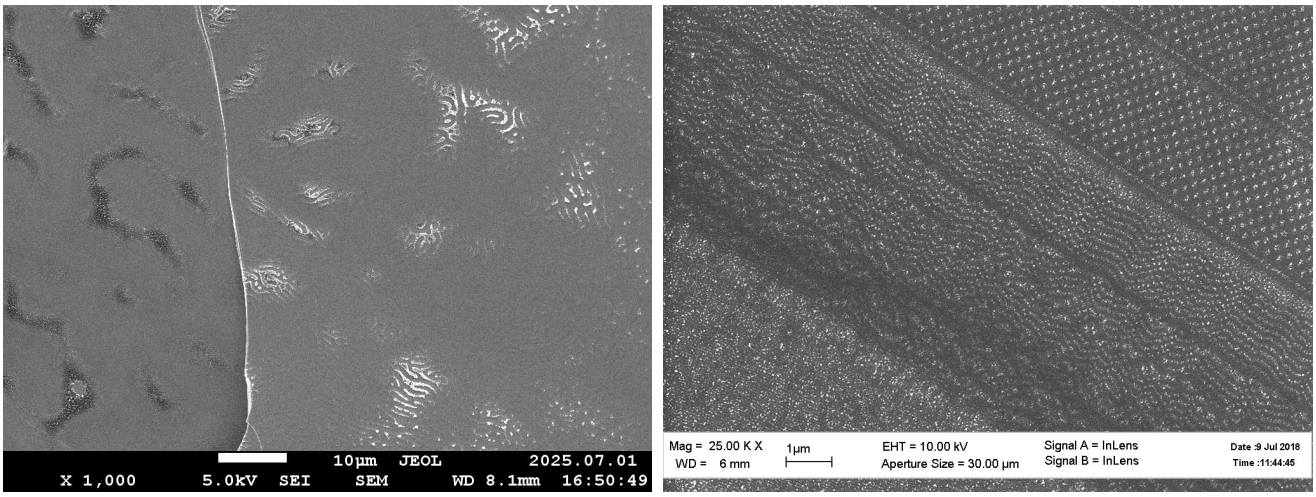


Рисунок 2.12 — Примеры наблюдаемой структуры магнитного потока в магнетиках. Слева – топологический магнитный сверхпроводник $MnSb_2Te_4$ при $T_D \sim 6$ K в перпендикулярном магнитном поле $H = 50$ Э (охлаждение в нулевом поле, ZFC; из работы [116]). Справа – субмикронная магнитная структура пластины компьютерного жёсткого диска (HDD) объёмом 750 ГБ.

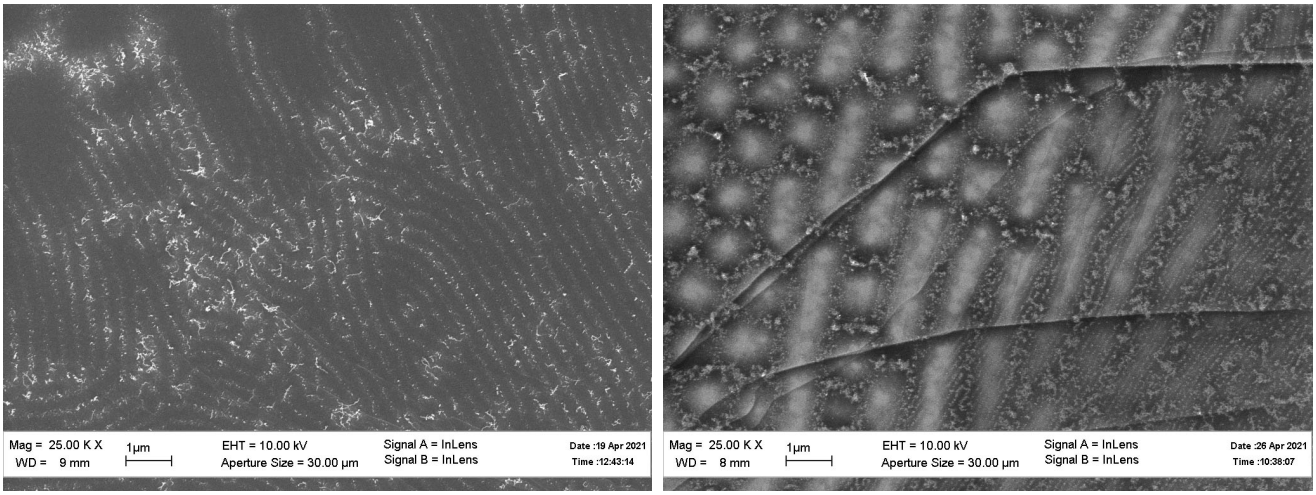


Рисунок 2.13 — Контраст магнитных частиц на поверхности образца. Слева – магнитные частицы (белые, с острыми краями) на свежеподготовленной поверхности кристалла (серый фон), справа – магнитные частицы и поверхность после семи дней хранения образца в помещении. На примере SEM-снимков субмикронной доменной структуры кристалла $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ в ферромагнитном состоянии.

Стоит отметить, что тип контраста на SEM-снимках может измениться на противоположный при окислении частиц железа (Рис. 2.13). В этом случае также снижается разрешающая способность, ввиду особенностей исследования в SEM диэлектрических поверхностей. Таким образом, важно предохранять поверхность образца после декорирования от воздействия воды в присутствии кислорода.

Базовая обработка полученных данных

Помимо визуальной оценки результата декорирования по SEM-снимкам, зачастую для решения задачи необходимо получить численные характеристики наблюдаемых объектов с помощью математических методов анализа изображений. Для данной работы актуальными методами являются двумерное быстрое преобразование Фурье (2D FFT), Фурье-фильтрация и анализ количества и размера объектов. Эти методы реализованы в различном программном обеспечении, здесь использовались программы Image-Pro Plus (производство компании Media Cybernetics), SPIP (производство компании Image Metrology), а также программа с открытым исходным кодом Gwyddion [117].

В качестве примера будет рассмотрена решётка вихрей Абрикосова на монокристалле BSCCO, охлаждённого в магнитном поле $H \approx 40$ Э (представлена на Рис. 2.11 в другом масштабе). На Рис. 2.14 представлен фрагмент исходного

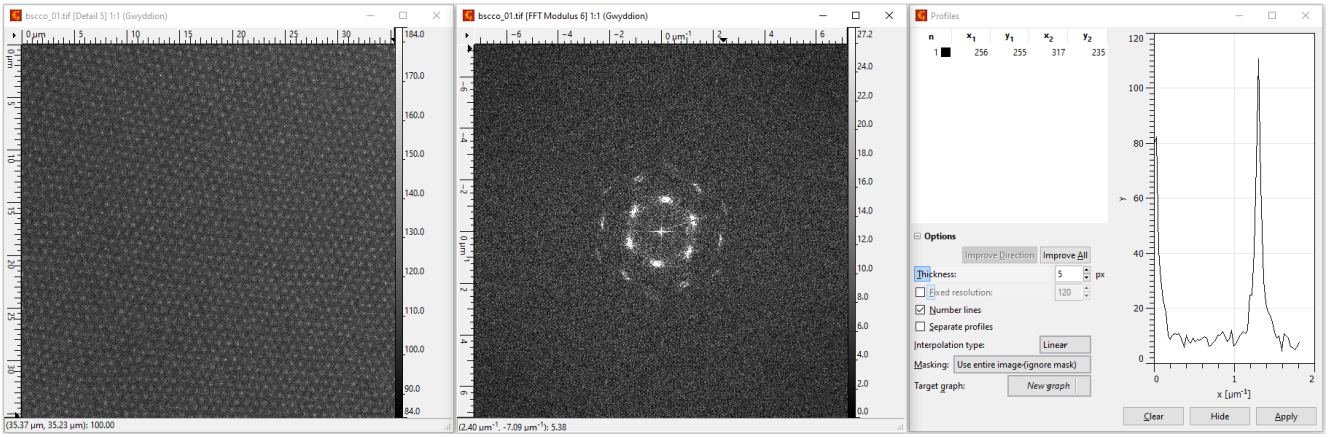


Рисунок 2.14 — Применение быстрого преобразования Фурье (FFT) для оценки магнитной индукции по плотности решётки вихрей Абрикосова в программе Gwyddion [117]. Слева – SEM-изображение вихревой решётки на поверхности BSCCO. В середине – FFT-образ изображения с линией профиля, идущей из центра к первому максимуму. Справа – профиль распределения яркости на FFT-образе вдоль линии с максимумом при 1,35 мкм$^{-1}$.

изображения размером 512 × 512 пикселей, его FFT-образ в аналогичном обратном масштабе и профиль, построенный от центра FFT до первого максимума. Максимумы на Фурье образе отражают Значение максимума 1,35 мкм$^{-1}$ даёт оценку среднего межвихревого расстояния $a = 1/1{,}35 = 0{,}74$ мкм.

Площадь ячейки, занимаемой вихрем в правильной треугольной решётке составляет $S = a^2\frac{\sqrt{3}}{2}$. Отсюда $a = \left(\frac{2}{\sqrt{3}n}\right)^{1/2}$, где $n = 1/S$ – плотность вихрей, каждый из которых несёт квант потока Φ_0. Плотность определяется магнитной индукцией $B = n\Phi_0$, таким образом, $B = \frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}a^2} = \frac{1{,}155\times 20{,}68}{a^2}$, если B в Гауссах, a – в микронах. Определённому из Фурье-образа межвихревому расстоянию $a = 0{,}74$ мкм соответствует $B = 43{,}5$ Гс, что сходится с внешним полем в эксперименте. Более точную оценку индукции даёт поштучный подсчёт вихрей на единицу площади, однако он не всегда возможен по техническим причинам.

Стоит отметить, что при интерпретации полученных в эксперименте изображений важно иметь в виду, что наблюдаемая конфигурация вихрей далеко не всегда совпадает с равновесной решёткой. Во многих случаях фиксируется метастабильная структура, сформированная в результате охлаждения в поле, изменения температуры, релаксации критического состояния или наличия направленных дефектов. Поэтому в магнитных сверхпроводниках необходимо различать по крайней мере три вклада: во-первых, термодинамически предпочтительную конфигурацию в заданном поле; во-вторых, ограничения,

накладываемые пиннингом; в-третьих, собственное магнитное поле и его температурную эволюцию. Переплетение этих вкладов приводит к картинам, где регулярные участки вихревой решётки соседствуют с цепочками, разреженными областями, доменными границами и зонами повышенной плотности потока.

2.5 Усовершенствование методики декорирования

До начала данной работы методика декорирования использовалась только с камерами декорирования, не оборудованными нагревателем (справа на Рис. 2.4), поэтому для визуализации магнитной структуры был доступен только температурный интервал от 3 до 9 K. Необходимость модернизации установки возникла по той причине, что для обнаружения и исследования спонтанной вихревой структуры в ферромагнитном сверхпроводнике $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ требовалась температура эксперимента от 17,5 до 18,1 K. Интерес для декорирования представляет область вблизи границы между фазами SC и SC+FM на фазовой диаграмме Рис. 1.12 (зелёный шестиугольник для образца S1). Таким образом, для достижения температур выше 9 K необходимо было ввести в эксплуатацию камеру декорирования с нагревателем, а для точного попадания температуры декорирования T_D (см. Рис. 2.7) в узкий температурный интервал необходимо было перейти от ручного управления импульсом тока путём переключения тумблера к автоматизированному программному управлению с обратной связью с помощью электронного ключа.

Камера декорирования с нагревателем была изготовлена задолго до выполнения диссертационной работы, но не была готова к работе. Для ввода её в эксплуатацию требовалось:

1. определение схемы подключения нагревателя, испарителя и термометра к разъёму 2PM (объект (9) на Рис. 2.3),
2. изготовление блока коммутации приборов,
3. проведение калибровки термометра.

Распиновка разъёма была определена при разборке камеры декорирования. В соответствии с распиновкой был изготовлен блок коммутации (объект (2) на Рис. 2.8), позволяющий подключать приборы к нужным пинам разъёма 2PM. На блоке коммутации предусмотрено подключение источника тока

на испаритель (используются высокотоковые клеммы для наконечника кабеля вилочного типа), а также приборов с помощью 4-мм разъёмов типа Banana: мультиметра для измерения сопротивления термометра, вольтметра для измерения напряжения на испарителе в цикле декорирования и источника питания для нагревателя образца.

Калибровка термометра выполнялась без снятия его со столика камеры декорирования. В качестве эталона использовался ранее откалиброванный термометр, который фиксировался на место образца через тонкий слой криогенной теплопроводящей смазки Apiezon N. Сопротивление обоих термометров измерялось по двухточечной схеме. Двухточечную схему допустимо применять для измерений температуры в данной методике, поскольку суммарное сопротивлении проводников от мультиметра до термометра составляет 3,5 Ом (при комнатной температуре) а производная зависимости R(T) термометра вблизи 15 K приблизительно 200 Ом/K, таким образом, ошибка измерений не превышает 0,02 K. Сопротивление измерялось с помощью мультиметра Keithley 2000 в режиме измерения сопротивления Ω2 в диапазоне 100 кОм. Было определено, что постоянный ток 10 мкА, пропускаемый мультиметром в данном режиме, не приводит к заметному разогреву термометра при гелиевой температуре и искажению показаний термометра. Полученная зависимость сопротивления от температуры была прорежена (вынужденная мера, вызванная требованием увеличения скорости обновления графиков в LabVIEW) и загружена в программу управления экспериментом. График файла калибровки представлен на Рис. 2.15.

В результате перечисленных работ появилась возможность проводить эксперимент при температурах выше 10 K, однако для уменьшения разброса температуры декорирования предстояло изготовить электронный ключ для подачи импульса тока в испаритель и создать программу управления экспериментом с автоматизированным прерыванием импульса.

По техническому заданию автора, инженером лаборатории А.М. Кокотиным был спроектирован и изготовлен размыкатель тока (объект №7 на Рис. 2.8) на основе МОП-транзистора IRL2505 производства Infineon Technologies AG. Размыкатель управляется сигнальным напряжением с параллельного порта LPT (IEEE 1284) персонального компьютера, что позволило автоматизировать подачу тока на испаритель и существенно сократить разброс температуры декорирования, избавившись от фактора скорости реакции оператора.

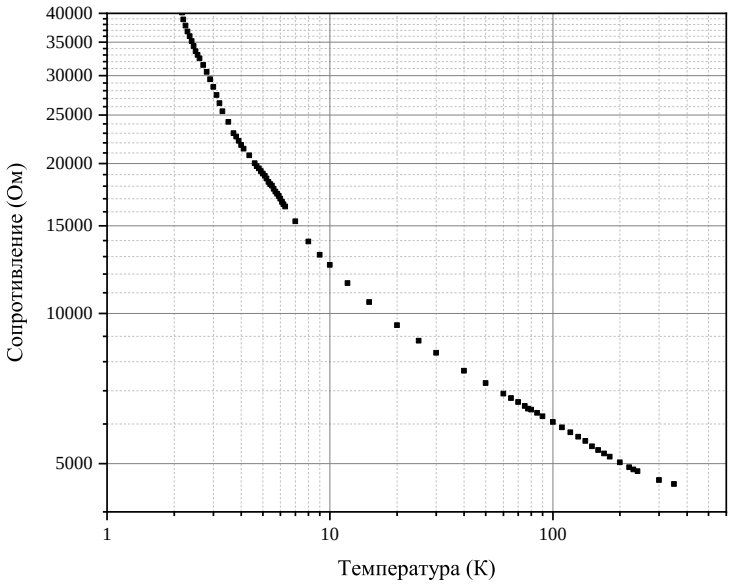


Рисунок 2.15 — Результат калибровки термометра на основе резистора ТВО.

Для управления процессом декорирования была создана программа в среде LabVIEW 2010. Эта среда разработки предоставляет широкие возможности обращения ПК к лабораторным приборам, построения графиков в режиме реального времени, создания удобного графического пользовательского интерфейса и, несмотря на проприетарный характер лизензирования, до сих пор является распространённым решением для управления процессами и автоматизации физического эксперимента.

На Рис. 2.16 представлен пользовательский интерфейс программы – “передняя панель”. В левой верхней части интерфейса расположен блок нагревателя образцов “Heater Control”, который состоит из графика напряжения нагревателя от времени и панели управления, позволяющей в ручном режиме управлять напряжением, а в автоматическом – поддерживать заданную температуру с помощью пропорционально-дифференцирующего регулятора с обратной связью по температуре (вид PID-регулятора без интегрирующей составляющей). Правая верхняя часть интерфейса предназначена для контроля температуры образца и давления во вставке (данные этого блока программы представлены на Рис. 2.7 слева). Также в этой части реализована автоматическая подстройка оси времени на графиках (“Graph Fix Width”). Функция создана для отображения данных на всех графиках за определённый оператором интервал времени и используется преимущественно в тех случаях, когда при отображении всех данных за всё время эксперимента (может составлять больше часа с начала охлаждения) графическая информация о быстро

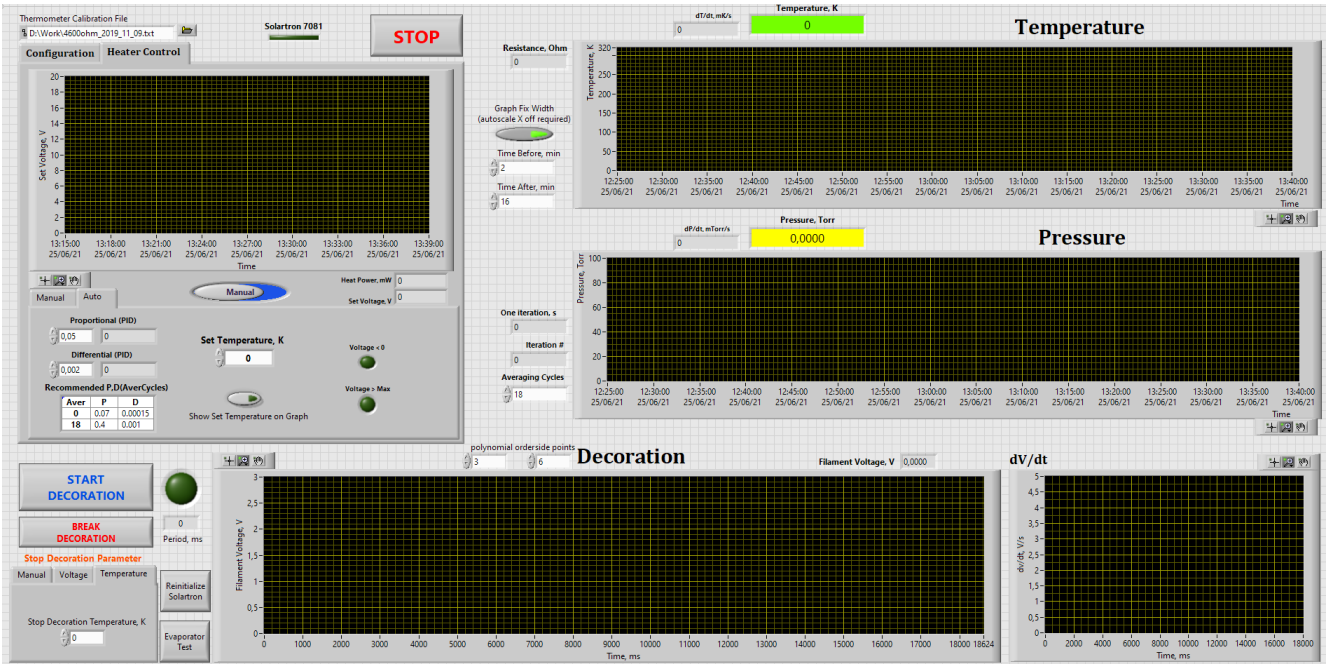


Рисунок 2.16 — Пользовательский интерфейс компьютерной программы для проведения декорирования с регулировкой температуры образца.

меняющихся процессах не может наблюдаться оператором с достаточной подробностью. При включении функции шкала времени перестраивается при каждом обновлении данных с приборов (до 18 раз в секунду при отключении усреднения), а параметры “Time Before” и “Time After” определяют количество минут, отображаемых на графиках, до и после момента обновления данных соответственно.

Нижняя часть интерфейса относится к процессу испарения железа. Подача тока на испаритель начинается нажатием кнопки “Start Decoration”, а прекращается автоматически при достижении заданного значения “Stop Decoration Parameter”: напряжения на испарителе или температуры образца. Кроме того, всегда остаётся активной кнопка ручной остановки подачи тока “Break Decoration”. Большой график в этой части программы отображает напряжение на испарителе, а малый – производную напряжения по времени. Кнопка “Evaporator Test” вызывает кратковременный импульс тока на испаритель, недостаточный для испарения железа, с целью проверки гальванического контакта вольфрамовой проволоки с фиксатором испарителя.

Среда LabVIEW относится к системам графического программирования, структура программного кода имеет вид графических блоков, соединённых между собой и окружённых рамками выполняемых циклов или структур-событий. К сожалению, такой “код” затруднительно демонстрировать на печатных

носителях и в презентациях ввиду большой занимаемой площади. На Рис. 2.17 представлены основные элементы блок-диаграммы программы управления.

В левой части Рис. 2.17 показан основной цикл программы. В цикле считываются данные с приборов, сопротивление термометра пересчитывается в температуру (используется файл калибровки и линейная интерполяция значений между значениями в калибровочной таблице), значения при необходимости накапливаются и усредняются, затем добавляются в массивы данных. Данные из массивов отображаются на графиках и передаются на вход PID-регулятора, который корректирует напряжение на нагревателе для достижения заданной температуры. По завершению цикла данные автоматически сохраняются в текстовом и в графическом виде.

В правой части Рис. 2.17 показан фрагмент кода, запускаемый при испарении железа. В данном фрагменте выполняется измерение напряжения на испарителе, контроль за условием остановки цикла декорирования и управление размыкателем тока через LPT-порт.

2.6 Выводы

Таким образом, в данной главе, посвящённой высокоразрешающей низкотемпературной методике декорирования, был выполнен исторический обзор визуализации структуры магнитного потока наночастицами железа, представлено описание принципов методики и техники эксперимента, реализованного в Институте физики твёрдого тела РАН. Были показаны примеры результатов, представляющие как научный, так и прикладной интерес. Были сформулированы ограничения методики, которые не давали возможности получить необходимый в работе научный результат, и показано решение, позволившее обойти данные ограничения.

Выполненная работа позволила получить научный результат, которому посвящена следующая глава диссертации.

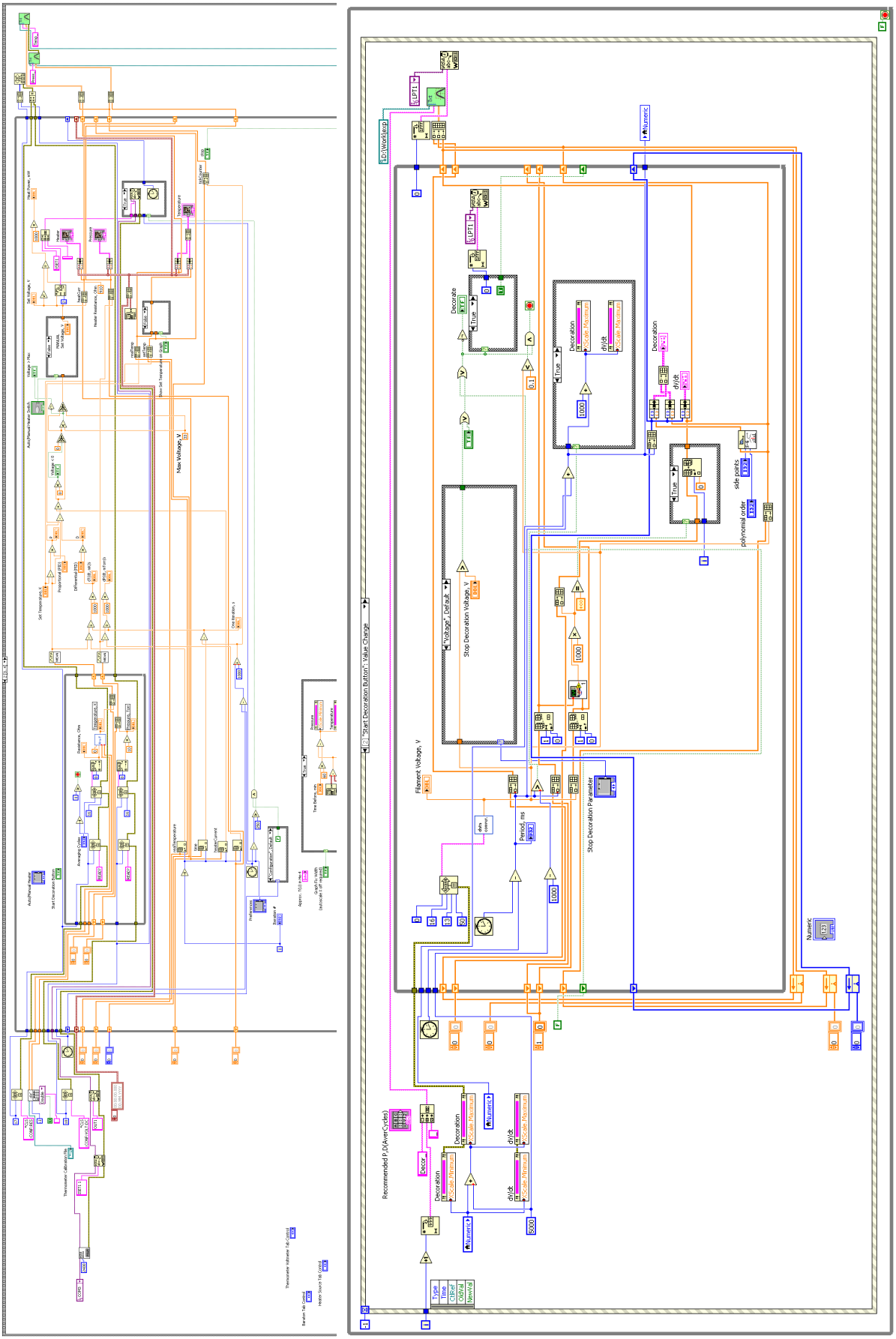


Рисунок 2.17 — Блок-диаграмма основного цикла программы и блока запуска декорирования.

Глава 3. Структура магнитного потока кристаллов $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$

3.1 Введение

Железосодержащие сверхпроводники на основе европия демонстрируют широкий спектр магнитных состояний и превращений, не исследованных в полной мере, в связи с чем визуализация структуры магнитного потока этих состояний представляет большой интерес. Отдельного внимания заслуживают соединения $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ [10]. В определённом интервале концентраций фосфора x (Рис. 3.1) эти слоистые кристаллы открывают редкую возможность исследований сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма, поскольку магнетизм подрешётки Eu и сверхпроводимость в слоях FeAs оказываются тесно связаны, но не подавляют друг друга полностью. В данной главе исследуется структура магнитного потока оптимально допированных ($x = 0{,}21$) монокристаллов, которые являются ферромагнитными сверхпроводниками, а также недодопированных антиферромагнитных ($x = 0{,}13$) и передопированных ферромагнитных ($x = 0{,}28$) кристаллов.

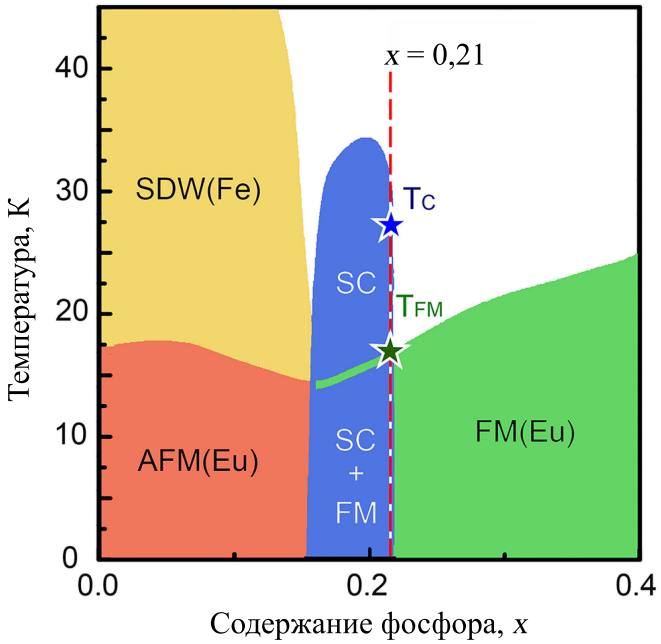


Рисунок 3.1 — Фазовая диаграмма $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ из работы [11]. Обозначения магнитных фаз: SDW – волны спиновой плотности, AFM – антиферромагнетизм, SC – сверхпроводимость, FM – ферромагнетизм.

Вихревые и мейснеровские домены в оптимально допированном $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$.

Первые результаты прямой визуализации сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма в оптимально допированных монокристаллах $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ с $x = 0{,}20$–$0{,}21$ были представлены в работах 2017–2018 годов [11; 12].

В статье Вещунова с соавторами [12] на сверхпроводящих образцах (Рис. 3.2a) в температурной области сосуществования $SC + FM$ (Рис. 3.1) наблюдались ферромагнитные лабиринтные домены. Результаты были получены с помощью магнитно-силовой микроскопии (Рис. 3.2b) и декорирования (Рис. 3.3). Полученные результаты подтвердили сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма в монокристаллах данного состава, поскольку в интервале температур 8–17 K наблюдался как диамагнитный эффект от сверхпроводимости (Рис. 3.2a), так и ферромагнитная доменная структура (прямое наблюдение на Рис. 3.2b и Рис. 3.3). Однако механизм такого сосуществования остался неопределённым и требовал дальнейших исследований.

Дальнейшее более детальное исследование магнитной структуры таких кристаллов было выполнено в большой работе Столярова и соавторов [11] с помощью низкотемпературной магнито-силовой микроскопии (МСМ). Благодаря возможности многократного сканирования одной и той же области поверхности образца с изменением температуры малыми шагами (до тысячных долей Кельвина), МСМ позволяет детально фиксировать изменения магнитной структуры при изменении внешних параметров. В данной статье монокристалл $EuFe_2(As_{0{,}79}P_{0{,}21})_2$ исследовался при охлаждении в нулевом внешнем магнитном поле (строго говоря, в поле Земли). Точка Кюри данного образца составляла $T_{FM} = 18{,}25$ K, а критическая температура $T_{SC} \approx 24$ K. Образец подробно охарактеризован в supplementary materials к статье [11] и докторской диссертации (раздел 5.1.6) [118], где представлены температурные зависимости сопротивления кристалла в плоскости ab в нулевом магнитном поле (Рис. 3.4А) и в магнитных полях до 9 Тл вдоль оси c (Рис. 3.4Б).

В сверхпроводящем состоянии $T_{FM} \lesssim T = 18{,}28$ K $< T_{SC}$ в кристалле наблюдались единичные вихри Абрикосова (Рис. 3.5А), возникшие, по-видимому, под действием перпендикулярной кристаллу компоненты магнитного поля Земли.

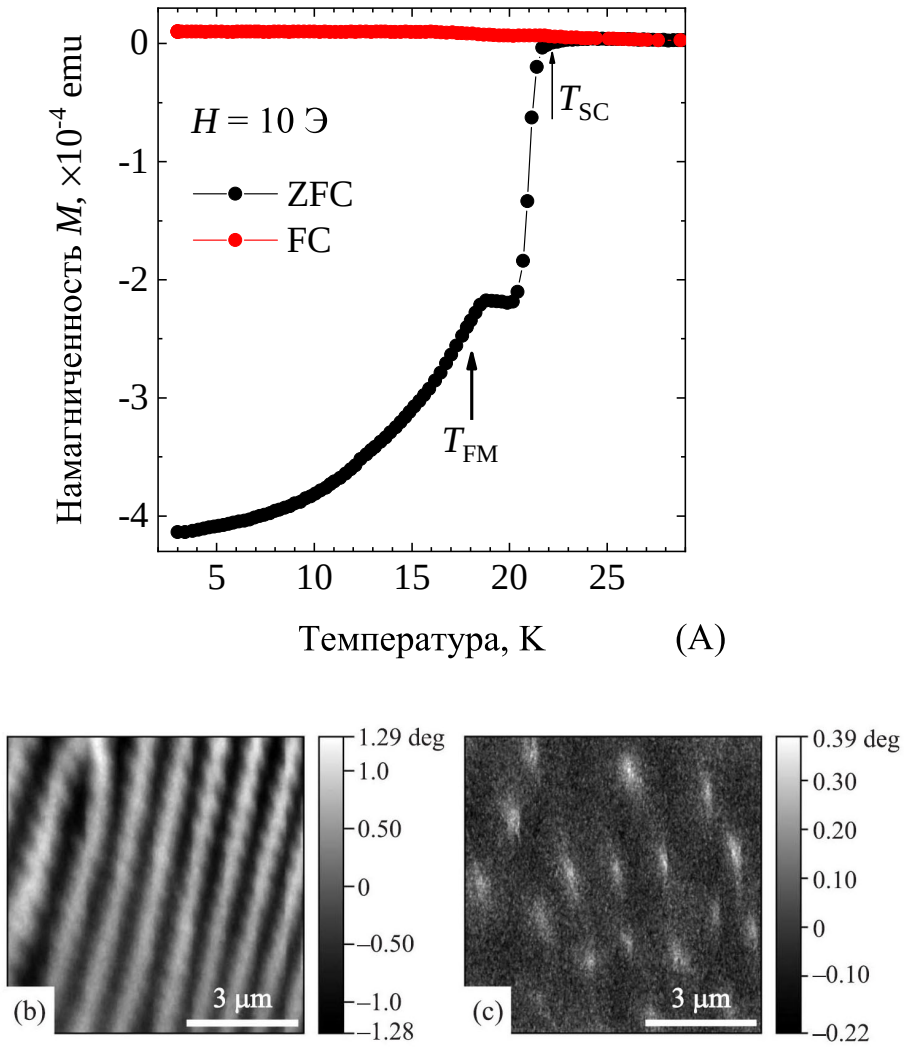


Рисунок 3.2 — Исследование $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ в работе [12]. (A) Зависимость намагниченности образца от температуры в нулевом внешнем магнитном поле (ZFC) и в поле 10 Э (FC), перпендикулярном монокристаллу (H || (001)). Получена с помощью СКВИД-магнетометра Quantum Design MPMS XL-5. (b) Изображение ферромагнитных доменов с помощью МСМ в режиме ZFC при T = 17,27 K. Цвет отображает сдвиг фазы колебаний магнитного кантилевера в положительную (белый) или в отрицательную (чёрный) сторону, что соответствует противоположным направлениям намагниченности соседних ферромагнитных доменов в образце. (c) МСМ-изображение вихрей Абрикосова на том же образце в чистом сверхпроводящем состоянии $T_{FM} < T < T_{SC}$ при температуре T = 18,15 K.

При понижении температуры до $T = 18{,}23$ K $\lesssim T_{FM} < T_{SC}$ на том же фрагменте поверхности кристалла проявилась спонтанно возникшая доменная структура в виде полосок шириной 0,1–0,2 мкм (Рис. 3.5Б) и продолжала наблюдаться при дальнейшем охлаждении до $T = 17{,}80$ K. Её возникновение наблюдается на начальном этапе формирования ферромагнетизма, когда вблизи T_{FM} намагниченность доменов M мала и, ввиду эффекта Мейснера в сверхпроводящей фазе, полностью экранируется сверхтоками j_S, текущими по границам доменов (Рис. 3.5Д). На границах разнонаправленных доменов токи j_S складываются, что позволяет наблюдать границы магниточувствительными методами, как МСМ или декорирование. Такая форма сосуществования получила название **доменной мейснеровской структуры (DMS)**.

При дальнейшем понижении температуры ниже 17 K доменная структура приняла иной вид, характеризующийся большим периодом (ширина доменов $l \sim 0{,}35$ мкм) и большим контрастом (Рис. 3.5В). Доменная картина имела сходство с Рис. 3.3 и была характерной для сильного анизотропного ферромагнетика. Усиление контраста также говорило об увеличении намагниченности рассматриваемых доменов. Поскольку сверхпроводимость при такой темпера-

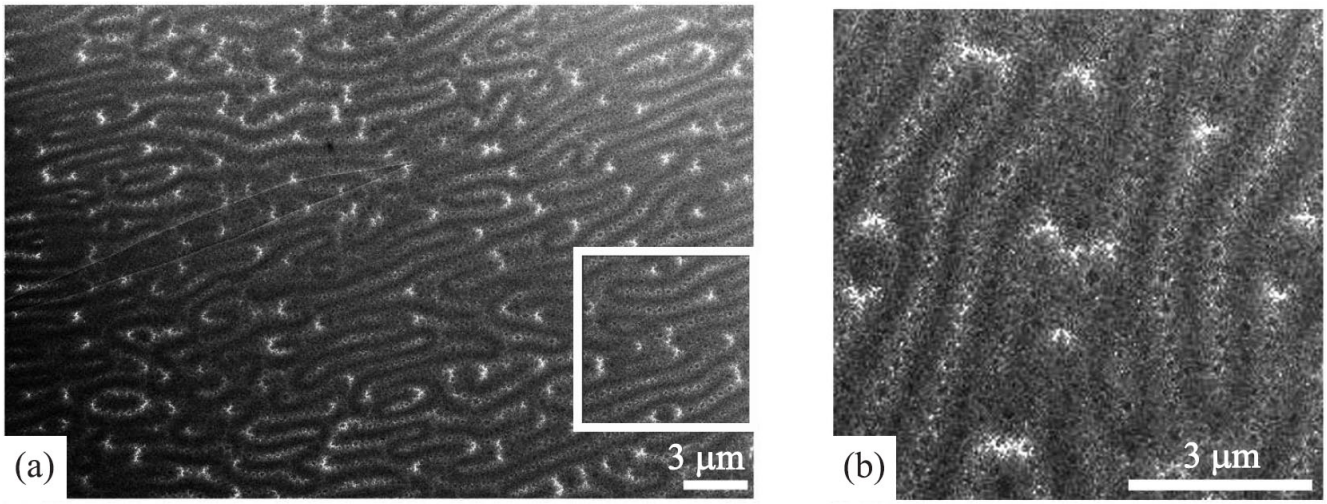


Рисунок 3.3 — Картина декорирования $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ при $T_D = 8$ K из работы [12]. Охлаждение образца в магнитном поле 10 Э (FC), перпендикулярном базисной плоскости кристалла. Наблюдается лабиринтная доменная структура. При сравнении (b) с Рис. 3.2b заметно, что метод декорирования позволяет различить более тонкую субмикронную структуру магнитного потока в доменах одного знака.

туре не разрушалась, утверждалось, что форма сосуществования имеет вид **структуры вихревых доменов (DVS)** (Рисунки 3.5Е и 1.3).

На Рис. 3.5Г-Е схематически показаны магнитные структуры и модуль сверхпроводящей волновой функции, соответствующие МСМ-снимкам на Рис. 3.5А-В, а именно: (Г) – единичный вихрь Абрикосова с несверхпроводящей сердцевиной и индуцированным циркулирующим сверхтоком j_S, (Д) – доменная мейснеровская структура с токами, циркулирующими по границам противоположно направленных ферромагнитных доменов, и (Е) – крупные ферромагнитные домены, состоящие из вихрей и антивихрей Абрикосова. Антивихри являются вихрями с противоположно направленным магнитным потоком, наблюдаемые в объектах со спонтанной намагниченностью и нулевой суммарной индукцией.

Основную часть публикации [11] составляет исследование образования пар вихрь–антивихрь и перехода между DMS и DVS состояниями. Однако оставались нерешёнными вопросы о прямом разрешении именно *спонтанной вихревой структуры* внутри доменов при нулевом внешнем поле и о количественной оценке локальной индукции. Экспериментального подтверждения модели вихревых доменов DVS в рассмотренных ранее работах, предшествующих исследованиям автора диссертации, представлено не было: разрешающей способности МСМ было недостаточно для наблюдения вихрей Абрикосова в спонтанном магнитном поле ферромагнетика, а методика декорирования не могла применяться при температуре 17–19 K. Прямое наблюдение вихрей Абрикосова внутри ферромагнитных доменов стало возможным после усовершенствования автором методики декорирования, описанного в разделе 2.5. Результатам данного исследования посвящён следующий раздел.

3.2 Вихревые и мейснеровские домены в монокристалле оптимально допированного ферромагнитного сверхпроводника $\mathbf{EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2}$

Данный раздел частично повторяет текст публикации автора диссертации “Прямое наблюдение вихревых и мейснеровских доменов в монокристалле ферромагнитного сверхпроводника $EuFe_2(As_{0.79}P_{0.21})_2$” / Л. Я. Винников, И. С. Ве-

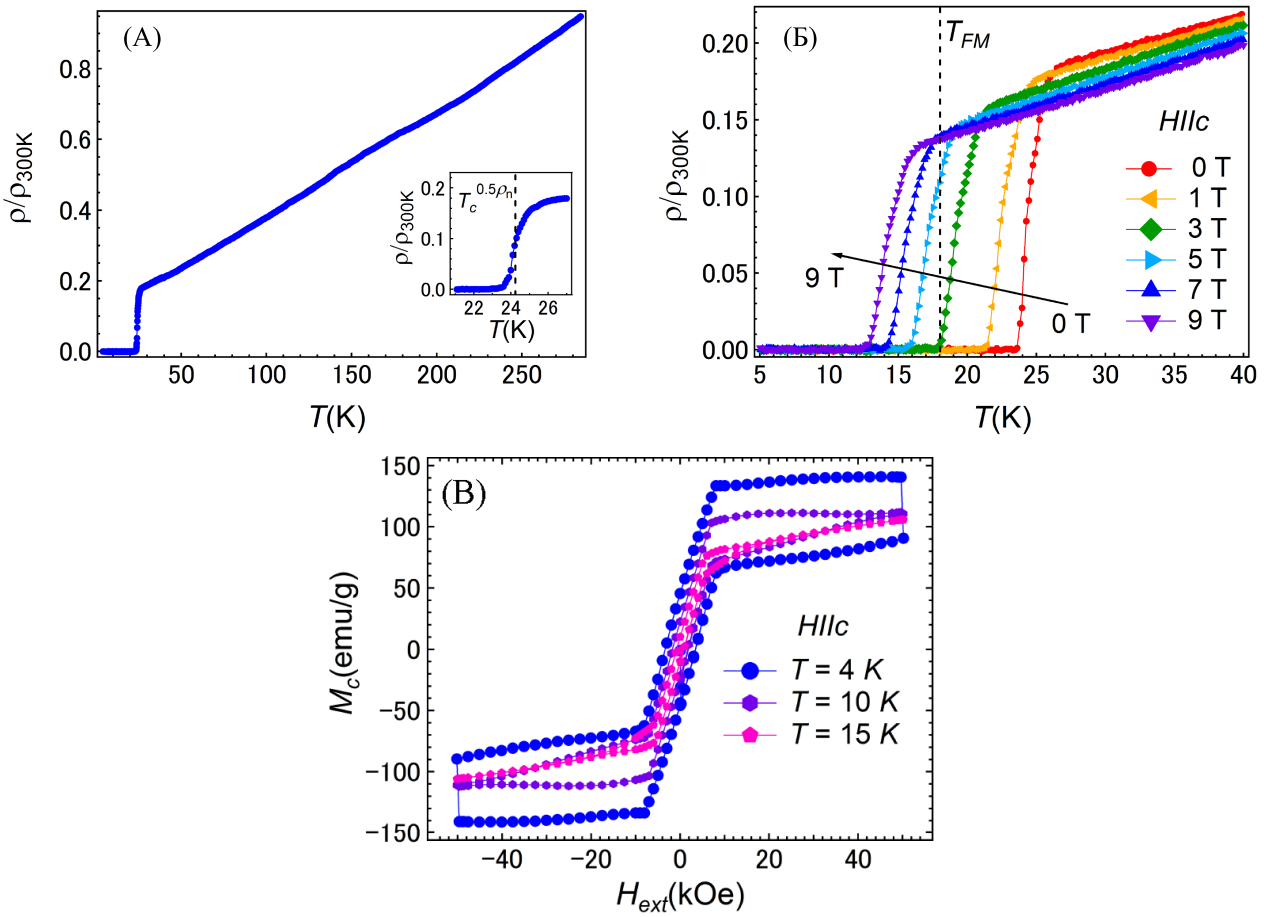


Рисунок 3.4 — Характеристики монокристалла $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$, который исследовался в работе [11] и был аналогичным монокристаллу, исследуемому в следующем разделе данной диссертации. Температурная зависимость удельного сопротивления: (А) – во всём интервале температур в магнитном поле Земли; (Б) – в области сверхпроводящего перехода в зависимости от внешнего перпендикулярного магнитного поля. (В) – Ферромагнитный гистерезис $M(H)$ при $T < T_{FM}$. Из supplementary materials к работе [11].

щунов, М. С. Сидельников [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2019. – Т. 109, вып. 8. – С. 534–538.

В данном разделе исследуется структура магнитного потока монокристалла $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ при температуре 17,9–18,3 K, то есть, в верхней части температурной области сосуществования SC+FM (Рис. 3.1) вблизи температуры перехода от мейснеровской доменной структуры DMS к вихревым доменам DVS. В диссертационной работе исследовался тот же монокростилалл, что и в публикациях [11; 12], который был выращен self-flux методом, описанным в работе [119]. Таким образом, результаты измерений, представленные на Рис. 3.2А и Рис. 3.4, характеризуют исследуемый образец: на зависимостях $\rho(T)$ показан

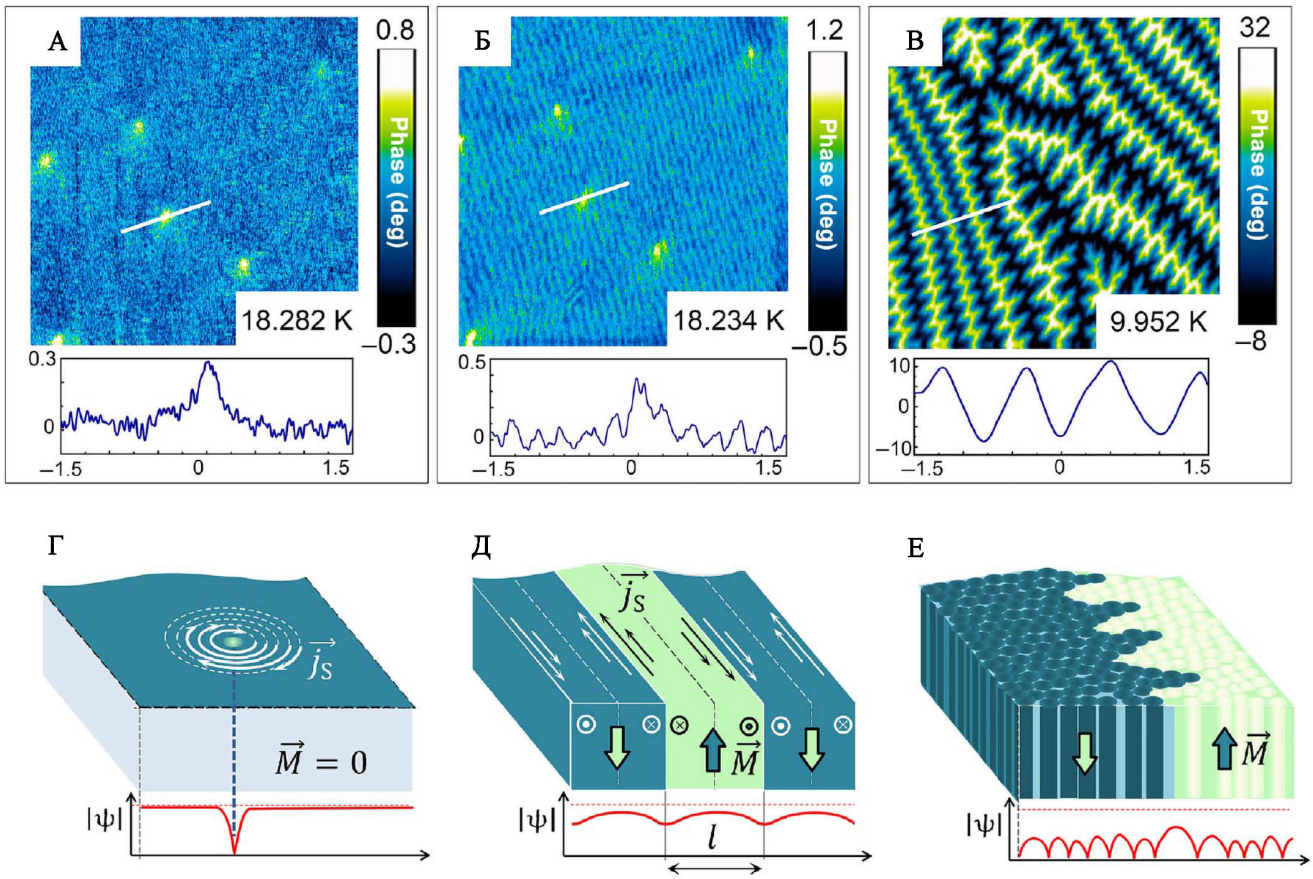


Рисунок 3.5 — Магнитная структура $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$. Сверху – изображения низкотемпературной магнито-силовой микроскопии и профили по белым линиям. Снимки размером 8 × 8 мкм получены на одной области кристалла при разных температурах. Цвет отражает величину сдвига фазы магнитного кантилевера. Снизу – схематические изображения соответствующих магнитных фаз и модуля сверхпроводящего параметра порядка ψ. А и Г – вихри Абрикосова, Б и Д – мейснеровское состояние (DMS), В и Е – вихревые домены (DVS). Из работы [11].

сверхпроводящий переход (Рис. 3.4А), устойчивый к внешнему магнитному полю (Рис. 3.4Б), а также магнитный гистерезис и насыщение $M(H)$ при $T \leqslant 15$ K (Рис. 3.4В), что говорит о сосуществование SC+FM в данном образце.

Магнитная структура кристалла исследовалась с помощью метода декорирования, описанном в разделе 2.4. Для проведения эксперимента образец приклеивался к медной пластинке-держателю с помощью проводящего эпоксидного клея CircuitWorks CW2400 и прогревался в течение 10 минут при 120 градусах для полимеризации и отверждения клея. Затем поверхность образца с размерами $\sim 2 \times 1{,}5$ мм была подготовлена к эксперименту путём эксфолиации поверхностных слоёв с помощью липкой ленты (Рис. 2.6).

В ходе эксперимента образец охлаждался во внешнем магнитном поле $H = 42$ Э, направленном вдоль оси c, до температуры жидкого гелия 4,2 K. Затем с помощью нагревателя температура столика с образцом увеличивалась до 16,3 K и выдерживалась в течение двух минут для достижения теплового равновесия в камере декорирования. Далее в ходе шести циклов испарения железа выполнялось декорирование магнитными наночастицами. Каждый цикл дополнительно разогревал образец в среднем до температуры $T_D = 18{,}1$ K ($T_D \lesssim T_{FM}$). Пауза между циклами составляла примерно 100 секунд; за это время температура образца возвращалась к 16,3 K (Рис. 2.7). Реальная температура различных областей кристалла могла отличаться от средней T_D на несколько десятых долей Кельвина в большую или меньшую сторону, что привело к разнообразию магнитной структуры, представленной на Рис. 3.6.

В верхней левой и нижней правой частях Рис. 3.6 наблюдается лабиринтная доменная структура, схожая с Рис. 3.3. Видно, что “ступеньки” на границах ламелей с малым перепадом высоты (тонкая светлая линия в левой части рисунка) не оказывают влияния на доменную структуру, в то время как ступеньки большей высоты в правой части рисунка приводят к заметным изменениям. В центральной части рисунка можно наблюдать более крупные магнитные домены, а также область, в которой при данном увеличении вообще не видно неоднородностей магнитной структуры.

Однако при большем увеличении в данной области обнаруживается доменная структура меньшего масштаба, представленная в правой части на Рис. 3.7А. Здесь можно наблюдать магнитную структуру лабиринтного типа с характерным периодом ∼200 нм, которая соотносится с ранее наблюдаемой в [11] картиной мейснеровских доменов (3.5Б/Д).

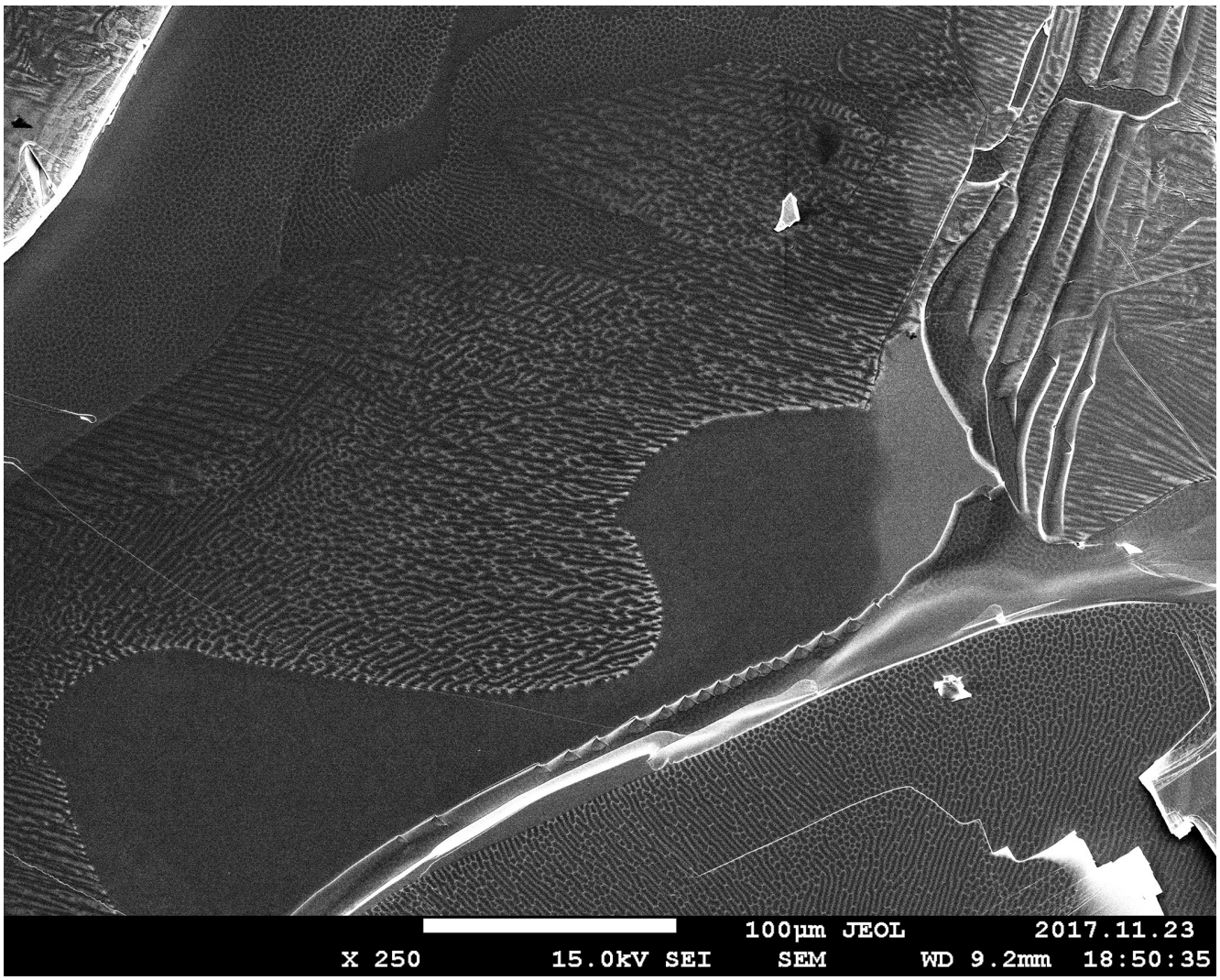


Рисунок 3.6 — Картина декорирования монокристалла $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ при температуре $T_D = 18{,}1$ K.

В левой части Рис. 3.7А видна более контрастная структура, в которой выделяются два периода. Чередующиеся тёмные и светлые полосы с периодом более микрона соответствуют противоположно направленным ферромагнитным доменам в соответствии со схемой взаимодействия магнитных частиц с доменами во внешнем поле на Рис. 2.2Б: от доменов противоположной намагниченности частицы отталкиваются (тёмные области, без частиц), а в сонаправленные домены частицы втягиваются (светлые области). При этом светлые домены засыпаны частицами неоднородно, внутри них различается структура с меньшим периодом. На Рис. 3.7Б показан квадратный фрагмент характерной области со вставкой Фурье-образа данного фрагмента. Фурье-образ демонстрирует яркий пик в центре, который отражает большой период между доменами, а также шесть менее выраженных пиков, соответствующие периодической треугольной структуре. На Рис. 2.14 демонстрировалась аналогичная

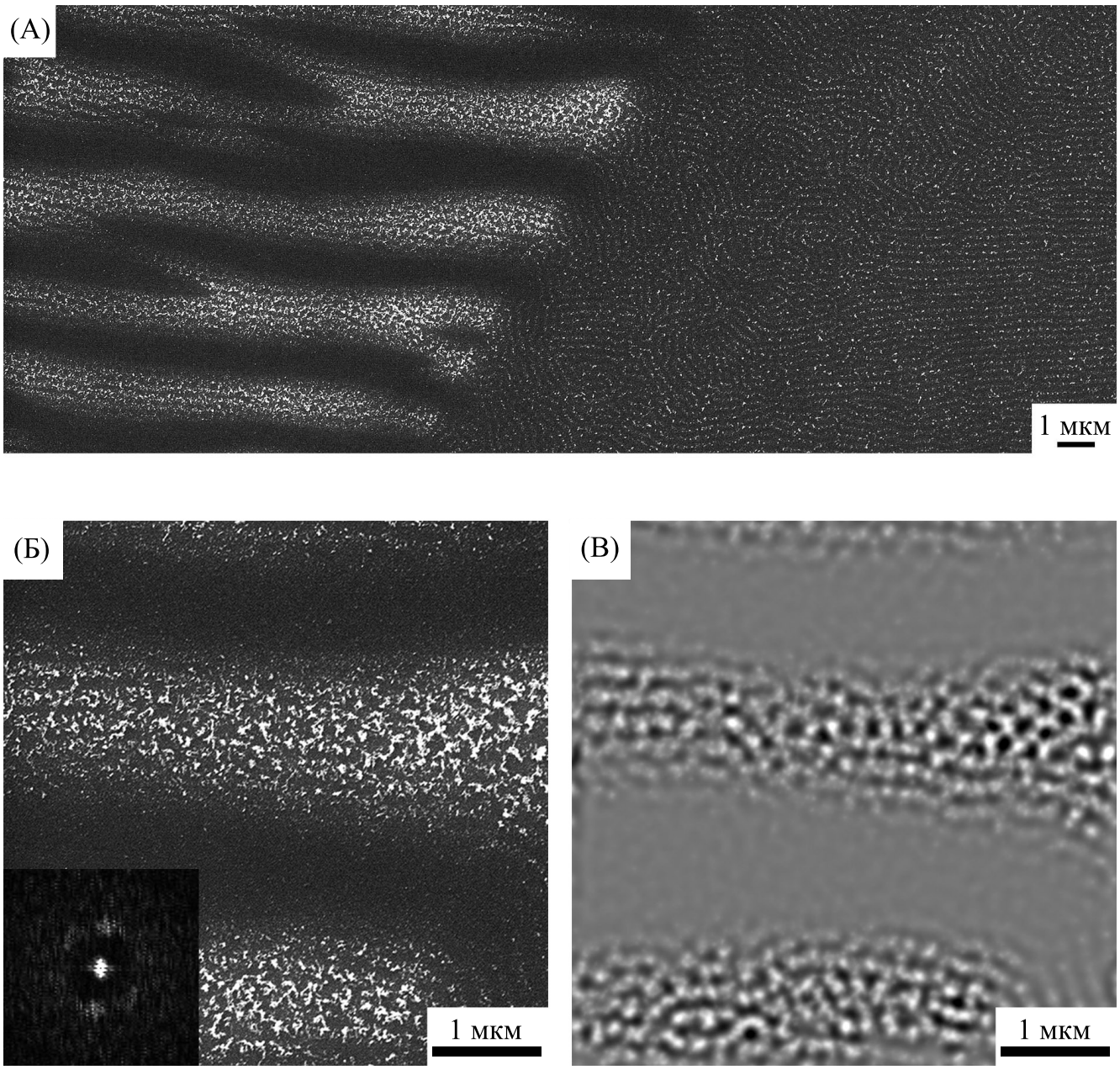


Рисунок 3.7 — (А) – Вихревые (слева) и мейснеровские (справа) домены в $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$. (Б) – Увеличенный фрагмент вихревой доменной структуры. На врезке в нижнем левом углу Фурье-преобразование в произвольном масштабе. (В) – Тот же фрагмент после Фурье-фильтрации изображения.

FFT-картина треугольной вихревой решётки на монокристалле BSCCO, но более выраженная ввиду большей области для анализа. На Рис. 3.7В показан тот же фрагмент после Фурье-фильтрации, на котором субмикронная структура разрешается более отчётливо.

Рассмотренная выше магнитная структура интерпретируется как ферромагнитные домены, которые состоят из вихрей Абрикосова с направлением вектора магнитного потока, соответствующим направлению вектора спон-

танной намагниченности в каждом домене – что соответствует доменному вихревому состоянию. Проведя анализ изображения, аналогично представленному на Рис. 2.14, и рассчитав среднее межвихревое расстояние в магнитном домене, можно определить индукцию спонтанного поля при температуре $T_D = 18{,}1$ К как $B \approx 280$ Гс. В то время как на отдельных участках доменов разрешаются фрагменты треугольной решётки, в вихревой структуре большей части магнитных доменов отсутствует дальний порядок, что характерно для большинства исследованных железосодержащих сверхпроводников [120], [121], однако и в этом случае межвихревое расстояние соответствует $B \approx 280$ Гс.

Стоит отметить различие в наблюдаемом контрасте между вихревыми и мейснеровскими доменами на SEM-изображении (Рис. 3.7А). В мейснеровских доменах реализуется случай, представленный на Рис. 2.2Б сверху: магнитные частицы скапливаются в области максимального значения магнитного поля, создаваемого экранирующими токами, которые максимальны и направлены в противоположные стороны вдоль границы мейснеровского домена (Рис. 3.5Д). В отличие от наблюдения мейснеровских доменов методом МСМ [11], метод декорирования позволяет получить верхнюю оценку толщины границы мейснеровского домена ~ 70 нм по измеряемой ширине изображения границы на поверхности образца.

Таким образом, наблюдаемые на большей части монокристалла при увеличении микроскопа около $\times 1000$ светлые и тёмные области представляют собой вихревые домены, где отдельные вихри не разрешаются при температуре участка образца ниже температуры ферромагнитного перехода $T_{FM} = 18{,}25$ К. Тем не менее на отдельном – перегретом в процессе декорирования – фрагменте кристалла удаётся разрешить как вихревую структуру доменов, так и наблюдать мейснеровские домены, которые существуют только в узком интервале температур ниже T_{SC}. Различие между внешним полем $H = 42$ Э в эксперименте и плотностью вихрей Абрикосова, которая соответствует индукции $B \approx 280$ Гс, подчёркивает тот факт, что вихревая решётка сформирована спонтанной индукцией домена.

Возможные причины такого поведения могут быть обусловлены температурной зависимостью индукции спонтанного магнитного потока [91]. Предполагается, что когда локальная температура только на несколько десятых ниже T_{SC}, спонтанная индукция в несколько сотен Гаусс достаточно мала, чтобы экранироваться мейснеровскими токами, и в то же время достаточна, чтобы

разрешать вихри в вихревой доменной структуре. Следует подчеркнуть, что наблюдаемая вихревая структура в доменах обусловлена спонтанным магнитным потоком, а не внешним полем, которое в несколько раз меньше индукции спонтанного потока при температуре декорирования. Заметим также, что могут разрешаться вихри только одной полярности (в светлых доменах), в то время как частицы отталкиваются от антивихрей (в тёмных доменах). Такое толкование не противоречит теоретическим оценкам индукции вблизи T_{SC} и температурного интервала существования мейснеровских доменов 0,6 K (см. supplementary в работе [11]). Относительно природы сосуществования сверхпроводящего и ферромагнитного упорядочения в $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ возможно объяснение с помощью механизма, предложенного В.Л. Гинзбургом [38], так как индукция спонтанного магнитного потока намного меньше верхнего критического поля для этого вещества: $H_{C2}(0) \sim 30$ Тл [8], а обменный механизм разрушения сверхпроводимости выключен [43].

В дальнейшем вышла работа [44], в которой было предложено теоретическое рассмотрение взаимодействия сверхпроводимости с ферромагнетизмом в ферромагнитных доменах.

В работе [122] с помощью малоуглового рассеяния нейтронов было подтверждено существование объёмного доменного мейснеровского состояния в $EuFe_2(As_{0,8}P_{0,2})_2$. Позднее в [46] показано, что магнитная доменная структура контролирует динамику вихрей и может приводить к формированию состояний типа вихревых поляронов, а в [123] проанализирован срыв классического критического состояния в той же системе.

Необходимы дальнейшие исследования для проверки высказанных предположений на других соединениях с сосуществованием сверхпроводимости и магнетизма, например, [124], [125].

3.3 Доменная структура неоптимально допированных монокристаллов $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$

При неоптимальном допировании в соединении $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ сверхпроводимость при нормальном давлении не наблюдается, а проявляются только магнитные свойства (Рис. 3.1). В данном разделе представлены результаты,

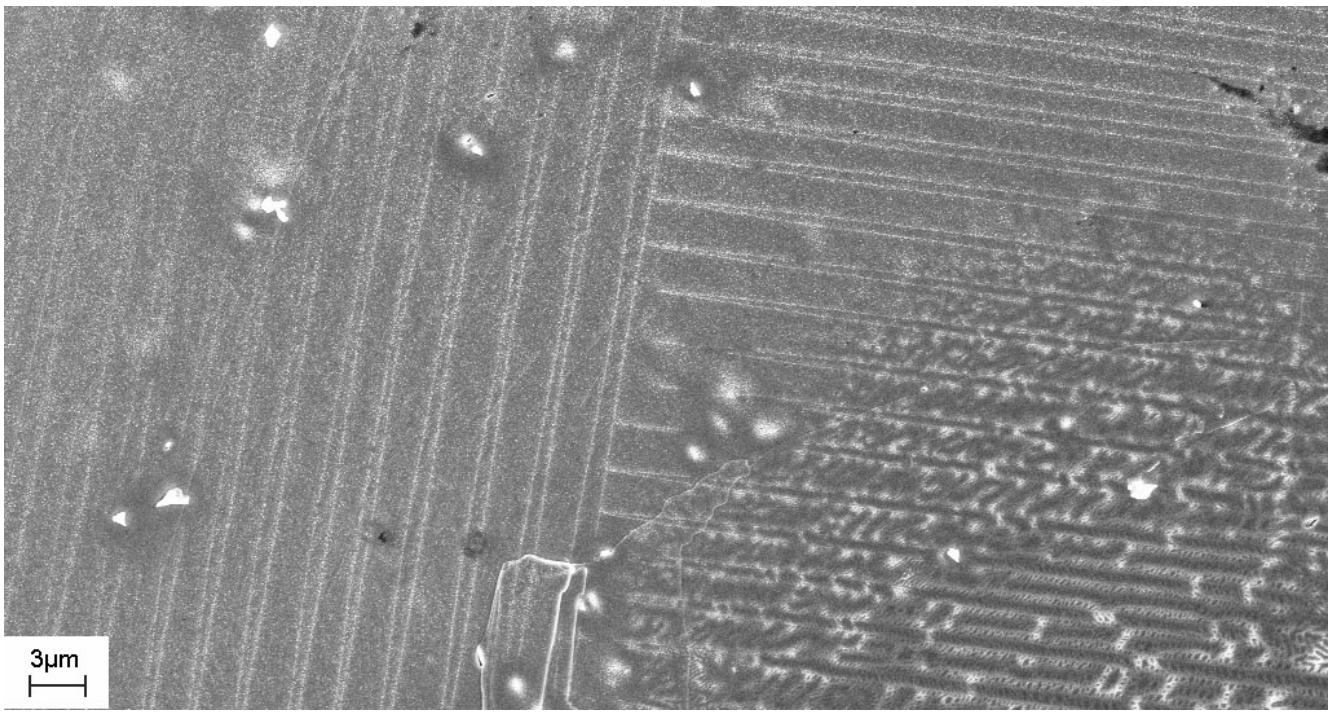


Рисунок 3.8 — Декорирование кристалла $EuFe_2(As_{0,87}P_{0,13})_2$ при температуре $T_D = 8$ К. Наблюдается структура двойниковых границ.

полученные на двух образцах монокристаллов, первый из которых имел концентрацию фосфора $x = 0{,}13$, а второй – $x = 0{,}28$. Концентрация x определялась методом энергодисперсионной спектроскопии. Оба образца были продекорированы в одном эксперименте при температуре декорирования $T_D = 8$ К. Для намагничивания наночастиц железа вводилось внешнее магнитное поле 10 Э, образцы охлаждались в поле.

В соответствии с фазовой диаграммой на Рис. 3.1, образец $EuFe_2(As_{0,87}P_{0,13})_2$ находился в антиферромагнитном состоянии. На одной его части декорирование выявило магнитную структуру из почти параллельных сдвоенных полос (Рис. 3.8). Расстояние между соседними парами полос составило в среднем 2,5–3 мкм, а между полосами в одной паре – в среднем 0,5 мкм. Полосы данного вида наблюдались в двух перпендикулярных направлениях. Горизонтальные полосы в правой части кадра по мере приближения к вертикальным полосам сближаются друг с другом. В работе [126], посвящённой исследованию структурных доменов в кальциевых, стронциевых и бариевых соединениях железосодержащих сверхпроводников класса 122, наблюдалась схожая картина перпендикулярных полос, отражающих двойниковые границы после преобразования структуры их тетрагональной в орторомбическую. Однако там полосы имели кристаллическую структурную

природу, которая не связывалась с магнетизмом. В нашем же случае полосы имеют магнитную природу, которая и привела к наблюдаемому упорядочению магнитных наночастиц. Кроме того, рассматриваемые полосы имеют сходство с антиферромагнитными доменами в $TbNi_2B_2C$ [54]. Таким образом, удалось визуализировать вертикальную компоненту магнитной индукции на двойниковые границах кристалла $EuFe_2(As_{0,87}P_{0,13})_2$. Здесь стоит отметить, что в недопированном монокристалле $EuFe_2As_2$ (исследуется в пятой главе диссертации), которому соответствует та же фаза на диаграмме Рис. 3.1, не удалось различить магнитную неоднородность на двойниковых границах.

На других фрагментах образца $EuFe_2(As_{0,87}P_{0,13})_2$ наблюдались более разнообразные магнитные структуры (Рис. 3.9). Кроме вышеописанных полос, связываемых с двойниковыми границами, наблюдались “узоры” (паттерны), характерные для анизотропных ферромагнетиков (см. раздел 5.2 в книге [98]). Такую структуру можно связать с неоднородным допированием фосфором: одна часть кристалла осталась недодопированной и продемонстрировала характерное двойникование, а в другой части фосфора оказалось больше, что привело к ферромагнитному упорядочению подсистемы европия. Если данная интерпретация верна, то представляет интерес превращение антиферромагнитной двойниковой структуры в ферромагнитную, которое можно увидеть в правой нижней области на Рис. 3.8. В нижней части Рис. 3.9 показан фрагмент ещё одного типа магнитной структуры, напоминающей листья растений. Данные результаты, более характерные для ферромагнетика, требуют уточнения и проверки воспроизводимости на большем количестве монокристаллов.

На Рис. 3.10 показана структура магнитного потока передопированного монокристалла $EuFe_2(As_{0,72}P_{0,28})_2$, зафиксированная в том же эксперименте. На этом образце можно наблюдать лабиринтные ферромагнитные домены со средним периодом 2,1 мкм, переходящие в разветвлённые (branching) домены, характерные для одноосных ферромагнетиков [98]. Наблюдаемый результат, таким образом, находится в согласии с фазовой диаграммой для $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$.

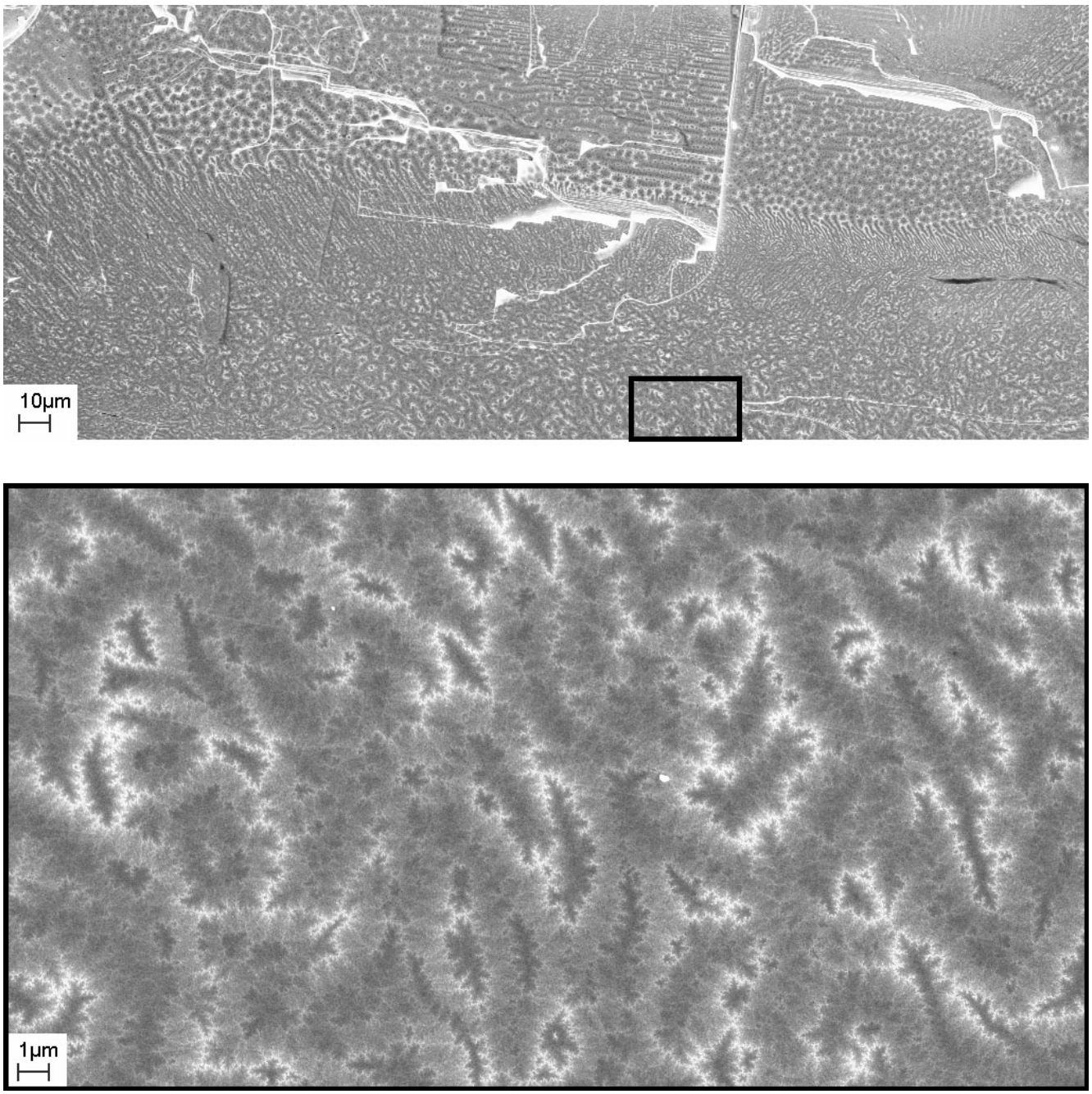


Рисунок 3.9 — Декорирование кристалла $EuFe_2(As_{0,87}P_{0,13})_2$ при температуре $T_D = 8$ К. Сверху – общий вид, снизу – увеличенный фрагмент.

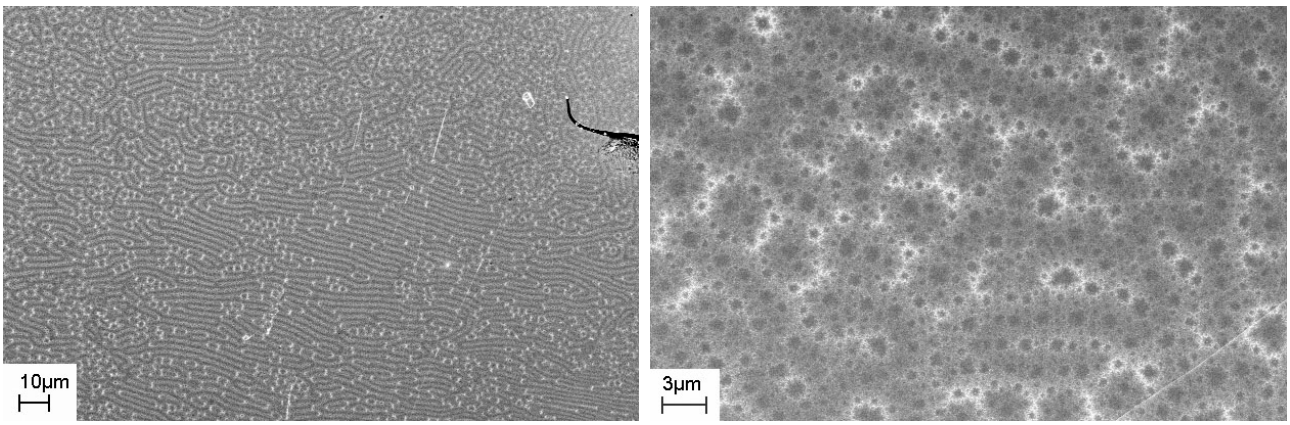


Рисунок 3.10 — Структура магнитного потока ферромагнитного типа, наблюдаемая на образце $EuFe_2(As_{0,72}P_{0,28})_2$ в том же эксперименте при температуре $T_D = 8$ K.

3.4 Выводы

В данной главе была исследована структура магнитного потока в кристаллах $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ с различными концентрациями фосфора, которые, в соответствии с фазовой диаграммой (Рис. 3.1), относились к недодопированной, оптимально допированной и передопированной области.

Основным новым результатом здесь можно считать первое прямое наблюдение структуры спонтанного магнитного потока в оптимально допированном монокристалле ферромагнитного сверхпроводника $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ с разрешением вихрей Абрикосова. Результат был получен вблизи $T_{FM} = 18{,}25$ K, оценка спонтанной магнитной индукции составляет 280 Гс. Также вблизи T_{FM} наблюдалась мейснеровская доменная структура с периодом $\sim$200 нм в согласии с МСМ-исследованием и теоретической оценкой [11].

На образце с концентрацией фосфора $x = 0{,}13$ были выявлены двойниковые границы, в которых происходит выход магнитной индукции на поверхность кристалла, а также разнообразные магнитные структуры, говорящие, по-видимому, о неоднородности состава. Ферромагнитный образец с $x = 0{,}28$ ожидаемо проявил характерную одноосную доменную структуру.

В ходе данной работы метод декорирования зарекомендовал себя как высокоразрешающий способ прямого наблюдения разнообразной магнитной микроструктуры в кристаллах магнитных сверхпроводников.

Глава 4. Исследование пиннинга в пространственно неоднородном кристалле $EuRbFe_4As_4$

4.1 Введение

В процессе роста монокристаллов класса 1144 основное соединение конкурирует с родительской фазой 122, поэтому часто соединение $EuRbFe_4As_4$ (1144) имеет примесь $EuFe_2As_2$ (122) [127]. Ранее примесь 122 рассматривалась как точечные вкрапления [63] или как дефектные монослои [128]. При исследовании критических токов в сверхпроводниках дефекты рассматриваются как центры пиннинга. Однако в литературе ранее не рассматривалось влияние на пиннинг структурного перехода в примеси 122. Так, при понижении температуры ниже 200 K объёмно-центрированная тетрагональная кристаллическая решётка (I4/mmm) кристалла $EuFe_2As_2$ преобразуется в орторомбическую (Fmmm). Переход сопровождается возникновением двойниковой структуры, что было описано в разделе 1.3. При этом у кристаллов $EuRbFe_4As_4$ структурный переход отсутствует, и их кристаллическая структура (Рис. 4.1) во всём интервале температур ниже комнатной – примитивная тетрагональная (P4/mmm).

Таким образом, для Eu-содержащих соединений следует отметить возможность использования внутренних магнитных и структурных неоднородностей как естественных центров пиннинга [129], что делает их особенно интересными для фундаментальных исследований смешанного состояния. В данной главе методом декорирования исследовался пространственно неоднородный кристалл $EuRbFe_4As_4$ со значительной долей примеси $EuFe_2As_2$. Были визуализированы вихри Абрикосова, изучено их распределение и обнаружены особенности пиннинга вихрей в фазе 1144, обусловленные двойниковой структурой фазы 122.

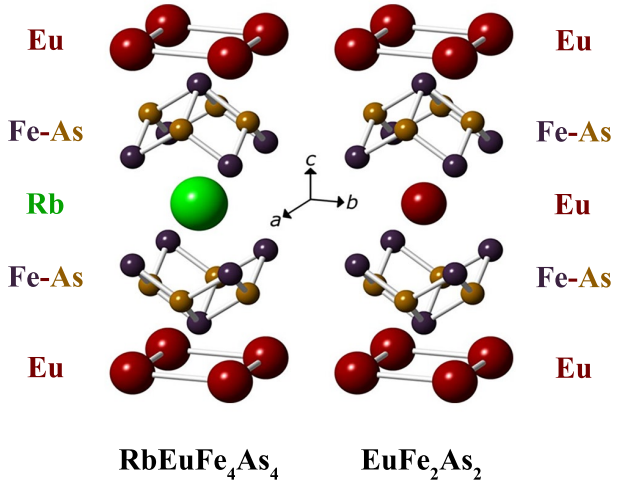


Рисунок 4.1 — Различие кристаллических структур $EuRbFe_4As_4$ и родительской фазы $EuFe_2As_2$ при комнатной температуре.

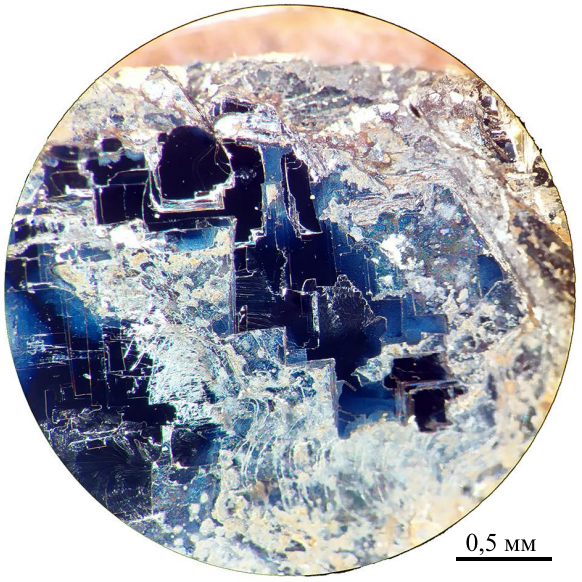
4.2 Пиннинг вихрей Абрикосова в сверхпроводящей фазе $EuRbFe_4As_4$ на двойниковых границах подслоя родительской фазы $EuFe_2As_2$

Данный раздел частично повторяет текст статьи автора диссертации “Прямое наблюдение пиннинга вихрей Абрикосова в пространственно неоднородном кристалле $EuRbFe_4As_4$” / М. С. Сидельников, А. В. Пальниченко, К. С. Перваков [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2024. – Т. 119, вып. 7. – С. 518–523.

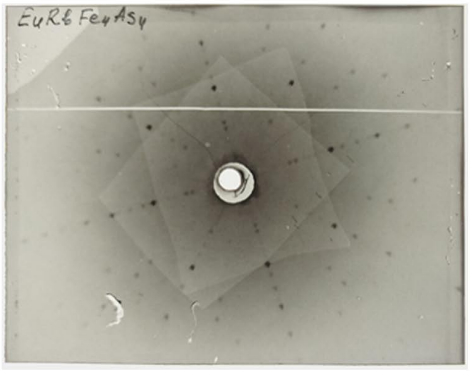
Исследуемый образец был изготовлен методом расплава в собственном флюсе в Центре высокотемпературной сверхпроводимости им. В. Л. Гинзбурга (ФИАН им. П.Н. Лебедева, г. Москва) и представлял собой двухфазный кристалл $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$ размерами $\approx 7 \times 5 \times 0{,}25$ мм^3 (Рис. 4.2А). Для проверки образца на монокристалличность была проведена съёмка эпиграммы на рентгеновском аппарате УРС-2.0 на Мо-излучении. Образец даёт Лауэ-картину с чёткими точечными рефлексами (Рис. 4.2Б). На дифрактограмме, полученной при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku SmartLab SE на CuKα излучении (λ = 1,54178 Å, 40 кВ, 35 мА) в угловом интервале $2\Theta = 3$–$130°$, наблюдались две системы порядков отражений, что свидетельствует о присутствии двух фаз (Рис. 4.2В). Параметр c кристаллической решётки двух фаз составил 13,30 Å и 12,20 Å, что согласуется с литературными данными для $EuRbFe_4As_4$ [61] и $EuFeAs_2$ [74] соответственно. Элементный анализ кристалла выполнялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

(EDX) на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Supra 50 VP. Анализ, проведённый в нескольких областях поверхности кристалла, показал существенный избыток содержания рубидия на поверхности образца: Eu – 13,3 ± 1,9, Rb – 42,5 ± 8,1, Fe – 25,9 ± 3,7, As – 18,3 ± 2,6 ат. %. Исследование магнитных свойств выполнялось А. В. Пальниченко путём измерения температурных зависимостей действительной части динамической магнитной восприимчивости $\chi'(t)$ с помощью изготовленного в лаборатории криогенного индукционного магнитометра [130], [131]. Частота переменного внешнего магнитного поля составляла $\nu = 1500$ Гц, а амплитуда напряжённости магнитного поля – $H_0 = 3{,}5$ мЭ. В процессе измерений ориентация кристалла относительно магнитного поля была произвольной. Температурная зависимость $\chi'(t)$ исследованного кристалла представлена на Рис. 4.2Г. При понижении температуры наблюдался диамагнитный отклик образца в области 39–40 K, соответствующий температуре перехода образца в сверхпроводящее состояние. При температуре 21 K на зависимости $\chi'(t)$ наблюдался пик, характерный для перехода фазы 122 в антиферромагнитное состояние. Последующее уменьшение температуры приводило к заметному падению $\chi'(t)$ при 15 K, связанному с магнитным упорядочением в слоях Eu в $EuRbFe_4As_4$.

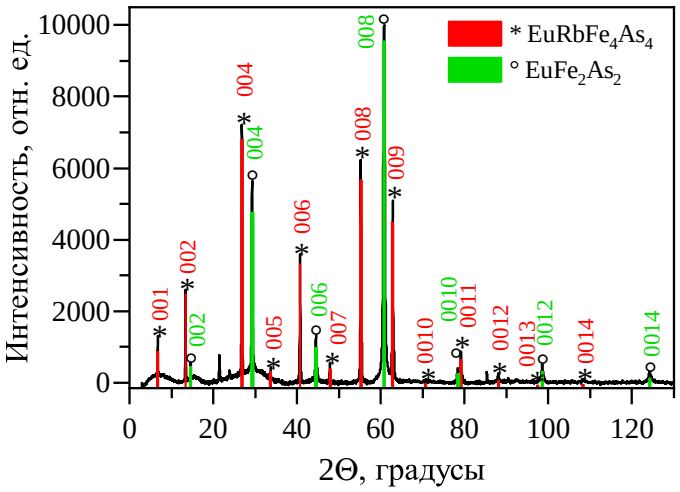
На Рис. 4.3А представлено изображение фрагмента базовой плоскости ab исследованного образца в оптическом микроскопе после декорирования при $T = 8{,}2$–$8{,}9$ K и $H = 15$ Э. Наблюдались скопления наночастиц железа, отражающие расположение вихрей Абрикосова во время декорирования. Вихри были выстроены преимущественно в цепочки вдоль одного из <100> направлений фазы 1144, которое совпадает с границами фасеток. При более детальном рассмотрении картины распределения вихрей были выделены несколько характерных областей. На Рис. 4.3Б в увеличенном масштабе представлена область, в которой расстояние между соседними цепочками варьировалось. Среднее расстояние между близкими цепочками составило 1,05 мкм, в то время как между более удалёнными друг от друга цепочками – 1,49 мкм. Среднее расстояние между вихрями внутри отдельной цепочки изменялось в интервале от 1,05 до 1,30 мкм в различных цепочках. На Рис. 4.3В показана часть вихревой решётки, в которой чередовались цепочки с малым шагом между вихрями (0,9 мкм) и цепочки с большим шагом (от 1,3 до 1,6 мкм). Расстояния между цепочками чередовались аналогично решётке, показанной на Рис. 4.3Б. На Рис. 4.3Г



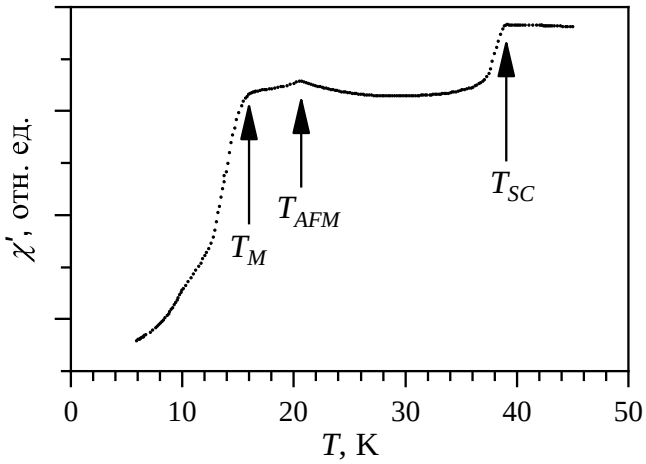
А)



Б)



В)



Г)

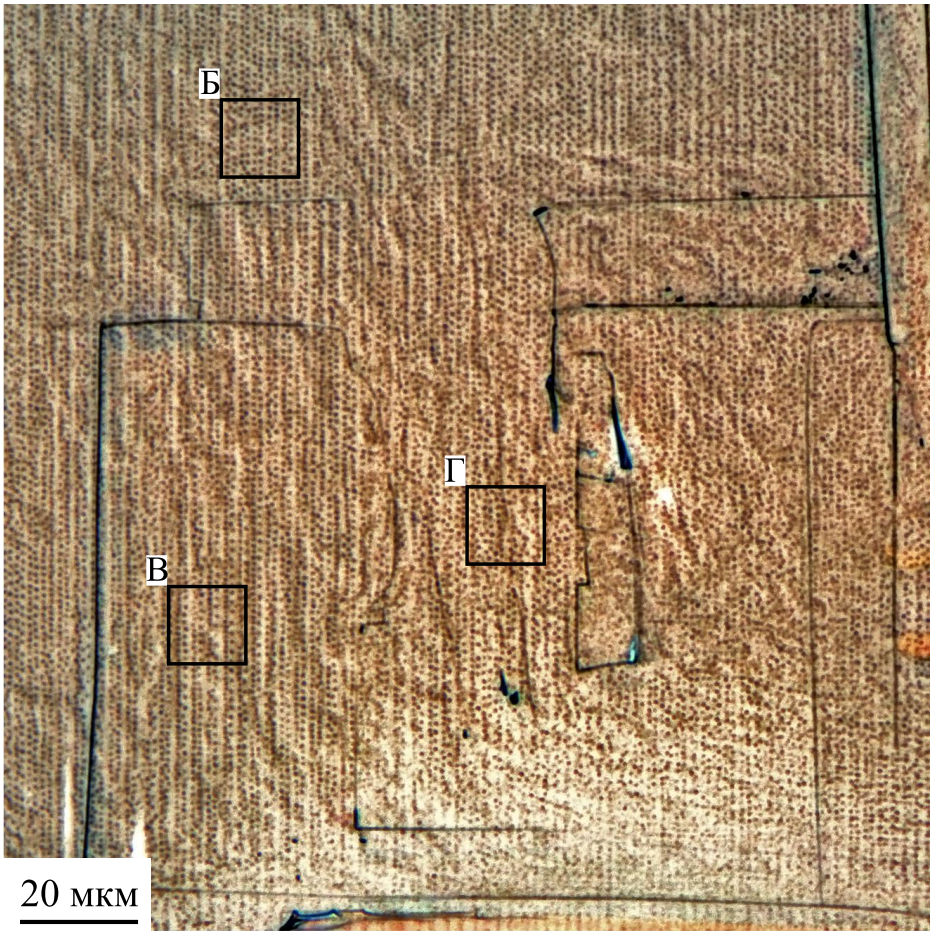
Рисунок 4.2 — Кристалл $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$. А) Оптическая микрофотография поверхности, фрагмент которой был отщеплён (увеличение ×64), Б) лауэграмма кристалла, В) дифрактограмма кристалла, Г) температурная зависимость действительной части динамической магнитной восприимчивости кристалла в переменном поле $H_0 = 3{,}5$ мЭ, $\nu = 1500$ Гц, где T_{SC} и T_M соответствуют сверхпроводящему и магнитному переходу в $EuRbFe_4As_4$, T_{AFM} – антиферромагнитному переходу в $EuFe_2As_2$.

представлена малая по площади область, в которой вихри располагались наименее упорядоченно.

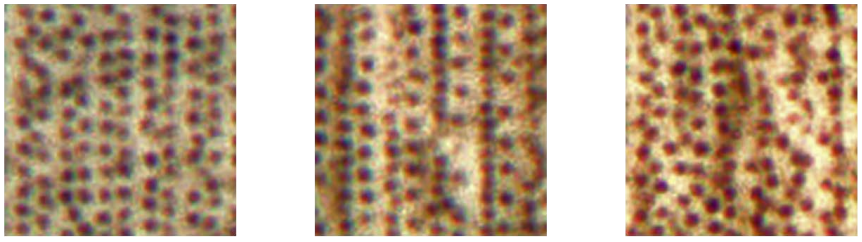
На Рис. 4.4a показана вихревая структура кристалла, полученная в сканирующем электронном микроскопе после отщепления поверхностного слоя толщиной приблизительно 10 мкм и декорирования при T = 18,1–18,9 K, H = 7,3 Э (FC). Декорирование также выявило цепочки хорошо разрешимых вихрей, а кроме того – участки, в которых отдельные вихри в линии практически не разрешались. В области, где вихри разрешались, среднее расстояние между вихрями в цепочках составило 1,6–1,75 мкм, а расстояние между цепочками – 1,7 мкм.

В экспериментах с декорированием в качестве образца-свидетеля использовался сверхпроводящий монокристалл $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (BSCCO-2212), в котором в режиме FC формируется правильная треугольная вихревая решётка. На Рис. 4.4a и 4.4b для сравнения представлены вихревые решётки на поверхности исследуемого кристалла $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$ и BSCCO соответственно, полученные в том же эксперименте. Отдельные вихри на BSCCO хорошо разрешались, их плотность составила 0,352 мкм$^{-2}$, что точно соотносилось с внешним полем 7,3 Э. На вставках представлены Фурье-картины, подчёркивающие упорядоченность вихрей в линии (Рис. 4.4a) и в треугольную решётку (Рис. 4.4b), а также большее межвихревое расстояние в исследуемом кристалле, чем в BSCCO. Следует отметить различие в наблюдаемом диаметре изображения вихрей Абрикосова в $EuRbFe_4As_4$ ($\approx$ 1,1 мкм) и BSCCO ($\approx$ 1,3 мкм).

Также следует отметить, что в дальнейшем три отщепления от того же кристалла поверхностных слоёв с суммарной толщиной $\sim$ 15 мкм привели к исчезновению сверхпроводимости в образце, что подтверждалось отсутствием вихрей Абрикосова при декорировании, а также отсутствием диамагнитного отклика магнитной восприимчивости $\chi'(t)$ вблизи температуры 40 K (Рис. 4.5). Элементный анализ (EDX) после отщепления слоёв показал отсутствие рубидия вблизи поверхности образца, а его атомарный состав соответствовал $EuFe_2As_2$. В этой связи можно заключить, что сверхпроводящее соединение $EuRbFe_4As_4$ формировало приповерхностный слой образца, удаленный эксфолиацией, а большая часть кристалла представляла собой родительское соединение $EuFe_2As_2$.



А)



Б) В) Г)

Рисунок 4.3 — Скопления наночастиц железа (тёмные), визуализирующие вихри Абрикосова на поверхности образца в базовой плоскости ab при $T_D \approx 8$ К, $H = 15$ Э. Вихри выстроены преимущественно в вертикальные цепочки. Тёмные линейные дефекты – границы фасеток, образовавшиеся в результате отщепления поверхности. А – Оптическая микрофотография, увеличение $\times 500$. Б–Г – характерные особенности вихревой решётки, обсуждаются в тексте. Масштаб рисунков Б–Г увеличен в три раза относительно рисунка А.

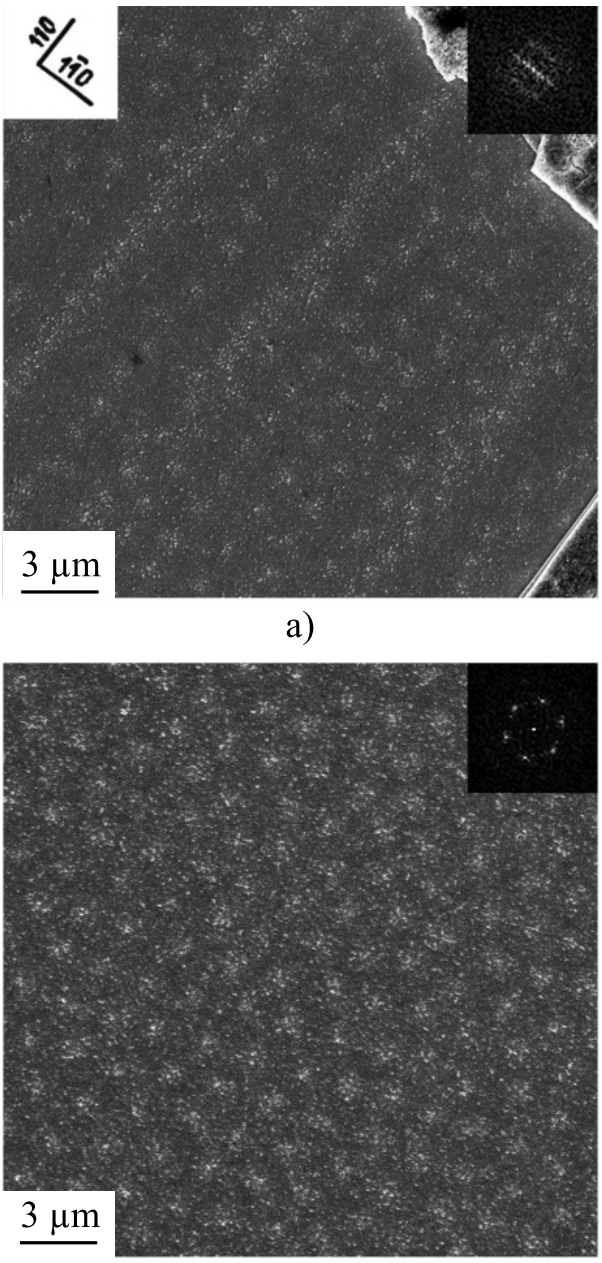


Рисунок 4.4 — a) Решётка вихрей Абрикосова на неоднородном кристалле $EuRbFe_4As_4$ при $T_D \approx 18$ K, $H = 7{,}3$ Э (на вставке слева указаны кристаллографические оси в координатах системы 1144); b) Правильная гексагональная решётка вихрей Абрикосова на поверхности монокристалла BSCCO-2212. Изображения получены в одном эксперименте. На вставках в правых углах представлены Фурье-образы соответствующей вихревой структуры (в произвольном масштабе).

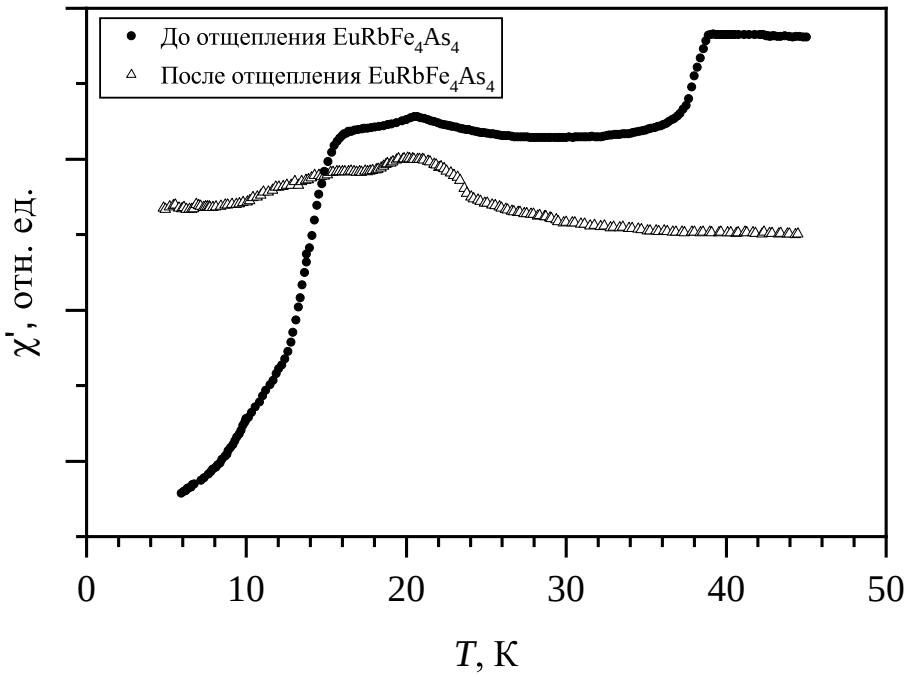


Рисунок 4.5 — Динамическая магнитная восприимчивость исходно двухфазного кристалла $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$ до отщепления сверхпроводящей фазы (чёрные круги) и после отщепления (незакрашенные треугольники).

Обсуждение результатов

Исследованный в данной главе образец проявляет линейную упорядоченность вихревой структуры, что железосодержащим сверхпроводникам не свойственно. В монокристаллах этих соединений, в связи с малой длиной когерентности $\xi \sim$ 1,5–3,5 нм [132], существует пиннинг на неоднородностях атомарного масштаба. В случае электронного ($Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$) или дырочного ($Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$) допирования центрами пиннинга могут стать флуктуации плотности заряженных допантов [132], что называют “внутренне присущим” (intrinsic) пиннингом, модель которого подробно описана в известной работе Блаттера, Фейгельмана и соавторов [34]. В этом случае вихри Абрикосова не имеют правильной решётки. Непосредственно на монокристалле $EuRbFe_4As_4$ без существенной доли примеси родительской фазы автором ранее также наблюдались неупорядоченные вихри Абрикосова (Рис. 4.6). В изовалентно допированных кристаллах картина может отличаться, например, в сверхпроводящих $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$, наблюдалась треугольная вихревая решётка [133], а на небольших исследованных фрагментах $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ методом магнито-силовой микроскопии вихри были разупорядочены [11]. Таким образом,

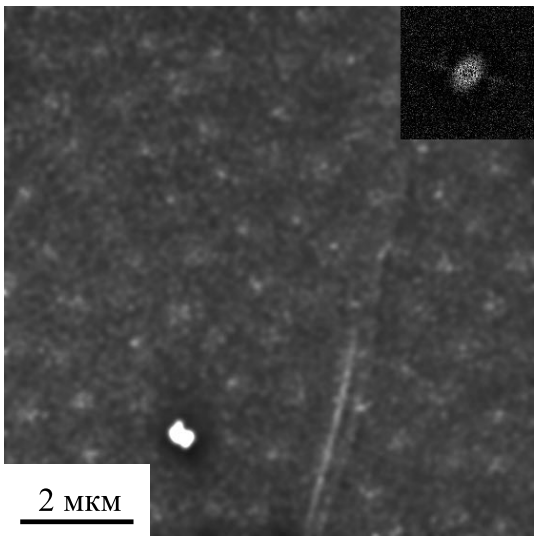


Рисунок 4.6 — Вихри Абрикосова на кристалле $EuRbFe_4As_4$ без существенной доли примеси родительской фазы.

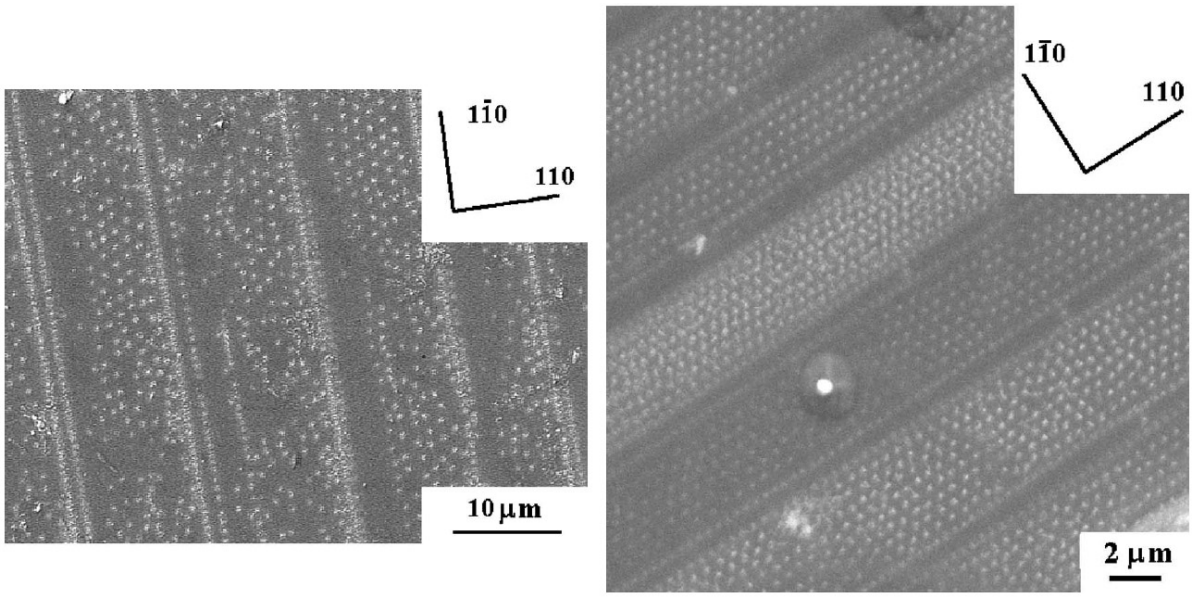


Рисунок 4.7 — $ErNi_2B_2C$ при $T_D = 5{,}5$–$5{,}8$ K во внешнем поле 8 Э (слева) и 72 Э (справа). Из работы [55].

выстраивание вихрей в структуру параллельных линий не наблюдалось ни в одной из рассматриваемых систем.

Схожая структура наблюдалась в кристаллах $ErNi_2B_2C$ [55] (Рис. 4.7), в которых существуют двойниковые границы, которые также являются границами антиферромагнитных доменов и на которых происходит пиннинг вихрей Абрикосова.

Однако эрбиевый борокарбид является сверхпроводником с двойникованием, в отличие от $EuRbFe_4As_4$, где образования двойниковых границ не происходит в связи с отсутствием $T - O$ перехода. Как упоминалось выше,

исходно в изученном кристалле было обнаружено сосуществование фаз 1144 и 122, а последующее снятие поверхностного слоя привело к полному удалению сверхпроводящей фазы 1144, что подтверждалось отсутствием диамагнитного уменьшения магнитной восприимчивости вблизи температуры 40 K. Таким образом было определено, что сверхпроводящая фаза 1144 располагалась, по-видимому, только в приповерхностном слое толщиной $\sim$ 15 мкм над фазой 122 и испытывала влияние двойников фазы 122, что схематически показано на Рис. 4.8. Об этом свидетельствовали упорядоченность вихрей вдоль направления $< 100 >_T$, совпадающего с направлением двойниковых границ в фазе 122, а также соответствие расстояния между цепочками вихрей и расстояния между двойниковыми границами в 122, определённого в разделе 5.2 диссертации.

Определение точного механизма пиннинга вихрей в фазе 1144, обусловленная двойниковыми границами в фазе 122, требует дополнительных исследований, но можно сделать следующее предположение. По-видимому, двойникование фазы 122 приводит к механической деформации тонкого слоя фазы 1144, выросшего на фазе 122. Поскольку участки фазы 1144, расположенные над соседними двойниковыми доменами, деформируются во взаимноперпендикулярных направлениях (в соответствии с направлениями осей a и b ромбической фазы 122), то над двойниковой границей, как и в фазе 122, должны возникать сильные напряжения. В таком случае именно в области двойниковых границ магнитное поле будет легко проникать в сверхпроводник. В результате напряжения могут образоваться реальные двойниковые границы с подавленным параметром порядка, как в случае с $YBa_2Cu_3O_x$ [134]. Последнее предположение требует дальнейшего изучения с привлечением низкотемпературной рентгенографии. В качестве альтернативного механизма упорядочения вихрей рассматривалось влияние магнитных полей рассеяния на двойниковых

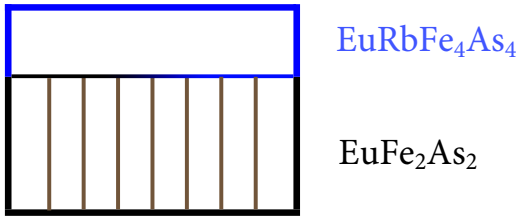


Рисунок 4.8 — Схематическое изображение возможного распределения фаз в исходном неоднородном кристалле. Синим цветом изображена сверхпроводящая фаза $EuRbFe_4As_4$ без двойников. Чёрным цветом – несверхпроводящая фаза $EuFe_2As_2$ с двойниками.

границах, как в случае борокарбидов, однако при декорировании плоскости ab кристалла $EuFe_2As_2$ в перпендикулярных полях без сверхпроводящей фазы двойниковые границы не визуализировались ни методом декорирования, ни магнито-оптическим методом, в отличие от работы [54], где исследовались $ErNi_2B_2C$ и $TbNi_2B_2C$. Это позволяет предположить, что поля рассеяния на двойниковых границах $EuFe_2As_2$ очень малы и недостаточны для заметного пиннинга вихрей.

В работе рассчитывался потенциал пиннинга вихрей на одиночной двойниковой границе кристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ с подавленным параметром порядка, исходя из уменьшения межвихревого расстояния на двойниковой границе a_b по сравнению с межвихревым расстоянием в объёме двойника a_v. Оценка потенциала пиннинга для этой области может быть сделана по формуле из работы [135]:

$$U_p = \frac{\Phi_0^2}{8\sqrt{2}\pi^{3/2}\lambda^2}[(\frac{a_b}{\lambda})^{1/2}exp(-\frac{a_b}{\lambda}) - \frac{3}{2}(\frac{a_v}{\lambda})^{1/2}exp(-\frac{a_v}{\lambda})],$$

где Φ_0 – квант магнитного потока, λ – глубина проникновения магнитного поля, a_b и a_v – межвихревые расстояния на двойниковой границе и в объёме двойника соответственно. Со следующими допущениями можно оценить потенциал пиннинга в нашем случае: за a_b считать межвихревое расстояние в цепочках с малым шагом, а за a_v – межвихревое расстояние в цепочках с большим шагом (Рис. 4.3c). Исходя из литературных данных и наших оценок видимого диаметра изображения вихрей (Рис. 4.4a) для $EuRbFe_4As_4$ и BSCCO с известной глубиной проникновения [34], глубина проникновения для $EuRbFe_4As_4$ принималась равной 130 нм. Такая оценка даёт значение $U_p \sim 3{\cdot}10^{-8}$ эрг/см в поле 15 Э, что по порядку сходится с потенциалом пиннинга в $YBa_2Cu_3O_x$.

4.3 Выводы

В исследованном пространственно неоднородном кристалле $EuRbFe_4As_4$/ $EuFe_2As_2$ методом декорирования показано, что вихри в сверхпроводящей фазе 1144 располагаются не произвольным образом, а преимущественно выстраиваются в цепочки. Совокупность экспериментальных данных указывает на то, что такой линейный пиннинг задаётся двойниковой структурой подслоя

$EuFe_2As_2$, расположенного под тонким сверхпроводящим слоем $EuRbFe_4As_4$. Наблюдаемый эффект интерпретирован как планарный пиннинг, обусловленный передачей механических напряжений и/или локальным подавлением параметра порядка.

Прикладная значимость работы связана с тем, что пространственная организация вихревой структуры и механизмы пиннинга непосредственно определяют критический ток и устойчивость сверхпроводящего состояния ко внешнему магнитному полю. С этой точки зрения Eu-содержащие пниктиды интересны не только как модельные ферромагнитные сверхпроводники, но и как объекты, в которых можно проследить влияние внутренних магнитных и структурных неоднородностей на движение вихрей. Такие данные важны для общей физики высокотемпературных сверхпроводников и для поиска материалов с улучшенными токонесущими характеристиками.

Кроме того, исследованную структуру можно рассматривать как квазиэпитаксиальную сверхпроводящую плёнку на несверхпроводящей подложке. Данное обстоятельство может оказаться полезным в понимании механизмов пиннинга в ВТСП лентах второго поколения [136].

Глава 5. Образование структурных доменов в $EuFe_2As_2$

5.1 Введение

В монокристаллах пниктидов железа класса 122 происходит трансформация кристаллической структуры из тетрагональной в орторомбическую, при этом возникают структурные домены, образованные границами двойников. Прямое исследование двойниковых структур орторомбической фазы выполнялось ранее в соединениях AFe_2As_2, где A – кальций, стронций или барий [126]. На Рис. 5.1 показаны поляризационные микрофотографии поверхности кристалла $BaFe_2As_2$ при температурах выше (слева) и ниже (справа) T-O перехода, а также соответствующие кристаллические структуры и результаты рентгеновской дифракции. Можно видеть, что в тетрагональной фазе наблюдается только рельеф поверхности (характерные ступеньки для слоистых монокристаллов), а в орторомбической на рельеф накладываются тёмные и светлые полосы, возникающие, как утверждалось, из-за различной поляризации света, отражённого от различных доменов (O1–O4 в нижней части Рис. 5.1).

В кристаллах с магнитным атомом европия явление двойникования также исследовалось [137], но не прямыми методами наблюдения, а по данным измерений электрического сопротивления (магниторезистивный метод), магнитострикции и теплового расширения. В частности, было показано, что в $EuFe_2As_2$ раздвойникование во внешнем магнитном поле происходит при индукции около 0,1 Тл [75], что на два порядка меньше, чем при наблюдении аналогичного эффекта в не-европиевых соединениях. Несмотря на такое различие, кинетика перехода кристаллической структуры от тетрагональной к орторомбической в $EuFe_2As_2$ ранее не изучалась.

Данный раздел посвящён исследованию возникновения орторомбической фазы в $EuFe_2As_2$ и кинетике её температурного преобразования.

В качестве экспериментального образца использовался кристалл $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$, описанный в разделе 4.2, после удаления сверхпроводящей фазы $EuRbFe_4As_4$ с поверхности.

Наблюдение за структурными изменениями в кристалле проводилось с помощью оптической поляризационной микроскопии. Контраст в данной

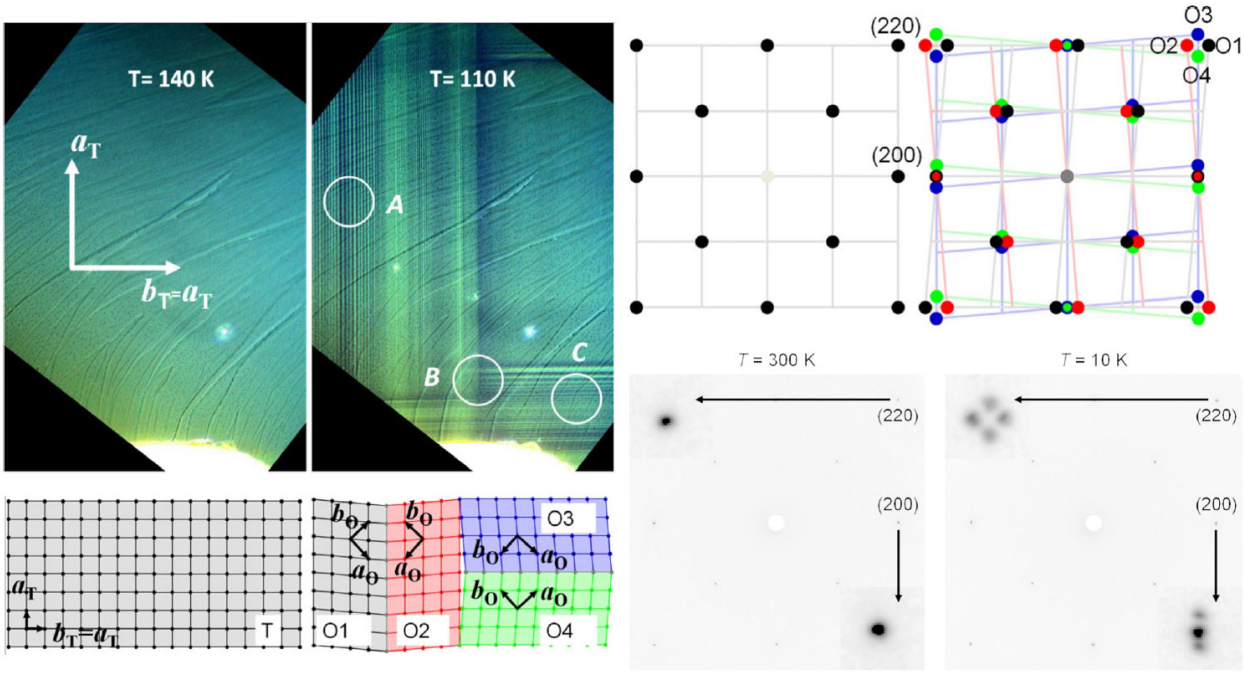


Рисунок 5.1 — Монокристалл $BaFe_2As_2$ в тетрагональном ($T > 135$ K) и орторомбическом ($T < 135$ K) состоянии. Слева – поляризационная микроскопия поверхности и соответствующие кристаллические структуры. Перпендикулярные полосы при $T = 110$ K являются двойниковыми границами. Справа – модель рентгеновской дифракции и реальная дифрактограмма кристалла при 300 K и 10 K. Из работы [126].

методике определяется изменением поляризации света при отражении от анизотропного кристалла или при использовании магнитных индикаторов, поляризация отражённого света от которых определяется магнито-оптическим эффектом Керра (см., например, раздел 2.3 книги [98]). Экспериментальная установка представляет собой оптический микроскоп для работы в отражённом свете Carl Zeiss Axiolab, оборудованный проточным гелиевым оптическим криостатом (изготовлен в ИФТТ РАН) (Рис. 5.2) и цифровой 16-битной монохромной камерой. Образец исследовался в интервале температур 8 – 300 K в продольном магнитном поле, создаваемом катушками Гельмгольца.

5.2 Структурные домены в $EuFe_2As_2$

Данный раздел частично повторяет текст статьи автора диссертации “Визуализация структурных доменов в монокристалле пниктида железа $EuFe_2As_2$”

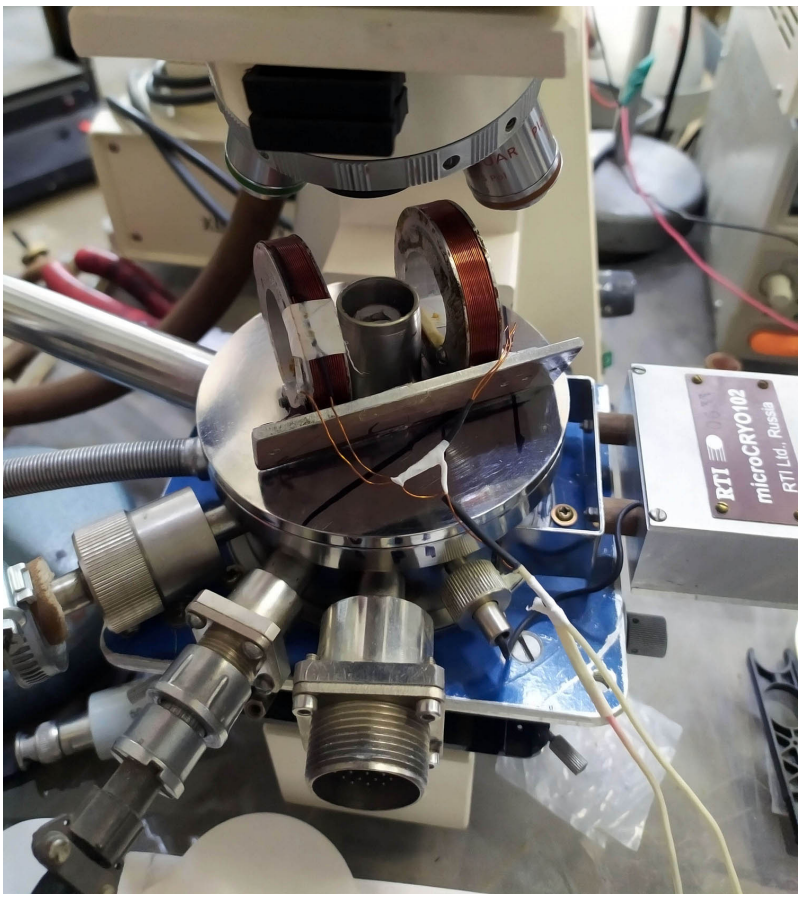


Рисунок 5.2 — Проточный гелиевый криостат, совмещённый с оптическим микроскопом, для низкотемпературных магнитооптических исследований.

/ Л. С. Успенская, М. С. Сидельников, К. С. Перваков [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2024. – №1. – С. 57–64.

В процессе охлаждения образца переход кристаллической системы из тетрагональной в орторомбическую начался при $T \approx 189$ K и наблюдался в поляризационном микроскопе как прорастание групп контрастных полос от краёв кристалла к его центру (Рис. 5.3). Данные полосы интерпретировались как области орторомбической фазы, распространяющейся в виде “лодочек”, поскольку в них наблюдалось двулучепреломление, характерное для орторомбической решётки. В группах наблюдалось по 5–20 полос шириной 1–3 мкм, угол между группами отличается от 90° на 1–2°. В зависимости от ориентации кристаллографических осей относительно поляризации падающего света, контраст полос изменялся от тёмного (а) к светлому (б). Наличие ступенек высотой около 10 мкм не сказывалось на распространение полосы (отметка E на Рис. 5.3а), но на обратной стороне кристалла (толщиной около 200 мкм) наблюдалась иная картина линий.

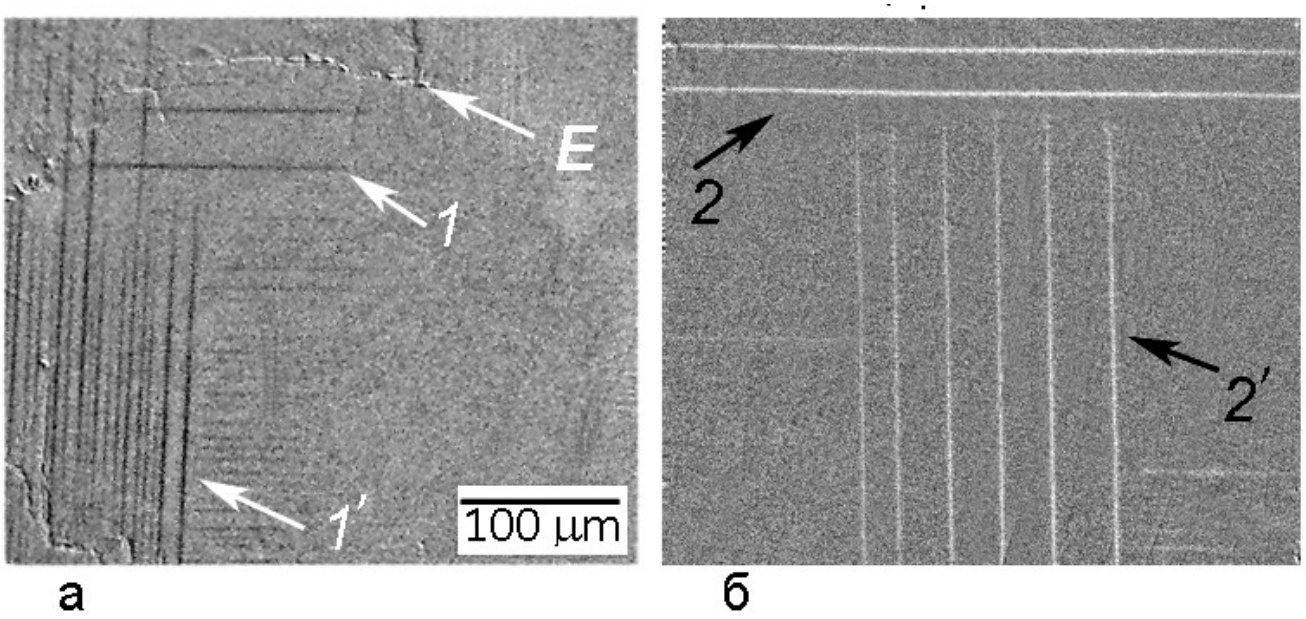


Рисунок 5.3 — Поверхность кристалла $EuFe_2As_2$ в отражённом поляризованном свете при $T = 184{,}9$ K. Полосы прорастающей орторомбической фазы имеют тёмный (а) или светлый (б) контраст на сером фоне тетрагональной фазы.

По мере понижения температуры от 184,9 K до 184,5 K расстояния между двойниковыми границами в орторомбической фазе сокращалось до 1–10 мкм, а угол между двойниками двух направлений изменился и стал равным 90° (Рис. 5.4). Кроме того, увеличивался контраст изображения (разность яркости между светлыми и тёмными объектами), что говорило о прорастании орторомбической “лодочки” вглубь кристалла. При циклировании охлаждения и нагрева воспроизводимость двойниковой картины не наблюдалась: ориентация, положение и плотность контрастных полос оставалась случайной.

Одновременно с возникновением полос орторомбической фазы на поверхности кристалла наблюдаются модуляции яркости иной природы. На Рис. 5.5 представлены изображения поверхности при температурах 186,2 K (а) и 33 K (б) с изменённым оптическим контрастом для облегчения наблюдения эффекта. Сравнивая их, легко заметить широкие области (100–150 мкм) переменной яркости, перпендикулярные двойниковым границам.

По исходным снимкам с неизменённым контрастом построены профили яркости изображения в горизонтальном направлении при различных температурах (Рис. 5.6). На профилях можно наблюдать как осцилляции с малой амплитудой и периодом порядка микрон, соответствующие двойниковым границам, так и осцилляции с большей амплитудой и существенно большим периодом (3 осцилляции на 300 мкм), соответствующие модуляции общей яркости изобра-

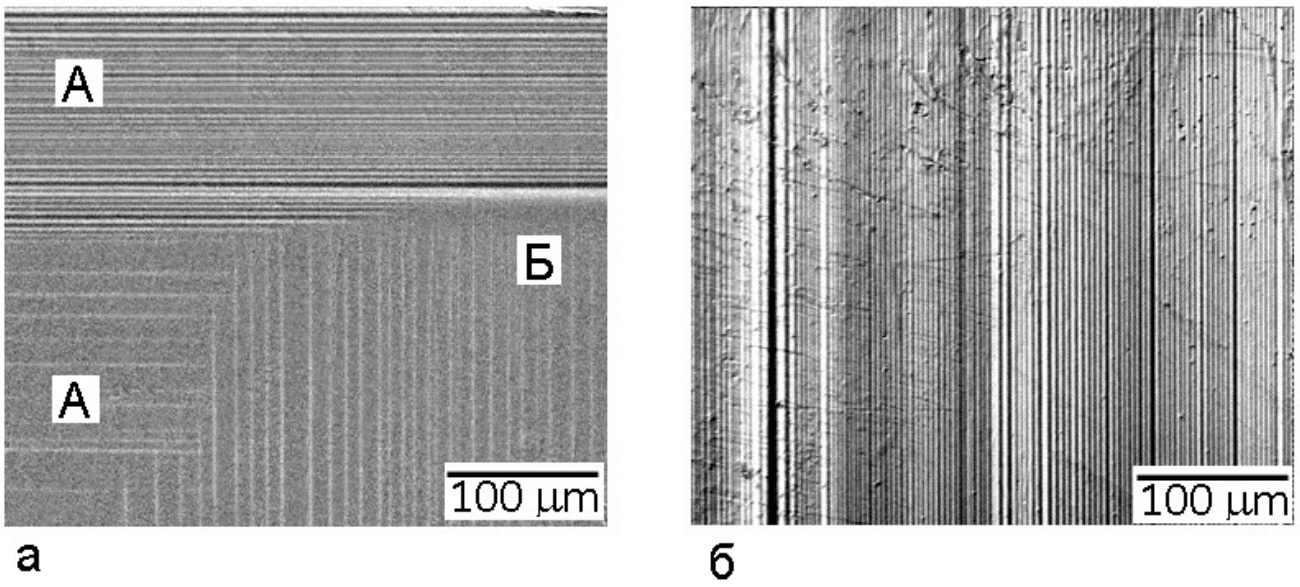


Рисунок 5.4 — Дальнейшее прорастание орторомбической фазы. (а) Уплотнение полос при $T = 184{,}7$ K. (б) Сформировавшаяся двойниковая структура при $T = 184{,}5$ K.

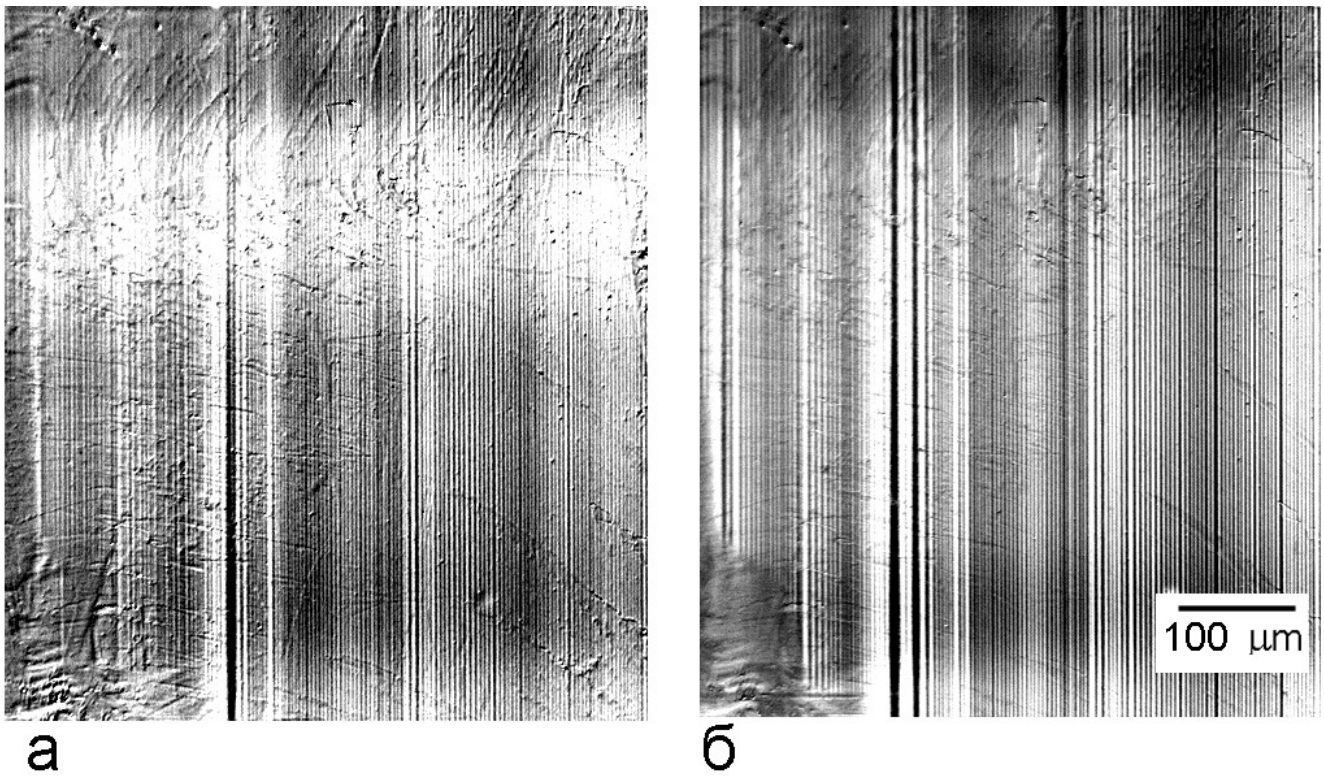


Рисунок 5.5 — Модуляции яркости (период ∼100 мкм), вызванные напряжением в кристалле, на фоне двойниковой структуры (период до 10 мкм) при температурах: а) 186,2 K; б) 33 K. Видно, что положение двойниковых границ практически неизменно в широком диапазоне температур.

жения. Максимальные и минимальные значения яркости немонотонной зависят от температуры, изменяясь в пять–шесть раз при понижении температуры от 187 до 8 K. На том же интервале температур разница между максимальной и минимальной яркостью (амплитуда модуляции) возрастает всего в три раза (Рис. 5.6).

Пример образования широкой светлой полосы в узком температурном интервале 0,02 K представлен на Рис. 5.7. Зародившаяся орторомбическая фаза при температуре 186,84 K имела вид почти перпендикулярных полос с интервалом $\sim$ 10 мкм. При понижении температуры до 186,82 K она скачкообразно сжалась (интервал уменьшился), а яркость орторомбической области одновременно с этим увеличилась. В то же время неполяризованный свет равномерно отражается от поверхности кристалла, т.е. не наблюдается изгиба поверхности, который можно было бы заметить по интенсивности отражённого света.

По-видимому, возникновение данной модуляции вызвано напряжениями в кристалле. В кристаллах класса 122 на основе бария $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ [138] и $BaFe_2As_2$ коэффициент отражения света существенно изменялся с увеличением давления. Для Eu-122 таких исследований не проводилось, но, если предположить аналогичную зависимость, то можно ожидать, что сжатие и растяжение должны изменять двулучепреломление поляризованного света, что качественно соответствует наблюдениям в эксперименте. Поскольку магнитоупругие константы $EuFe_2As_2$ неизвестны, с помощью данной экспериментальной методики нельзя количественно оценить возникающие напряжения.

При повышении температуры вся последовательность структурных преобразований воспроизводилась в обратном порядке с температурным гистерезисом $\sim$ 0,5 K.

Тот же кристалл дополнительно исследовался магнитооптическим методом визуализации магнитного потока с помощью индикаторных плёнок железо-иттриевого граната. При температуре выше T_{FM} магнитный контраст не наблюдался. При понижении температуры проявились крупные полосы модуляции напряжений (Рис. 5.8). Оказалось, что магнитное поле $\sim$ 50 Э меняет направление полос напряжения в кристалле, а также подмагничивает кристалл примерно пропорционально напряжённости приложенного поля. Кроме того, увеличивалась амплитуда модуляции макронапряжений. Если поле прикладывалось вдоль двойниковых границ, то ширина доменов не изменялась, но уменьшался контраст, т.е. напряжения в кристалле уменьшались. Эффект был

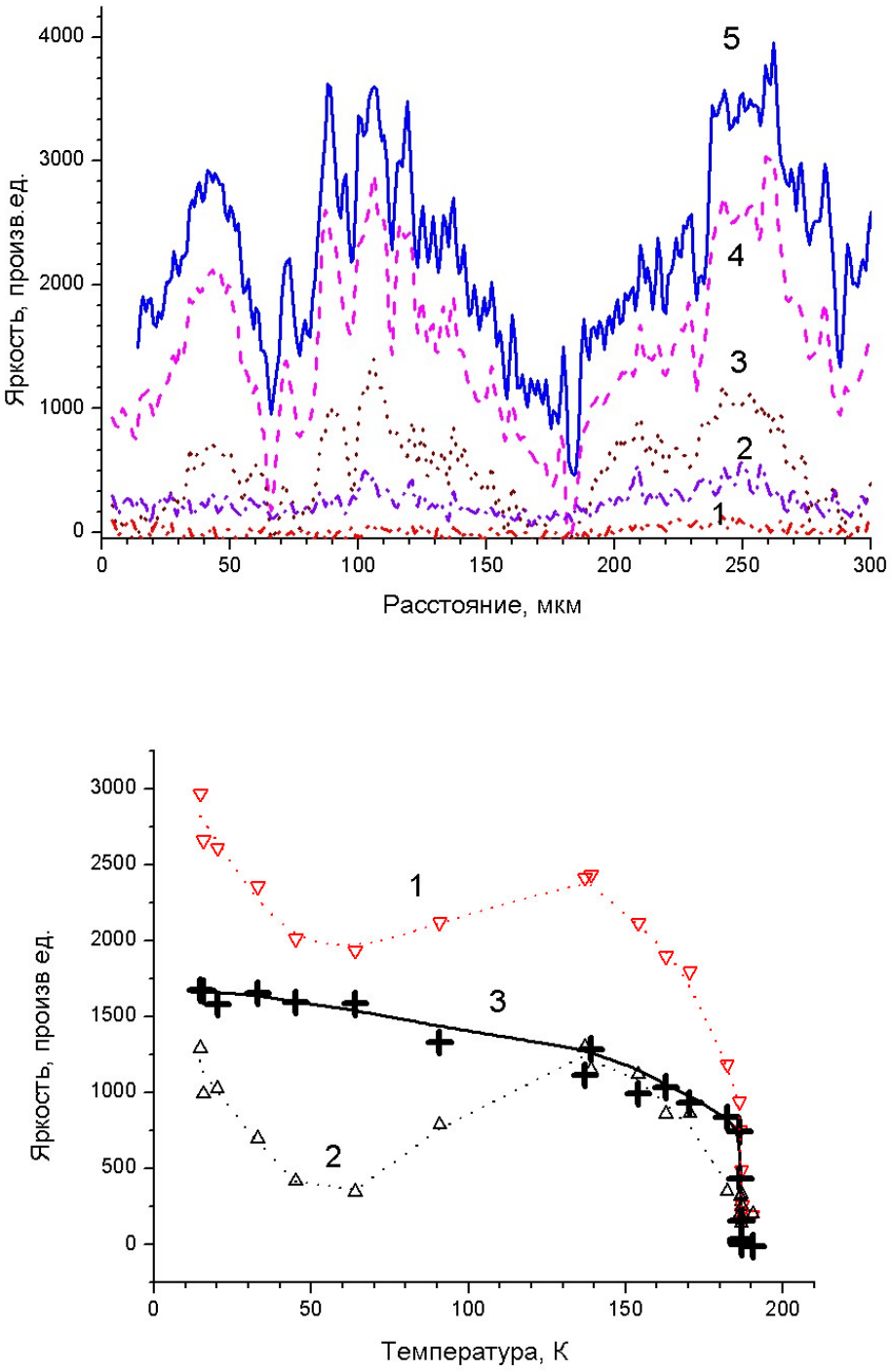


Рисунок 5.6 — Сверху – профили яркости при разных температурах кристалла: 186,84 (1), 186,82 (2), 186,2 (3), 90,8 (4) и 14,7 К. Снизу – температурная зависимость максимальной (1) и минимальной (2) яркости в полосах модуляции, а также амплитуды модуляции (3).

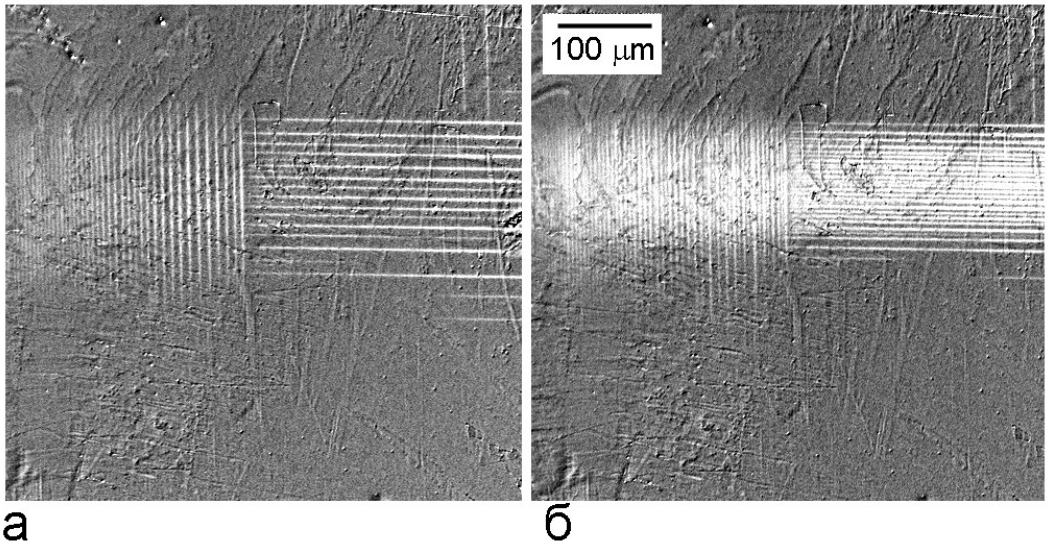


Рисунок 5.7 — Возникновение полосы напряжения в кристалле на этапе формирования орторомбической фазы. а) 186,84 K, б) 186,82 K.

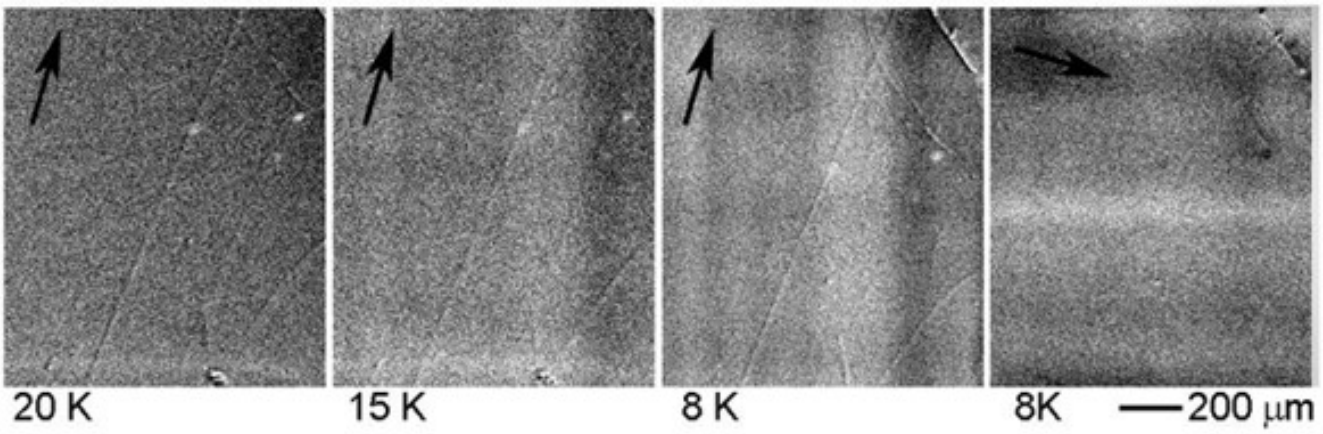


Рисунок 5.8 — Трансформация макроскопической модуляции напряжений при изменении температуры от 20 K до 8 K и изменении направления магнитного поля 50 Э в плоскости ab (показано стрелкой).

слабо заметен при прямой визуализации двойниковой структуры в поляризованном свете, но отчётливо виден при магнитооптическом наблюдении.

Также было обнаружено, что слабое магнитное поле ($\sim$ 20 Э), приложенное в плоскости ab при температуре $T > T_{FM}$, влияет на формирование двойниковой структуры, выделяя направление приложенного поля при росте орторомбической фазы.

Магнитный контраст двойниковой структуры обнаружить, однако, не удалось, несмотря на ферромагнитное упорядочение в слоях кристалла и неизбежный градиент намагниченности на двойниковых границах. По-видимому, причина отсутствия контраста заключается в малости магнитного момента.

5.3 Выводы

В данной главе методом поляризационно-оптической микроскопии прослежено формирование двойниковой структуры в $EuFe_2As_2$ при переходе из тетрагональной в орторомбическую фазу. Показано, что двойниковые полосы зарождаются вблизи $T \approx 189$ K, распространяются от краёв образца в объём и образуют характерные семейства линий микронного масштаба. После завершения структурного перехода двойниковая конфигурация становится практически неизменной, однако при повторных температурных циклах не воспроизводится в деталях, что указывает на важную роль локальных напряжений и дефектов.

Также установлено, что $T-O$ переход сопровождается не только двойникованием кристалла, но и макроскопическими напряжениями, распределёнными в кристалле с периодом 100–300 мкм.

Наблюдение двойниковой структуры $EuFe_2As_2$ служит также важным основанием для интерпретации линейного пиннинга вихрей в двухфазном кристалле $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$, рассмотренном в предыдущей главе.

Заключение

В диссертационной работе с использованием методов низкотемпературного декорирования магнитными наночастицами и поляризационной оптической микроскопии исследована структура магнитного потока в железосодержащих сверхпроводниках на основе европия и родственных им соединениях. Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом.

1) Усовершенствована методика низкотемпературного декорирования магнитными наночастицами. Разработана и реализована модернизация: нагрев образца с автоматической стабилизацией температуры, калибровка температурного тракта и программное управление циклом испарения железа. Это обеспечило возможность работы в температурном диапазоне 17–19 K, критически важном для исследования Eu-содержащих пниктидов. Экспериментальное подтверждение путём прямого наблюдения вихрей Абрикосова внутри ферромагнитных доменов стало возможным после усовершенствования автором методики декорирования.
2) В оптимально допированном монокристалле $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ получено прямое изображение спонтанной вихревой структуры внутри ферромагнитных доменов. По межвихревому расстоянию оценена локальная индукция спонтанного магнитного потока порядка 3×10^2 Гс. Тем самым экспериментально подтверждено объёмное сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма в данной системе.
3) Показано, что в непосредственной окрестности температуры ферромагнитного перехода в $EuFe_2(As_{0,79}P_{0,21})_2$ реализуется доменная мейснеровская структура с субмикронным периодом, которая при дальнейшем охлаждении сменяется доменной вихревой фазой. Полученные результаты согласуются с современными представлениями о температурно-зависимой перестройке смешанного состояния в ферромагнитных сверхпроводниках.
4) Для пространственно неоднородного кристалла $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$ установлено, что вихри в сверхпроводящей фазе 1144 выстраиваются в цепочки вдоль направления двойниковых границ подслоя 122. Наблюдаемый эффект интерпретирован как пиннинг, вызванный передачей

напряжений и/или локальным подавлением параметра порядка в тонком сверхпроводящем слое.

5) Методом поляризационно-оптической микроскопии впервые прослежено формирование двойниковой структуры в $EuFe_2As_2$ при структурном переходе. Показано, что двойниковые полосы возникают в узком температурном интервале вблизи $T \approx 189$ K, после чего конфигурация доменов становится практически стационарной. Эти данные дополняют интерпретацию линейного пиннинга вихрей в двухфазном кристалле $EuRbFe_4As_4/EuFe_2As_2$.

Совокупность полученных результатов показывает, что Eu-содержащие железные пниктиды являются удобной модельной системой для прямого исследования сосуществования сверхпроводимости, ферромагнетизма и структурного двойникования. Развитая в работе экспериментальная методика и полученные изображения магнитной микроструктуры создают основу для дальнейшего изучения неравновесной динамики вихрей, влияния магнитных доменов на критическое состояние и роли межфазных границ в формировании анизотропного пиннинга.

Благодарности

Я выражаю глубокую благодарность коллегам, которые внесли свой вклад в работу, в особенности соавторам публикаций и всем без исключения сотрудникам лаборатории сверхпроводимости ИФТТ РАН с 2017 по 2026 годы. Они очень поддержали меня помощью в проведении экспериментов, обсуждением результатов, мотивирующими разговорами, собственным примером, а также дружелюбной рабочей обстановкой. Отдельно хочу поблагодарить:

- научного руководителя, Л.Я. Винникова; Лев Яковлевич сделал для меня очень многое: 1) обучил уникальной методике, которая показывает красоту физического мира, воплощая научный подход *“seeing is believing”: видеть – значит верить*; 2) воспитал внимание к неприметным, но важным деталям при подготовке, проведении и анализе экспериментов; 3) развил навыки практической и инженерной работы с вакуумной криогенной техникой; весь этот опыт многократно выручал меня в рамках работ над разными проектами;
- Центр коллективного пользования ИФТТ РАН и лично Е.Ю. Постнову, Д.В. Матвеева и С.В. Егорова за создание более двух тысяч снимков на сканирующих электронных микроскопах;
- группы учёных, которые вырастили исследуемые кристаллы европиевых пниктидов железа в университетах Токио, Ханчжоу, а также в Центре ВТСП и квантовых материалов им. В.Л. Гинзбурга (ФИАН);
- А.М. Кокотина, а также Н.С. Степакова и Л.Г. Исаеву за их инженерный вклад в экспериментальную технику;
- руководителей лаборатории сверхпроводимости В.В. Рязанова и О.М. Вяселева за всестороннюю помощь и поддержку;
- Л.С. Успенскую и А.В. Пальниченко за ценные экспериментальные результаты, полученные их исследовательскими методиками, и подробные обсуждения результатов;
- В.С. Столярова за открытие двери в мир экспериментальной физики, передачу инженерного и технологического опыта, а также существенные замечания к тексту диссертации.

Кроме того, я чрезвычайно благодарен своим родным, особенно жене Светлане и детям Вере, Фёдору и Сергею, за поддержку и терпение.

Список литературы

1. Iron-Based Layered Superconductor $La(O_{1-x}F_x)FeAs$ ($x = 0.05$–0.12) with $T_c = 26$ K / Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono // Journal of the American Chemical Society. — 2008. — Vol. 130, N. 11. — P. 3296.
2. Ивановский, А. Л. Новые высокотемпературные сверхпроводники на основе оксиарсенидов редкоземельных и переходных металлов и родственных фаз: синтез, свойства и моделирование / А. Л. Ивановский // Успехи физических наук. — 2008. — Т. 178, № 12. — С. 1273—1306.
3. Thorium-doping–induced superconductivity up to 56K in $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$ / C. Wang, L. Li, S. Chi, [et al.] // Europhysics Letters. — 2008. — Vol. 83, N. 6. — P. 67006.
4. Preparation of $LaFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ wires by the powder-in-tube method / Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, [et al.] // Superconductor Science and Technology. — 2008. — Vol. 21, N. 10. — P. 105024.
5. Изюмов, Ю. А. Новый класс высокотемпературных сверхпроводников в FeAs-системах / Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев // Успехи физических наук. — 2008. — Т. 178, № 12. — С. 1307—1334.
6. Садовский, М. В. Высокотемпературная сверхпроводимость в слоистых соединениях на основе железа / М. В. Садовский // Успехи физических наук. — 2008. — Т. 178, № 12. — С. 1243—1271.
7. Antiferromagnetic transition in $EuFe_2As_2$: A possible parent compound for superconductors / Z. Ren, Z. Zhu, S. Jiang, [et al.] // Physical Review B. — 2008. — Vol. 78, N. 5. — P. 052501.
8. Superconductivity Induced by Phosphorus Doping and Its Coexistence with Ferromagnetism in $EuFe_2(As_{0.7}P_{0.3})_2$ / Z. Ren, Q. Tao, S. Jiang, [et al.] // Physical Review Letters. — 2009. — Vol. 102, N. 13. — P. 137002.
9. Магнитные сверхпроводники / А. И. Буздин, Л. Н. Булаевский, М. Л. Кулич, С. В. Панюков // Успехи физических наук. — 1984. — Т. 144, № 12. — С. 597—641.

10. Zapf, S. Europium-based iron pnictides: a unique laboratory for magnetism, superconductivity and structural effects / S. Zapf, M. Dressel // Reports on Progress in Physics. — 2016. — Vol. 80, N. 1. — P. 016501.

11. Domain Meissner state and spontaneous vortex-antivortex generation in the ferromagnetic superconductor $EuFe_2(As_{0.79}P_{0.21})_2$ / V. S. Stolyarov, I. S. Veshchunov, S. Y. Grebenchuk, [et al.] // Science Advances. — 2018. — Vol. 4, N. 7. — eaat1061.

12. Визуализация структуры магнитного потока в монокристаллах $EuFe_2As_2$ допированных фосфором / И. С. Вещунов, Л. Я. Винников, В. С. Столяров [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2017. — Т. 105, № 2. — С. 87.

13. Superconductivity in Fe-Based Compound $EuAFe_4As_4$ (A = Rb and Cs) / K. Kawashima, T. Kinjo, T. Nishio, [et al.] // Journal of the Physical Society of Japan. — 2016. — Vol. 85, N. 6. — P. 064710.

14. Кемпбелл, А. Критические токи в сверхпроводниках / А. Кемпбелл, Д. Иветс. — Москва : Мир, 1975. — 332 с.

15. Iida, K. Status of Iron Based Superconductors: Characteristics and Relevant Properties for Applications / K. Iida // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 2025. — Vol. 35, N. 5. — P. 1—9.

16. Kamerlingh Onnes, H. On the Sudden Change in the Rate at which the Resistance of Mercury Disappears / H. Kamerlingh Onnes // Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden. — 1911. — Vol. 124c.

17. Quinn, D. J. Resistance in a Superconductor / D. J. Quinn, W. B. Ittner // Journal of Applied Physics. — 1962. — Vol. 33, N. 2. — P. 748—749.

18. Шмидт, В. В. Введение в физику сверхпроводников / В. В. Шмидт. — Москва : МЦНМО, 2000. — 402 с.

19. Гинзубрг, В. Л. К теории сверхпроводимости / В. Л. Гинзубрг, Л. Д. Ландау // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1950. — Т. 20. — С. 1064.

20. Bardeen, J. Theory of Superconductivity / J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer // Physical Review. — 1957. — Vol. 108, N. 5. — P. 1175—1204.

21. Купер, Л. Теория сверхпроводимости / Л. Купер // Успехи физических наук. — 1960. — Т. 72, № 9. — С. 117—131.

22. Балабекян, О. И. Лев Васильевич Шубников / О. И. Балабекян // Успехи физических наук. — 1966. — Т. 89, № 6. — С. 321—325.

23. Абрикосов, А. А. О магнитных свойствах сверхпроводников второй группы / А. А. Абрикосов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1957. — Т. 32, № 6. — С. 1442—1452.

24. Абрикосов, А. А. Сверхпроводники второго рода и вихревая решетка / А. А. Абрикосов // Успехи физических наук. — 2004. — Т. 174, № 11. — С. 1234.

25. Kleiner, W. H. Bulk Solution of Ginzburg-Landau Equations for Type II Superconductors: Upper Critical Field Region / W. H. Kleiner, L. M. Roth, S. H. Autler // Physical Review. — 1964. — Vol. 133, 5A. — A1226—A1227.

26. Mise en evidence par diffraction de neutrons d'une structure periodique du champ magnetique dans le niobium supraconducteur / D. Cribier, B. Jacrot, L. Madhav Rao, B. Farnoux // Physics Letters. — 1964. — Vol. 9, N. 2. — P. 106—107.

27. Chapter IV Study of the Superconductive Mixed State by Neutron-Diffraction / D. Cribier, B. Jacrot, L. M. Rao, B. Farnoux //. Т. 5 / под ред. C. Gorter. — Elsevier, 1967. — С. 161—180. — (Progress in Low Temperature Physics).

28. Essmann, U. The direct observation of individual flux lines in type II superconductors / U. Essmann, H. Träuble // Physics Letters A. — 1967. — Vol. 24, N. 10. — P. 526—527.

29. Huebener, R. The Abrikosov Vortex Lattice: Its Discovery and Impact / R. Huebener // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2018. — Vol. 32, N. 3. — P. 475—481.

30. Erdin, S. Vortex chain states in a ferromagnet/superconductor bilayer / S. Erdin // Physical Review B. — 2006. — Vol. 73, N. 22. — P. 224506.

31. Guiding superconducting vortices with magnetic domain walls / V. Vlasko-Vlasov, U. Welp, G. Karapetrov, [et al.] // Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, N. 13. — P. 134518.

32. Bednorz, J. Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system / J. Bednorz, K. Muller // European Physical Journal B. — 1986. — Vol. 64, N. 2. — P. 189—193.

33. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure / M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, [et al.] // Physical Review Letters. — 1987. — Vol. 58, N. 9. — P. 908.

34. Vortices in high-temperature superconductors / G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, [et al.] // Reviews of Modern Physics. — 1994. — Vol. 66, N. 4. — P. 1125—1388.

35. Huebener, R. P. Magnetic Flux Structures in Superconductors / R. P. Huebener. — Springer Berlin, Heidelberg, 2001. — 314 c.

36. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors / Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, [et al.] // Reviews of Modern Physics. — 2007. — Vol. 79, N. 1. — P. 353—419.

37. Изюмов, Ю. А. Магнетизм в высокотемпературных сверхпроводящих соединениях / Ю. А. Изюмов, Н. М. Плакида, Ю. Н. Скрябин // Успехи физических наук. — 1989. — Т. 159, № 12. — С. 621—663.

38. Гинзбург, В. Л. О ферромагнитных сверхпроводниках / В. Л. Гинзбург // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1956. — Т. 31, № 2. — С. 202.

39. Anderson, P. W. Spin Alignment in the Superconducting State / P. W. Anderson, H. Suhl // Physical Review. — 1959. — Vol. 116, N. 4. — P. 898—900.

40. Ларкин, А. И. Неоднородное состояние сверхпроводников / А. И. Ларкин, Ю. Н. Овчинников // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1964. — Т. 47. — С. 1136.

41. Fulde, P. Superconductivity in a Strong Spin-Exchange Field / P. Fulde, R. A. Ferrell // Physical Review. — 1964. — Vol. 135, 3A. — A550—A563.

42. Internal magnetic field of superconducting ferromagnets / G. I. Leviev, M. I. Tsindlekht, E. B. Sonin, I. Felner // Physical Review B. — 2004. — Vol. 70, N. 21. — P. 212503.

43. Bulaevskii, L. N. Influence of spin-orbit scattering on the coexistence phase of the ferromagnetic superconductors $ErRh_4B_4$ and $HoMo_6S_8$ / L. N. Bulaevskii, A. I. Buzdin, M. Kulic // Physical Review B. — 1986. — Vol. 34, N. 7. — P. 4928.

44. Devizorova, Z. Theory of Magnetic Domain Phases in Ferromagnetic Superconductors / Z. Devizorova, S. Mironov, A. Buzdin // Physical Review Letters. — 2019. — Vol. 122, N. 11. — P. 117002.

45. Khaymovich, I. M. Phase transitions in the domain structure of ferromagnetic superconductors / I. M. Khaymovich, A. S. Mel'nikov, A. I. Buzdin // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89, N. 9. — P. 094524.

46. Magnetically controlled vortex dynamics in a ferromagnetic superconductor / J. A. Wilcox, L. Schneider, E. Marchiori, [et al.] // Communications Materials. — 2025. — Vol. 6. — P. 108.

47. Wolowiec, C. Conventional magnetic superconductors / C. Wolowiec, B. White, M. Maple // Physica C: Superconductivity and its Applications. — 2015. — Vol. 514. — P. 113—129.

48. Study of coexistence of ferromagnetism and superconductivity in single-crystal $ErRh_4B_4$ / S. Sinha, G. Crabtree, D. Hinks, H. Mook // 16th International conference on low temperature physics. — 1981.

49. Peña, O. Chevrel phases: Past, present and future / O. Peña // Physica C: Superconductivity and its Applications. — 2015. — Vol. 514. — P. 95—112. — Superconducting Materials: Conventional, Unconventional and Undetermined.

50. Huxley, A. D. Ferromagnetic superconductors / A. D. Huxley // Physica C: Superconductivity and its Applications. — 2015. — Vol. 514. — P. 368—377.

51. Bud'ko, S. L. Magnetism and superconductivity in rare earth – nickel borocarbides / S. L. Bud'ko, P. C. Canfield // Comptes Rendus Physique. — 2006. — Vol. 7, N. 1. — P. 56.

52. The ruthenocuprates: natural superconductor–ferromagnet multilayers / T. Nachtrab, C. Bernhard, C. Lin, [et al.] // Comptes Rendus Physique. — 2006. — Vol. 7, N. 1. — P. 68.

53. Aoki, D. Review of U-based Ferromagnetic Superconductors: Comparison between UGe_2, URhGe, and UCoGe / D. Aoki, K. Ishida, J. Flouquet // Journal of the Physical Society of Japan. — 2019. — Vol. 88, N. 2. — P. 022001.

54. Magnetic flux structures in RNi_2B_2C single crystals in normal and superconducting states / L. Y. Vinnikov, I. S. Veshchunov, S. L. Bud'ko, [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2009. — Vol. 150, N. 5. — P. 052279.

55. Domain structure in $ErNi_2B_2C$ and $HoNi_2B_2C$ single crystals observed by a high-resolution Bitter decoration technique / L. Y. Vinnikov, J. Anderegg, S. L. Bud'ko, [et al.] // Physical Review B. — 2005. — Vol. 71, N. 22. — P. 224513.

56. Maiwald, J. Interplay of 4f and 3d moments in $EuFe_2As_2$ iron pnictides / J. Maiwald, P. Gegenwart // physica status solidi (b). — 2017. — Vol. 254, N. 1. — P. 1600150.

57. Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $LaO_{1-x}F_xFeAs$ / H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, [et al.]. — 2008.

58. Boeri, L. Is $LaFeAsO_{1-x}F_x$ an Electron-Phonon Superconductor? / L. Boeri, O. V. Dolgov, A. A. Golubov // Physical Review Letters. — 2008. — Vol. 101, N. 2. — P. 026403.

59. Observation of Fermi-surface–dependent nodeless superconducting gaps in $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ / H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, [et al.] // Europhysics Letters. — 2008. — Vol. 83, N. 4. — P. 47001.

60. Fermi surface nesting induced strong pairing in iron-based superconductors / K. Terashima, Y. Sekiba, J. H. Bowen, [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2009. — Vol. 106, N. 18. — P. 7330—7333.

61. Single Crystal Growth and Study of the Ferromagnetic Superconductor $RbEuFe_4As_4$ / J.-K. Bao, K. Willa, M. P. Smylie, [et al.] // Crystal Growth & Design. — 2018. — Vol. 18, N. 6. — P. 3517—3523.

62. Новый магнитный сверхпроводник стехиометрического состава $EuRbFe_4As_4$ / Т. К. Ким, К. С. Перваков, В. А. Власенко [и др.] // Успехи физических наук. — 2022. — Т. 192, № 7. — С. 790—798.

63. Synthesis and HRTEM Investigation of $EuRbFe_4As_4$ Superconductor / A. Y. Degtyarenko, I. A. Karateev, A. V. Ovcharov, [et al.] // Nanomaterials. — 2022. — Vol. 12, N. 21. — P. 3801.

64. Anisotropy in the Electrical Resistivity and Susceptibility of Superconducting $BaFe_2As_2$ Single Crystals / X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, [et al.] // Physical Review Letters. — 2009. — Vol. 102, N. 11. — P. 117005.

65. Anisotropic thermodynamic and transport properties of single-crystalline $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ ($x = 0$ and 0.45) / N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kreyssig, [et al.] // Physical Review B. — 2008. — Vol. 78, N. 1. — P. 014507.

66. Dong, C. Towards high-field applications: high-performance, low-cost iron-based superconductors / C. Dong, Q. Xu, Y. Ma // National Science Review. — 2024. — Vol. 11, N. 11. — nwae122.

67. Development of metal-insulated iron-based superconducting coils and charging tests under high magnetic fields up to 32 T / C. Li, J. Zhou, Y. Zhu, [et al.] // Superconductor Science and Technology. — 2023. — Vol. 37, N. 1. — P. 015001.

68. Development of the first Tesla class iron-based superconducting coil for high field application / H. Ding, H. Zhao, P. Huang, [et al.] // Superconductor Science and Technology. — 2023. — Vol. 36, N. 11. — 11LT01.

69. Evolution of microstructure and superconducting properties originating from initial iron powders in (Ba, K)Fe_2As_2 tapes / H. C. Duan, C. Yao, B. Wang, [et al.] // Superconductor Science and Technology. — 2026. — Vol. 39, N. 5. — P. 055020.

70. A novel Pre-HIP two-step annealing process for enhancing the critical current of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ superconducting tapes / X. Liu, H. Ma, C. Wang, [et al.] // Superconductivity. — 2026. — Vol. 17. — P. 100221.

71. Magnetic properties of ternary lanthanoid transition metal arsenides studied by Mössbauer and susceptibility measurements / H. Raffius, E. Mörsen, B. Mosel, [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1993. — Vol. 54, N. 2. — P. 135—144.

72. Magnetic structure of $EuFe_2As_2$ determined by single-crystal neutron diffraction / Y. Xiao, Y. Su, M. Meven, [et al.] // Physical Review B. — 2009. — Vol. 80, N. 17. — P. 174424.

73. Phase diagram of pressure-induced superconductivity in $EuFe_2As_2$ probed by high-pressure resistivity up to 3.2 GPa / N. Kurita, M. Kimata, K. Kodama, [et al.] // Physical Review B. — 2011. — Vol. 83, N. 21. — P. 214513.

74. Structural and magnetic phase transitions in the ternary iron arsenides $SrFe_2As_2$ and $EuFe_2As_2$ / M. Tegel, M. Rotter, V. Weiß, [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2008. — Vol. 20, N. 45. — P. 452201.

75. Persistent Detwinning of Iron-Pnictide $EuFe_2As_2$ Crystals by Small External Magnetic Fields / S. Zapf, C. Stingl, K. W. Post, [et al.] // Physical Review Letters. — 2014. — Vol. 113, N. 22. — P. 227001.

76. Fisher, I. R. In-plane electronic anisotropy of underdoped '122' Fe-arsenide superconductors revealed by measurements of detwinned single crystals / I. R. Fisher, L. Degiorgi, Z. X. Shen // Reports on Progress in Physics. — 2011. — Vol. 74, N. 12. — P. 124506.

77. Competing orders and spin-density-wave instability in $La(O_{1-x}F_x)FeAs$ / J. Dong, H. J. Zhang, G. Xu, [et al.] // Europhysics Letters. — 2008. — Vol. 83, N. 2. — P. 27006.

78. Metamagnetic transition in $EuFe_2As_2$ single crystals / S. Jiang, Y. Luo, Z. Ren, [et al.] // New Journal of Physics. — 2009. — Vol. 11, N. 2. — P. 025007.

79. Field-induced spin reorientation and giant spin-lattice coupling in $EuFe_2As_2$ / Y. Xiao, Y. Su, W. Schmidt, [et al.] // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, N. 22. — 220406(R).

80. Anisotropic magnetic order of the Eu sublattice in single crystals of $EuFe_{2-x}Co_xAs_2$ ($x = 0,0.2$) studied by means of magnetization and magnetic torque / Z. Guguchia, S. Bosma, S. Weyeneth, [et al.] // Physical Review B. — 2011. — Vol. 84, N. 14. — P. 144506.

81. Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered $LaO_{1-x}F_xFeAs$ systems / C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, [et al.] // Nature. — 2008. — Vol. 453. — P. 899—902.

82. Chemical Pressure and Physical Pressure in $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ / L. E. Klintberg, S. K. Goh, S. Kasahara, [et al.] // Journal of the Physical Society of Japan. — 2010. — Vol. 79, N. 12. — P. 123706.

83. Aghajani, M. Mechanical and chemical pressure effects on the $Ae Fe_2As_2$ (Ae = Ba, Sr, Ca) compounds: Density functional theory / M. Aghajani, H. Hadipour, M. Akhavan // Computational Materials Science. — 2019. — Vol. 160. — P. 233—244.

84. Zapf, S. Optical and magnetization studies on europium based iron pnictides / S. Zapf. — Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, 2015. — 195 c.

85. High-temperature superconductivity in $Eu_{0.5}K_{0.5}Fe_2As_2$ / H. S. Jeevan, Z. Hossain, D. Kasinathan, [et al.] // Physical Review B. — 2008. — Vol. 78, N. 9. — P. 092406.

86. Magnetic structure of superconducting $Eu(Fe_{0.82}Co_{0.18})_2As_2$ as revealed by single-crystal neutron diffraction / W. T. Jin, S. Nandi, Y. Xiao, [et al.] // Physical Review B. — 2013. — Vol. 88, N. 21. — P. 214516.

87. Evolution of superconductivity and ferromagnetism in $Eu(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ / W.-H. Jiao, J.-K. Bao, Q. Tao, [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2012. — Vol. 400, N. 2. — P. 022038.

88. Evidence of spontaneous vortex ground state in an iron-based ferromagnetic superconductor / W.-H. Jiao, Q. Tao, Z. Ren, [et al.] // npj Quantum Materials. — 2017. — Vol. 2. — P. 50.

89. Suppression of spin-density-wave transition and emergence of ferromagnetic ordering of Eu^{2+} moments in $EuFe_{2-x}Ni_xAs_2$ / Z. Ren, X. Lin, Q. Tao, [et al.] // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, N. 9. — P. 094426.

90. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in iron based pnictides: a time resolved magnetooptical study / A. Pogrebna, T. Mertelj, N. Vujičić, [et al.] // Scientific Reports. — 2015. — Vol. 5. — P. 7754.

91. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in P-doped $EuFe_2As_2$ / S. Nandi, W. T. Jin, Y. Xiao, [et al.] // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89, N. 1. — P. 014512.

92. $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$: Reentrant Spin Glass and Superconductivity / S. Zapf, H. S. Jeevan, T. Ivek, [et al.] // Physical Review Letters. — 2013. — Vol. 110, N. 23. — P. 237002.

93. Superconductivity and ferromagnetism in hole-doped $RbEuFe_4As_4$ / Y. Liu, Y.-B. Liu, Z.-T. Tang, [et al.] // Physical Review B. — 2016. — Vol. 93, N. 21. — P. 214503.

94. Self-induced magnetic flux structure in the magnetic superconductor $RbEuFe_4As_4$ / V. K. Vlasko-Vlasov, A. E. Koshelev, M. Smylie, [et al.] // Physical Review B. — 2019. — Vol. 99, N. 13. — P. 134503.

95. Coexisting spin resonance and long-range magnetic order of Eu in $EuRbFe_4As_4$ / K. Iida, Y. Nagai, S. Ishida, [et al.] // Physical Review B. — 2019. — Vol. 100, N. 1. — P. 014506.

96. Devizorova, Z. Superconductivity-driven helical magnetic structure in $EuRbFe_4As_4$ ferromagnetic superconductor / Z. Devizorova, A. Buzdin // Physical Review B. — 2019. — Vol. 100, N. 10. — P. 104523.

97. Superconductivity-driven ferromagnetism and spin manipulation using vortices in the magnetic superconductor $EuRbFe_4As_4$ / S. Ishida, D. Kagerbauer, S. Holleis, [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2021. — Vol. 118, N. 37. — e2101101118.

98. Hubert, A. Magnetic Domains. The Analysis of Magnetic Microstructures / A. Hubert, R. Schäfer. — Springer Berlin, Heidelberg, 2009. — 686 p.

99. Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal / X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, [et al.] // Nature. — 2010. — Vol. 465. — P. 901—904.

100. Observation of room-temperature magnetic skyrmions and their current-driven dynamics in ultrathin metallic ferromagnets. / S. Woo, K. Litzius, B. Krüger, [et al.] // Nature Materials. — 2016. — Vol. 15, N. 5. — P. 501—506.

101. Hámos, L. Über die Sichtbarmachung von Bezirken verschiedenen ferromagnetischen Zustandes fester Körper / L. Hámos, P. A. Thiessen // Zeitschrift für Physik. — 1931. — Vol. 71, N. 7. — P. 442—444.

102. Bitter, F. On Inhomogeneities in the Magnetization of Ferromagnetic Materials / F. Bitter // Physical Review. — 1931. — Vol. 38, N. 10. — P. 1903—1905.

103. Bitter, F. Experiments on the Nature of Ferromagnetism / F. Bitter // Physical Review. — 1932. — Vol. 41, N. 4. — P. 507—515.

104. Träuble, H. / H. Träuble, U. Essmann // Jahrbuch der Göttinger Akademie der Wissenschaften. — 1967. — Vol. 2.

105. Sarma, N. V. High resolution bitter patterns on superconductors / N. V. Sarma, J. R. Moon // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. — 1967. — Vol. 16, N. 141. — P. 433—445.

106. Hutchinson, R. I. A new technique for the study of ferromagnetic domain boundaries / R. I. Hutchinson, P. A. Lavin, J. R. Moon // Journal of Scientific Instruments. — 1965. — Vol. 42, N. 12. — P. 885.

107. Винников, Л. Я. Исследование вихревой структуры в монокристаллах ниобия методом декорирования : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Винников Лев Яковлевич. — Черноголовка, 1988. — 230 с.

108. Голубок, А. О. Исследование вихревой структуры в монокристаллах ниобия методом декорирования : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Голубок Александр Олегович. — Черноголовка, 1983. — 152 с.

109. Григорьева, И. В. Коллективный пиннинг в сверхпроводниках II рода с дислокациями : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Григорьева Ирина Владимировна. — Черноголовка, 1989. — 113 с.

110. Гуревич, Л. А. Наблюдение вихревой решетки в высокотемпературных сверхпроводниках : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Гуревич Леонид Алексеевич. — Черноголовка, 1994. — 123 с.

111. Вещунов, И. С. Структура магнитного потока в материалах со сверхпроводящим и магнитным упорядочением : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Вещунов Иван Сергеевич. — Черноголовка, 2010. — 138 с.

112. Хёрд, К. М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах / К. М. Хёрд // Успехи физических наук. — 1984. — Т. 142, № 2. — С. 331—355.

113. Direct Observation of Magnetic Metastability in Individual Iron Nanoparticles / A. Balan, P. M. Derlet, A. F. Rodríguez, [et al.] // Physical Review Letters. — 2014. — Vol. 112, N. 10. — P. 107201.

114. Sakurai, T. Application of the Gas Evaporation Method to Observation of Magnetic Domains / T. Sakurai, Y. Shimada // Japanese Journal of Applied Physics. — 1992. — Vol. 31, 6R. — P. 1905.

115. Дацков, В. И. Криогенные термометры на основе резисторов типа ТВО и их применение / В. И. Дацков, Л. В. Петрова, Г. П. Цвинева. — Сообщения Объединенного института ядерных исследований, 1987. — 12 с. — Р8-87-604.

116. Суб-доменная структура в монокристалле магнитного топологического изолятора $MnSb_2Te_4$ / В. А. Тютвинов, М. С. Сидельников, Н. А. Абдуллаев [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2026. — Т. 123, № 4. — С. 286—292.

117. Nečas, D. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis / D. Nečas, P. Klapetek // Open Physics. — 2012. — Vol. 10, N. 1. — P. 181—188.

118. Столяров, В. С. Мезоскопические квантовые явления в сверхпроводящих системах : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 1.3.8 / Столяров Василий Сергеевич. — Долгопрудный, 2022. — 332 с.

119. Electronic nematicity revealed by torque magnetometry in $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ / X. Xu, W. H. Jiao, N. Zhou, [et al.] // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89, N. 10. — P. 104517.

120. Vortex imaging in Co-doped $BaFe_2As_2$ / M. Eskildsen, L. Vinnikov, I. Veshchunov, [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 2009. — Vol. 469, N. 9. — P. 529—534. — Superconductivity in Iron-Pnictides.

121. Вихревая структура в монокристаллах сверхпроводящих пниктидов железа / Л. Я. Винников, Т. М. Артемова, И. С. Вещунов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2009. — Т. 90, № 4. — С. 325.

122. Bulk domain Meissner state in the ferromagnetic superconductor $EuFe_2(As_{0.8}P_{0.2})_2$: Consequence of compromise between ferromagnetism and superconductivity / W. Jin, S. Mühlbauer, P. Bender, [et al.] // Physical Review B. — 2022. — Vol. 105, N. 18. — P. L180504.

123. Breakdown of the critical state in the ferromagnetic superconductor $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ / W. R. Fern, J. A. Wilcox, T. Ren, [et al.] // Superconductor Science and Technology. — 2025. — Vol. 38. — P. 125018.

124. Coexistence of 3d-Ferromagnetism and Superconductivity in LiFeOH-FeLiSe / U. Pachmayr, F. Nitsche, H. Luetkens, [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2015. — Vol. 54, N. 1. — P. 293—297.

125. Superconductivity in $LiFeO_2Fe_2Se_2$ with anti-PbO-type spacer layers / X. F. Lu, N. Z. Wang, G. H. Zhang, [et al.] // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89, N. 2. — P. 020507.

126. Direct imaging of the structural domains in the iron pnictides AFe_2As_2 (A = Ca, Sr, Ba) / M. A. Tanatar, A. Kreyssig, S. Nandi, [et al.] // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, N. 18. — 180508(R).

127. Кузьмичева, Т. Е. Современное состояние исследований сверхпроводящей и электронной подсистемы стехиометрических ферропниктидов семейства 1144 / Т. Е. Кузьмичева, С. А. Кузьмичев, А. Ю. Дегтяренко // Сверхпроводимость: фундаментальные и прикладные исследования. — 2024. — Т. 2. — С. 66—78.

128. Unique defect structure and advantageous vortex pinning properties in superconducting $CaKFe_4As_4$ / S. Ishida, A. Iyo, H. Ogino, [et al.] // npj Quantum Materials. — 2019. — Vol. 4. — P. 27.

129. Vlasenko, V. Vortex pinning and magnetic phase diagram of $EuRbFe_4As_4$ iron-based superconductor / V. Vlasenko, K. Pervakov, S. Gavrilkin // Superconductor Science and Technology. — 2020. — Vol. 33, N. 8. — P. 084009.

130. Synthesis of superconducting hcp-ZrH_3 under high hydrogen pressure / M. A. Kuzovnikov, V. E. Antonov, V. I. Kulakov, [et al.] // Physical Review Mater. — 2023. — Vol. 7, N. 2. — P. 024803.

131. Chen, D.-X. Calibration of low-temperature ac susceptometers with a copper cylinder standard / D.-X. Chen, V. Skumryev // Review of Scientific Instruments. — 2010. — Vol. 81, N. 2. — P. 025104.

132. Quasiparticle Scattering Induced by Charge Doping of Iron-Pnictide Superconductors Probed by Collective Vortex Pinning / C. J. van der Beek, M. Konczykowski, S. Kasahara, [et al.] // Physical Review Letters. — 2010. — Vol. 105, N. 26. — P. 267002.

133. Вихревая структура в монокристаллах $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ / Л. Я. Винников, А. Г. Трошина, И. С. Вещунов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2012. — Т. 96, № 10. — С. 728—731.

134. Прямое наблюдение вихрей Абрикосова в монокристалле высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_x$ / Л. Я. Винников, Л. А. Гуревич, Г. А. Емельченко, Ю. А. Осипьян // Письма в ЖЭТФ. — 1988. — Т. 47, № 2. — С. 109—111.

135. Определение потенциала пиннинга на границах двойников в кристаллах $YBa_2Cu_3O_x$ из наблюдения вихревой структуры / Л. Я. Винников, И. В. Григорьева, Л. А. Гуревич, А. Е. Кошелев // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. — 1990. — Т. 3, № 7. — С. 1434—1441.

136. Study of second generation, high-temperature superconducting coils: Determination of critical current / M. Zhang, J.-H. Kim, S. Pamidi, [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 111, N. 8. — P. 083902.

137. Effects of magnetic ordering on dynamical conductivity: Optical investigations of $EuFe_2As_2$ single crystals / D. Wu, N. Bari ši ć, N. Drichko, [et al.] // Physical Review B. — 2009. — Vol. 79, N. 15. — P. 155103.

138. Hysteretic behavior in the optical response of the underdoped Fe-arsenide $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ in the electronic nematic phase / C. Mirri, A. Dusza, S. Bastelberger, [et al.] // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89, N. 6. — 060501(R).