



УДК 538.945

Статья

Влияние натрия на состав, структуру и свойства железоселенидов $(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb})_x \text{Fe}_{2-y} \text{Se}_2$

Е. О. Рахманов^{1,2,*}, С. Ю. Гаврилкин², А. Ю. Левахова², С. А. Кузьмичев^{2,3}, И. В. Морозов¹, А. И. Шилов², Т. Е. Кузьмичева²

1 Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, 119991, Москва, Россия

2 Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, Ленинский проспект, д. 53, 119991, Москва, Россия

3 Физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1 119991, Москва, Россия

* e-mail: evgenii.rakhmanov@chemistry.msu.ru

Поступила в редакцию 24.11.25, после переработки 05.12.25, принята к публикации 15.12.25.

В статье обсуждается влияние натрия на железосодержащие сверхпроводники семейства 122-Se. Образцы $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ были получены методом кристаллизации из раствора в расплаве. Введение натрия привело к необычному фазовому разделению, при этом образец $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ показал оптимальные сверхпроводящие свойства с $T_c \approx 32$ К. Кристаллы были изучены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: Fe-ВТСП; железоселениды; фазовое разделение; рост кристаллов.

DOI: 10.62539/2949-5644-2025-9-4-61-70

1. Введение

Железоселениды семейства 122-Se с составом $A_x \text{Fe}_{2-y} \text{Se}_2$, где $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ были открыты в 2010 году [1]. Их ключевой особенностью является в дополнение к сочетанию сверхпроводимости и магнетизма сложный фазовый состав. Даже внешне похожие на монокристаллы, указанные вещества состоят как минимум из двух фаз, природа которых определена различными методами: сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) [2–5], просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) [6], сканирующей туннельной микроскопией [7], сканирующей нанофокусированной рентгеновской дифракцией [8], вращением спина мюонов и инфракрасной спектроскопией [9].

Все фазы в системе имеют строение, производное от структурного типа ThCr_2Si_2 , характерного для железосодержащих сверхпроводников семейства 122 (122-As) [10–12]. При этом основной фазой (80–90% по объему) оказывается антиферромагнитно упорядоченная фаза состава $A_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ (245). Присутствует также металлическая, а ниже T_c сверхпроводящая фаза (~ 15% по объему) состава $A_x \text{Fe}_2 \text{Se}_2$ [13], (максимальные значения T_c для неё составляют приблизительно 32 К) [14]. Эта фаза, обозначаемая как СП, неустойчива и существует на границах кристаллитов основной 245 фазы.

Важнейший структурный элемент для обеих фаз — антифлюоритоподобные слои $[\text{FeSe}]$. Однако, в основной 245 фазе 20% позиций атомов железа в слоях остаются вакантными, и ниже температуры структурного перехода $T_s = 578\text{--}500$ К [14] образуют сверхструктуру, что вызывает увеличение параметра a с образованием ячейки $\sqrt{5}a_0 \times \sqrt{5}a_0$ (где a_0 — параметр исходной ячейки) [10], переход в антиферромагнитное состояние происходит при температурах $T_N = 559\text{--}471$ К. Сверхпроводящая фаза характеризуется почти полным отсутствием вакансий в слое FeSe и крайне низким содержанием щелочного металла $x = 0.3\text{--}0.4$ [15, 16]. В качестве причины, провоцирующей такое фазовое разделение, было предложено два варианта: фазовое расслоение по механизму спинодального распада [13] или переход порядок-беспорядок [17].

Важную роль в фазовом разделении играет термическая обработка. Во-первых, это

скорость охлаждения около температуры фазового разделения. Так, объемная доля СП фазы увеличивается с увеличением скорости охлаждения [4, 5, 18]; однако, как отмечено в [19], слишком высокая скорость охлаждения может привести к снижению T_c . Во-вторых, это многократная закалка кристаллов 122-Se, которая обеспечивает повышение T_c и улучшение качества сверхпроводящего перехода при T_c . Следует отметить, что эти особенности синтеза сильно затрудняют воспроизводимое получение образцов.

Наличие нескольких фаз, в свою очередь, осложняет изучение замещения. Известно, что для системы K-Fe-Se существует небольшой диапазон составов, соответствующих степени окисления железа 1.93–2.01, внутри которого T_c достигает максимума, а вне — резко падает до нуля. Введение другого *d*-металла или халькогенида также не позволяет разительно повысить T_c [18, 20, 21]. Однако, как показали наши предыдущие исследования [22–24], введение натрия может помочь не столько увеличить T_c , сколько упростить воспроизводимое получение сверхпроводящих образцов. В особенности это может быть полезно для изначально более сложных для получения образцов, где $A = \text{Rb}$ или Cs .

В данной работе для сравнения были синтезированы и охарактеризованы кристаллы номинальных составов $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ и $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, для них было изучено фазовое расслоение. $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ и $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ не демонстрирует выраженного перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до минимальной температуры измерения (2 К). $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ имеет близкие к оптимальным сверхпроводящие свойства с $T_c \approx 32$ К.

2. Использованные материалы и методы

Для получения кристаллов номинального состава $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ и $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ использовали трехстадийный синтез.

На первом шаге приготавливали FeSe, для этого исходные вещества в стехиометрическом соотношении перемешивали до однородности в ступке и переносили в кварцевую ампулу, которую запаивали под вакуумом. Ампулу медленно нагревали в муфельной печи до 700 °С и отжигали в течение 24 ч.

На второй стадии синтезировали прекурсор состава $A_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$. Для его получения к смеси щелочных металлов в кварцевой ампуле добавляли тонко перетертый FeSe, в мольном соотношении 0.8 : 2. Вакуумированную ампулу запаивали и после этого нагревали в течение 6 ч при температуре от 300 °С до 400 °С.

На заключительном шаге полученный спёкшийся продукт тщательно измельчали в агатовой ступке, и затем его переносили в алундовый тигель. Тигель изолировали в вакуумированной кварцевой ампуле. Далее, для защиты вещества от воздуха при растрескивании кварца от воздействия щелочного металла, всю сборку помещали в кварцевую ампулу большого диаметра и запаивали под вакуумом. Её нагревали в печи до 1050 °С в течение 10 ч, после этого охлаждали до 730 °С со скоростью 6 °С/ч и закаливали в воду.

Полученные кристаллы представляли собой сростки крупных пластинок. Их аккуратно разделяли на отдельные пластинки с линейными размерами до 5 мм. Некоторые пластинки дополнительно расщепляли, тем самым получали образцы с визуальной абсолютно гладкой зеркальной поверхностью. После чего для каждого из составов кристаллы разделили на три группы: первая — без дополнительной обработки, вторая — отжиг (350 °С, 1 ч) и закалка в жидком азоте, третья — отжиг (500 °С, 2 ч) и закалка в ледяной воде.

Морфологию поверхности и химический состав кристаллов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM JEOL6490-LV (Токио, Япония), оснащенного системой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии INCA x-Sight (EDXS, Токио, Япония).

Подробный анализ микроструктуры кристаллов $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, закаленных в воде, выполняли на сканирующем электронно-ионном микроскопе Helios G4/UXe PFIB/SEM (система газовой инъекции Thermo Fisher Scien Pt и W), оборудованном микроманипулятором

Easy Lift (Oxford Instruments, Великобритания).

Для наблюдения в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) от кристалла отщепляли тонкую пластинку. Выбранный участок пластинки покрывали слоем платины, и с помощью ионов Xe^+ вырезали образец прямоугольной формы. Затем, используя микроманипулятор, образец переносили на медную сетку для ПЭМ и дополнительно стравливали до толщины около 50 нм. Образец исследовали с помощью просвечивающего (сканирующего) электронного микроскопа Titan Themis Z (Thermo Fisher Scientific, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ и размером зонда в режиме ПЭМ 0.3 Å. Микроскоп был оснащен корректором сферической абберации, высокоугловым кольцевым детектором темного поля (HAADF), системой рентгеноспектрального микроанализа (Ametek (EDAX), США) и системой спектроскопии потерь энергии характеристических электронов (Gatan (Ametek), США). Постобработку изображений проводили с использованием программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan (Ametek), Калифорния, США) и Tecnai Imaging and Analysis (Thermo Fisher Scientific, Массачусетс, США).

Для изучения температурной зависимости сопротивления $R(T)$ образец, вырезанный в виде тонкой пластины размерами около $3 \times 1.5 \times 0.2$ мм³, устанавливали на держатель. Для создания 4-точечного подключения в углах образца размещали четыре площадки с жидким при комнатной температуре припоем In-Ga, которые служили двумя токовыми и двумя потенциальными контактами. Все процедуры подготовки образца проводили в перчаточном боксе в сухой аргоновой атмосфере. Для предотвращения деградации на открытом воздухе поверхность образца покрывали вакуумной смазкой (Ariezon L, Клифтон, Нью-Джерси, США).

Измерения динамической магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ проводили с использованием PPMS9 (Quantum Design, Сан-Диего, Калифорния, США). В ходе эксперимента образцы изолировали в тонкостенных стеклянных ампулах в атмосфере аргона, где их фиксировали с помощью неферромагнитной кварцевой ваты.

3. Результаты и обсуждение

Полученные кристаллы $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ и $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ изучили методом рентгеноструктурного микроанализа (РСМА). Реальный состав оказался равен соответственно: $\text{Na}_{0.2(2)}\text{Rb}_{0.48(4)}\text{Fe}_{1.68(6)}\text{Se}_{2.00(4)}$; $\text{K}_{0.435(8)}\text{Rb}_{0.34(1)}\text{Fe}_{1.67(3)}\text{Se}_{2.00(3)}$; $\text{Na}_{0.24(7)}\text{K}_{0.31(3)}\text{Rb}_{0.26(2)}\text{Fe}_{1.67(4)}\text{Se}_{2.00(3)}$. Изображения сколотой поверхности, параллельной плоскости ab , приведены на рис. 1.

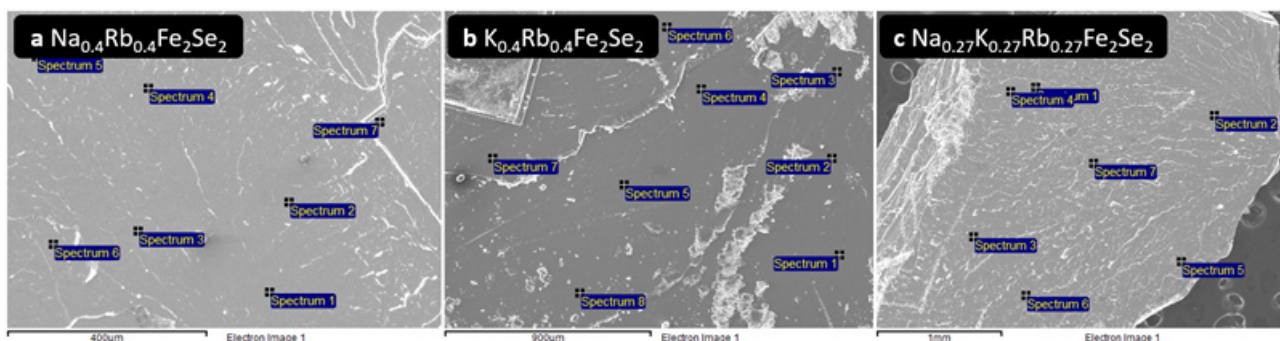


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности кристаллов (a) $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$. (b) $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$. (c) $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$.

При большем увеличении для образцов, содержащих натрий, неожиданно обнаружили структуру, похожую на сетку, рис. 2. Разумно было бы предположить, что это и есть результат фазового разделения на СП и 245 фазу. Однако, никогда еще в литературе не встречалось, чтобы в результате такого фазового разделения линии сетки и пространство внутри них имели такую большую протяженность. В сравнении с другими образцами железоселенидов 122-Se

[2, 3, 4] линии в данном случае имеют ширину несколько мкм, достигают в длину 50 мкм, и выглядят неразделенными на отдельные островки.

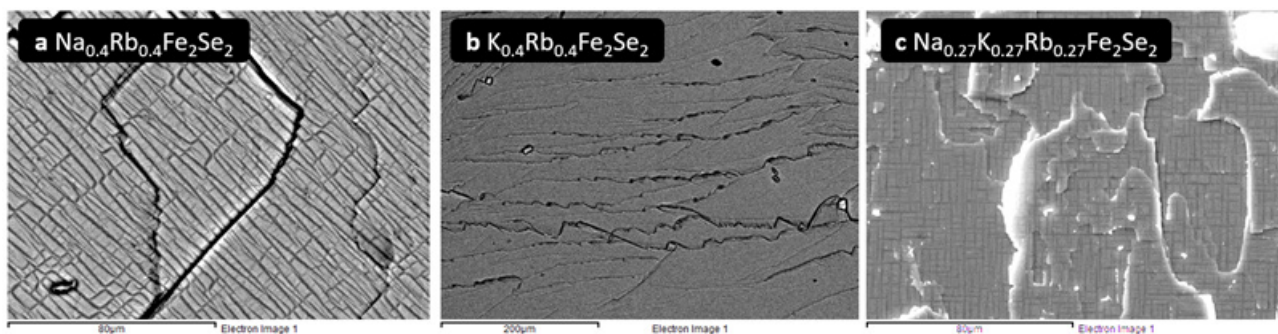


Рис. 2. СЭМ изображения фазового разделения для (a) $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, (c) $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ в сравнении с (b) $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$.

Для более детального рассмотрения фазового разделения полученные образцы $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ исследовали с помощью сканирующей и просвечивающей микроскопии высокого разрешения, изображения представлены на рис 3.

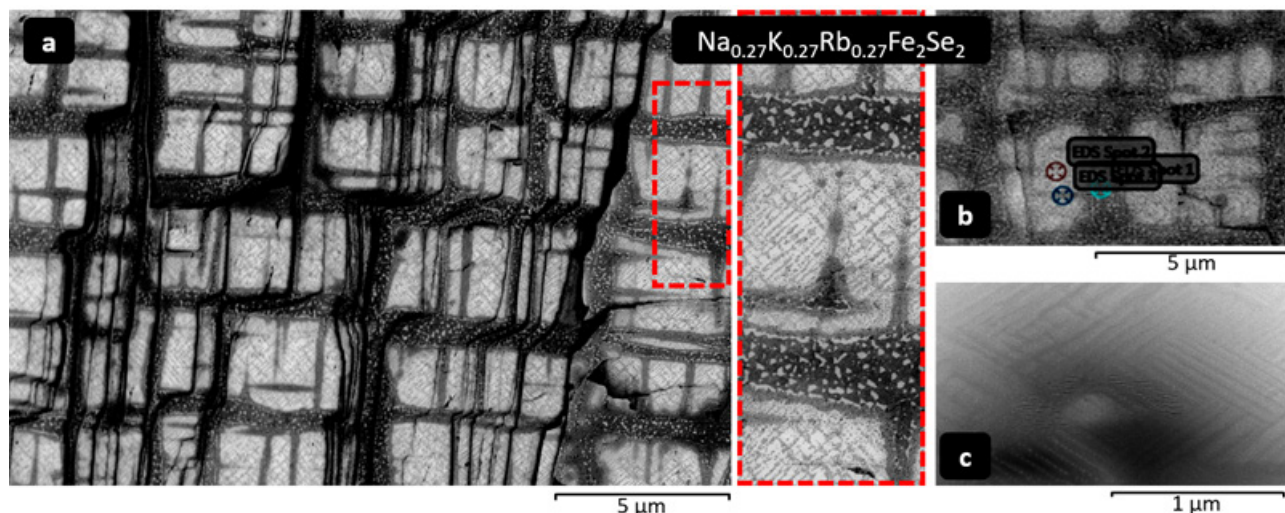


Рис. 3. Изображения поверхности кристаллов $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (a), (b) СЭМ (c) ПЭМ.

Полученные изображения микронного масштаба показали более сложное фазовое разделение. На поверхности хорошо различимы линии толстой сетки, сшитой из перпендикулярных полос толщиной около 0.5–1 мкм. Размеры прямоугольников, ограниченных этими полосами, составляют около 2–4 мкм. Внутри таких прямоугольников находятся полосы меньшей сетки, при этом полосы этих сеток повернуты друг относительно друга на 45° . Эту же тонкую структуру можно детально рассмотреть на изображениях ПЭМ, полученных вдоль плоскости ас. Именно эта тонкая сетка хорошо соответствует сверхпроводящей (СП) фазе, наблюдаемой и для железоселенидов с другим составом.

Вместе с тем, линии толстой сетки, что подтверждает распределение элементов, являются третьей фазой в системе, причем эта фаза значительно обогащена по натрию, а её состав по данным РСМА можно оценить, как $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.2}\text{Rb}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2.0}$.

На рис. 4а представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ на переменном токе для выращенных кристаллов трех номинальных составов: $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (кружки синего цвета), $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (треугольники оранжевого цвета), $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (квадраты голубого цвета). Кристаллы $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ практически не демонстрируют СП-переход. Образцы $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ показывают незначительную объемную долю СП-фазы с критической температурой $T_c \approx 27\text{--}30$ К, которая, однако, снижается до

$T_c \approx 20\text{--}23$ К после закалки, как показано квадратами голубого цвета на рис. 4б. Напротив, выращенный образец с номинальным составом $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ на основе трех щелочных металлов демонстрирует довольно широкий СП-переход с медленным уменьшением $\chi'(T)$ ниже $T_c \approx 30\text{--}31$ К, который становится более резким после закалки (см. рис. 4а, б), при этом критическая температура остается практически неизменной. Зависимость $\chi'(T)$ для образца $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, имеющего максимальную критическую температуру начала СП-перехода $T_{c\chi}^{\text{onset}} \approx 32.4$ К (показана стрелкой), представлена на рис. 4б кружками. Таким образом, закалка обеспечивает образование наиболее однородной 122-фазы и способствует оптимизации ее СП-свойств. Сравнение кривых $\chi'(T)$, нормированных на массу образца m для кристаллов $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ из одной закладки, закаленных в холодной воде (треугольники) и в жидком азоте (кружки), показано на рис. 4с. Следует отметить, что два исследованных метода закалки действуют аналогичным образом, обеспечивая незначительные различия в объемной доле СП-фазы и значении T_c .

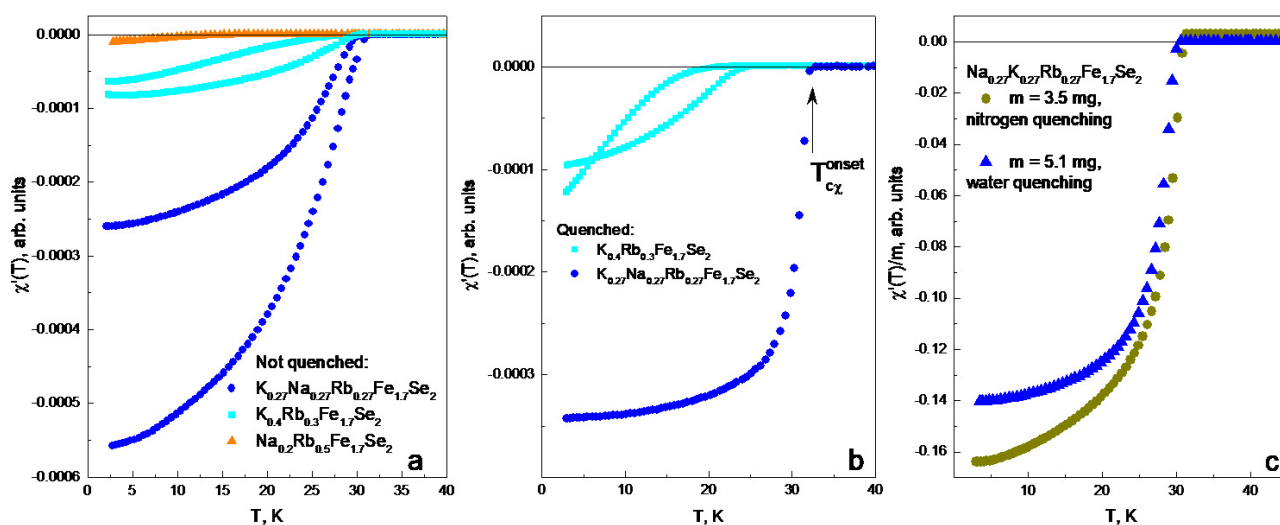


Рис. 4. Температурная зависимость АС магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (кружки синего цвета), $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (треугольники оранжевого цвета), $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (квадраты голубого цвета). На (а) показаны зависимости $\chi'(T)$ незакаленных кристаллов, на (б) — после закалки. Данные, показанные символами одного цвета, соответствуют различным кристаллам из одной закладки. (с) Температурные зависимости $\chi'(T)$, нормированные на массу образца m , для $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, закаленных в жидком азоте (кружки) и в холодной воде (треугольники).

На рис. 5 показана измеренная нормированная температурная зависимость сопротивления $R(T)/R(T_c)$ закаленных кристаллов $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ из одной закладки. При низких температурах наблюдается резкий СП-переход, при котором сопротивление падает до нуля ниже T_c , что свидетельствует о перколяции СП-фазы. Детали резистивного СП-перехода $R(T)$ приведены на нижней вставке к рис. 5 (кружки). Соответствующая производная $dR(T)/dT$ (сплошная линия) представляет собой одиночный (нерасщепленный) максимум при $T_c dR/dT \approx 32.9$ К, что указывает на довольно высокую однородность СП-свойств. Температуры начала резистивного СП-перехода составляет (стрелка на нижней вставке к рис. 5) Критические температуры начала и окончания СП-перехода, определенные как точка пересечения линейных аппроксимаций $R(T)$ в пределах СП-перехода, выше и ниже и него (черные линии на нижней вставке к рис. 5), соответственно, составляют $T_c^{\text{onset}} \approx 33.2$ К, $T_c^{\text{offset}} \approx 32.3$ К. Таким образом, ширина резистивного СП-перехода составляет $\Delta T_c = T_c^{\text{onset}} - T_c^{\text{offset}} \approx 0.9$ К $< 0.03 \cdot T_c$. Используя данные рис. 3, можно грубо оценить объемное содержание СП-фазы как 13%–17%, что оказывается близко к оценке 18%, произведенной на основе данных оптической проводимости кристалла $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ из той же закладки [Ю. А. Алещенко, А. В. Муратов (не опубликовано)].

В нормальном состоянии выше T_c сопротивление образца демонстрирует необычную

зависимость, которая, однако, характерна для селенидов семейства 122-Se. Непосредственно выше T_c сопротивление образца демонстрирует степенной рост, подобный металлическому, образует максимум при $T \approx 150\text{--}190$ К, а затем быстро уменьшается при более высоких температурах, подобно $R(T)$ полупроводника. Такие особенности $R(T)$ могут быть обусловлены естественным фазовым расслоением в кристаллах 122-селенидов, при этом высота и положение максимума $R(T)$ зависят главным образом от объемных долей сосуществующих фаз и могут меняться от образца к образцу. В достаточно широком температурном диапазоне $T = 2\text{--}300$ К зависимость $R(T)$ не показывает структурных или магнитных переходов в соответствии с фазовой диаграммой допирования [25].

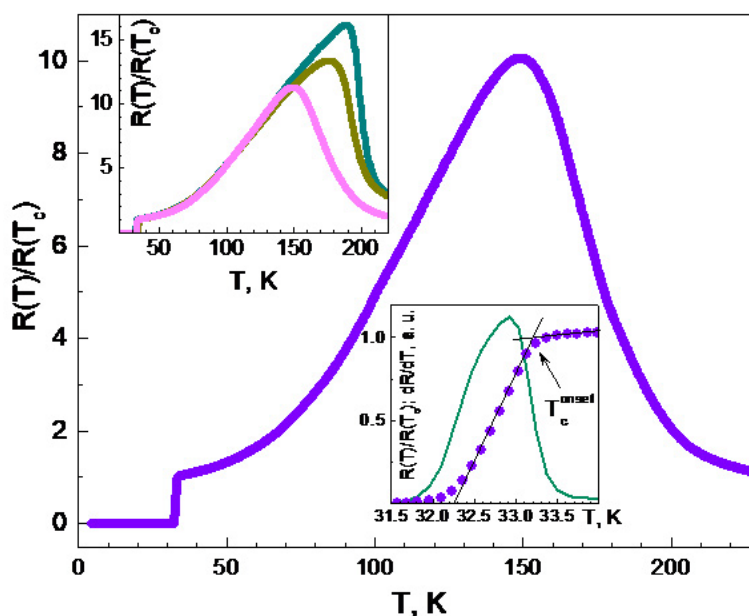


Рис. 5. Нормированная температурная зависимость сопротивления $R(T)/R(T_c)$ закаленного кристалла $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$. На нижней вставке — увеличенный фрагмент этой зависимости, содержащий СП-переход (кружки). Производная $dR(T)/dT$ приведена сплошной линией. Для сравнения, на верхней вставке показаны зависимости $R(T)/R(T_c)$ для других образцов из той же закладки.

5. Выводы

Используя метод кристаллизации из раствора в расплаве, удалось получить крупные (до 10 мм) кристаллы железоселенидов семейства 122-Se с номинальным составом $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ и $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$. Для данных образцов изучены зависимости магнитной восприимчивости и сопротивления от температуры, в результате чего установлено, что наилучшими сверхпроводящими свойствами обладает $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ с значениями $T_c dR/dT \approx 32.9$ К. Было показано, что для кристаллов $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ закалка способствует большей однородности сверхпроводящей фазы, при этом различия между способом закалки (в воде и жидком азоте) незначительны. В образцах, содержащих натрий, $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ и $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, обнаружена новая богатая натрием фаза, которая имеет сетчатую структуру. С помощью СЭМ и ПЭМ для образца $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ удалось уверенно отличить эту новую богатую натрием фазу от сверхпроводящей фазы, которая также имеет сетчатую структуру, но заметную только на значительно меньшем масштабе.

6. Приложение

Состав кристаллов $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ и $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ сразу после синтеза и еще до дополнительной закалки изучили методом РСМА, для каждого из образцов взяли 2 кристалла и исследовали по 7–9 точек на поверхности (результат указан в ат. %). Каждую выборку проанализировали на наличие грубых промахов (Q-критерий, $P = 95\%$), все

точки удовлетворяют данному критерию. Исходя из предположения, что выборки можно объединить определены среднее содержание элементов (ат. %, и нормированное на Se/2), результаты приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты PCMA.

Номинальный состав $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$					Номинальный состав $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$					Номинальный состав $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$					
Na	Rb	Fe	Se		K	Rb	Fe	Se		Na	K	Rb	Fe	Se	
Spectrum 1	6,11	10,99	38,03	44,87	Spectrum 1	9,88	7,64	37,74	44,75	Spectrum 1	5,46	6,34	5,9	36,54	45,76
Spectrum 2	2,89	11,95	39,75	45,42	Spectrum 2	9,9	7,84	36,77	45,49	Spectrum 2	6,09	7,15	5,33	37,73	43,7
Spectrum 3	4,96	10,82	39,3	44,92	Spectrum 3	9,69	7,89	36,89	45,53	Spectrum 3	5,73	6,33	5,48	36,94	45,52
Spectrum 4	4,58	11,83	37,19	46,4	Spectrum 4	9,87	7,52	37,87	44,74	Spectrum 4	5,11	6,46	5,88	37,38	45,18
Spectrum 5	5,24	10,8	38,86	45,09	Spectrum 5	9,75	7,4	38,25	44,59	Spectrum 5	9,32	5,84	5,1	35,79	43,95
Spectrum 6	8,8	9,87	36,15	45,17	Spectrum 6	9,75	7,42	38,33	44,5	Spectrum 6	7,34	6,22	5,64	36,35	44,44
Spectrum 7	5,33	10,93	37,78	45,96	Spectrum 7	9,54	7,78	36,96	45,73	Spectrum 7	6,98	6,4	5,28	36,84	44,49
Spectrum 8	5,48	10,45	37,43	46,65	Spectrum 8	10,05	7,45	38,21	44,29						
	Na	Rb	Fe	Se	Spectrum 9	9,74	7,66	37,31	45,29	Spectrum 1	5,26	7,49	5,74	37,44	44,08
Spectrum 1	3,91	10,86	39,63	45,6						Spectrum 2	3	7,79	6,03	38,89	44,29
Spectrum 2	11,77	8,93	35,33	43,97	Spectrum 1	9,92	7,56	38,21	44,31	Spectrum 3	5,3	7,27	5,71	37,68	44,03
Spectrum 3	6,87	11,4	37,8	43,93	Spectrum 2	9,87	7,54	38,04	44,56	Spectrum 4	5,31	6,61	5,97	36,37	45,73
Spectrum 4	2,51	12,75	39,46	45,27	Spectrum 3	9,86	7,64	38,19	44,32	Spectrum 5	4,63	7,52	5,81	37,44	44,61
Spectrum 5	5,56	11,14	37,12	46,17	Spectrum 4	9,54	8,01	37,66	44,79	Spectrum 6	4,85	7,59	5,65	37,78	44,13
Spectrum 6	5,11	10,65	39,12	45,12	Spectrum 5	9,91	7,9	37,15	45,03	Spectrum 7	3,67	7,4	5,67	38,85	44,42
Spectrum 7	4,89	11,05	39,02	45,04	Spectrum 6	9,55	8,04	37,03	45,39	Spectrum 8	3,78	7,44	5,59	37,87	45,31
					Spectrum 7	9,42	7,76	37,12	45,69	Spectrum 9	4,59	7,13	6,35	37,1	44,83
					Spectrum 8	9,9	7,9	37,5	44,7						
Среднее, ат.%															
	5,601	10,961	38,131	45,305		9,773	7,703	37,602	44,924		5,401	6,936	5,696	37,312	44,654
Среднее, нормированное на Se/2															
	0,2	0,48	1,68	2,00		0,435	0,34	1,67	2,00		0,24	0,31	0,26	1,67	2,00
Стандартное отклонение, нормированное на Se/2															
	0,2	0,04	0,06	0,04		0,008	0,01	0,03	0,03		0,07	0,03	0,02	0,04	0,03

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда №22-72-10082-П. Исследование частично проводилось с использованием научно-исследовательского оборудования Центра коллективного пользования Физического института им. Лебедева РАН.

Литература

- [1] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, X. Chen, Phys. Rev. B **82**, 180520 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.180520
- [2] D.P. Chen, C.T. Lin, Supercond. Sci. Technol. **27**, 103002 (2014). DOI: 10.1088/0953-2048/27/10/103002
- [3] X. Ding, D. Fang, Zh. Wang, H. Yang, J. Liu, Q. Deng, G. Ma, Ch. Meng, Yu. Hu, H.-H. Wen, Nature Comm. **4**, 1897 (2013). DOI: 10.1038/ncomms2913
- [4] Y. Liu, et al., Phys. Rev. B **86**, 144507 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.144507
- [5] S.C. Speller, et al., Supercond. Sci. Technol. **25**, 084023 (2012). DOI: 10.1088/0953-2048/25/8/084023
- [6] D.H. Ryan, W.N. Rowan-Weetaluktuk, J.M. Cadogan, R. Hu, W.E. Straszheim, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, Phys. Rev. B **83**, 104526 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.104526
- [7] W. Li, H. Ding, P. Deng, K. Chang, C. Song, K. He, L. Wang, X. Ma, J.-P. Hu, X. Chen, Q.-K. Xue, Nat. Phys. **8**, 126 (2012). DOI: 10.1038/nphys2155
- [8] A. Ricci, N. Poccia, G. Campi, B. Joseph, G. Arrighetti, L. Barba, M. Reynolds, M. Burghammer, H. Takeya et al., Phys. Rev. B **84**, 060511 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.060511
- [9] C.N. Wang, P. Marsik, R. Schuster, A. Dubroka, M. Rössle, Ch. Niedermayer, G.D. Varma, A.F. Wang, X.H. Chen et al., Phys. Rev. B **85**, 214503 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.214503
- [10] M. Rotter, M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, Phys. Rev. Lett. **101**, 107006 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.107006
- [11] A.S. Sefat, R. Jin, M.A. McGuire, B.C. Sales, D.J. Singh, D. Mandrus, Phys. Rev. Lett. **101**, 117004 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.117004
- [12] N. Ni, M.E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S.T. Hannahs, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, Phys. Rev.

- B **78**, 214515 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.214515
- [13] D.P. Shoemaker, D.Y. Chung, H. Claus, M.C. Francisco, S. Avci, A. Llobet, M.G. Kanatzidis, Phys. Rev. B **86**, 184511 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.184511
- [14] F. Ye, S. Chi, W. Bao, X.F. Wang, J.J. Ying, X.H. Chen, H.D. Wang, C.H. Dong, M. Fang, Phys. Rev. Lett. **107**, 137003 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.137003
- [15] V.Y. Pomjakushin, A. Krzton-Maziopa, E.V. Pomjakushina, K. Conder, D. Chernyshov, V. Svitlyk, A. Bosak, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 435701 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/43/435701
- [16] S.V. Carr, D. Louca, J. Siewenie, Q. Huang, A. Wang, X. Chen, P. Dai, Phys. Rev. B **89**, 134509 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.134509
- [17] Y. Liu, Q. Xing, W.E. Straszheim, J. Marshman, P. Pedersen, R. McLaughlin, T. A. Lograsso, Phys. Rev. B **93**, 064509 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.064509
- [18] V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther, H.-A. K. von Nidda, S. Widmann, A. Loidl, Phys. Rev. B **94**, 144520 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.144520
- [19] A. Krzton-Maziopa, Front. Chem. **9**, 640361 (2021). DOI: 10.3389/fchem.2021.640361
- [20] Y. Yanagisawa, M. Tanaka, A. Yamashita, Kouji Suzuki, Hiroshi Hara, M.E. Massalami, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 043703 (2017). DOI: 10.7566/JPSJ.86.043703
- [21] S. Weyeneth, M. Bendele, F. von Rohr, P. Dłuzewski, R. Puzniak, A. Krzton-Maziopa, S. Bosma, Z. Guguchia, R. Khasanov, Phys. Rev. B **96**, 134530 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134530
- [22] M. Roslova, et al., CrystEngComm. **16**, 6919 (2014). DOI: 10.1039/C3CE42664E
- [23] T.E. Kuzmicheva, S.A. Kuzmichev, A.D. Ilina, I.A. Nikitchenkov, Ye.O. Rakhmanov, A. I. Shilov, I. V. Morozov, JETP Lett. **121**, 662 (2025). DOI: 10.1134/S0021364025605792
- [24] A.D. Ilina, V.M. Mikhailov, I.A. Nikitchenkov, I.V. Morozov, A.I. Shilov, S.A. Kuzmichev, T.E. Kuzmicheva, Bull. Lebedev Inst. **50**, 545 (2023). DOI: 10.3103/S1068335623120060
- [25] M.M. Korshunov, Physics Uspekhi **57**, 813 (2014). DOI: 10.3367/ufne.0184.201408h.0882

Sodium influence on the composition, structure and properties of $(\text{Na,K,Rb})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ferroselenides

E. O. Rakhmanov^{1,2,*}, S. Yu. Gavrillkin², A. Yu. Levakhova², S. A. Kuzmichev^{2,3}, I. V. Morozov¹, A. I. Shilov², T. E. Kuzmicheva²

¹ Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

² Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

³ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

* e-mail: evgenii.rakhmanov@chemistry.msu.ru

Here we discuss the sodium influence on the iron-based superconductors belonging to the 122-Se family. The $\text{Na}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ samples were grown using self-flux technique. We show that sodium doping results in unusual phase separation, whereas $\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.27}\text{Rb}_{0.27}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ exhibits optimal superconducting properties with $T_c \approx 32$ K. The crystals were studied using scanning and transmission electron microscopy.

Keywords: Fe-HTSC; ferroselenides; phase separation; crystal growth.



Евгений Олегович Рахманов — аспирант кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, м. н. с. Центра ВТСП и квантовых материалов им. В. Л. Гинзбурга ФИАН

Evgeny Rakhmanov — graduate student of Inorganic Chemistry Division, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, junior researcher of Ginzburg Center for High-Temperature Superconductivity and Quantum Materials, Lebedev Physical Institute



Сергей Юрьевич Гаврилкин — вк. н.с. Центра Гинзбурга ФИАН.

Sergey Yu. Gavrilkin — researcher at Ginzburg Center LPI RAS.



Алёна Юрьевна Левахова — вк. м.н.с. Центра Гинзбурга ФИАН.

Alena Yu. Levakhova — junior researcher at Ginzburg Center LPI RAS.



Светослав Александрович Кузьмичев — к. ф.-м. н., вк. с. н. с. кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Dr. Svetoslav Kuzmichev — senior researcher, Low Temperature Physics and Superconductivity Department, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University



Игорь Викторович Морозов — д. х. н., профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ.

Dr. Sc. Igor Morozov — professor of Inorganic Chemistry Division, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University.



Андрей Игоревич Шилов — м. н. с. Центра ВТСП и квантовых материалов им. В.Л. Гинзбурга ФИАН.

Andrey Shilov — junior researcher of Ginzburg Center for High-Temperature Superconductivity and Quantum Materials, Lebedev Physical Institute.



Татьяна Евгеньевна Кузьмичева — к. ф.-м. н., вк. с. н. с. Центра ВТСП и квантовых материалов Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Dr. Tatiana Kuzmicheva, senior researcher, Ginzburg Center for High-Temperature Superconductivity and Quantum Materials, Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences