

文章编号:1005-4642(2022)02-0016-04

铁基超导单晶 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 的空气敏感性探究

李 意,弓文平,谈国太

(北京师范大学 物理学系,北京 100875)

摘 要: $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 单晶因含有碱金属 Na 元素,暴露在空气中时其表面会剧烈地产生气泡,这为该类单晶的生长和测量带来了难度. 为此探究了无水乙醇对降低 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 单晶空气敏感性的作用效果,因乙醇分子渗入单晶的 Na^+ 层,经无水乙醇浸泡的单晶样品,长时间(超 30 d)暴露于空气中,其表面形貌及磁化率等物性几乎稳定不变,这为类似单晶样品在空气中制备电极或测量提供了有益参考.

关键词: 铁基超导; $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 单晶; 磁化率; 空气敏感性

中图分类号: TM26; O511

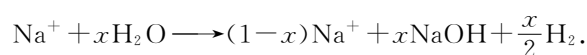
文献标识码: A

DOI: 10.19655/j.cnki.1005-4642.2022.02.003

2008 年 2 月, Y. Kamihara 等人首次报道了 $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ 具有临界温度 T_c 高达 26 K 的超导电性^[1], 该报道吸引了国际上多个研究小组的强烈关注和跟进^[2], 由此开启了高温超导研究的铁基时代. 在这类超导体中, 导致超导的载流子主要来源于 Fe 和 As 构成的 FeAs 层, 类似于铜氧化物中的 CuO 层, 这类以 Fe 为超导核心元素的材料被称为铁基超导体, 其最高的超导临界温度可达 58.6 K^[3], 超过传统超导体的“麦克米兰极限”(39 K^[4]), 是迄今发现的除铜氧化物高温超导体之外, 第二类非传统的高温超导体.

在 Y. Kamihara 等人发现 $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ 超导体后的 1 年内, 先后有 7 种典型结构的铁基超导体被发现^[2,5], 根据化合物中各元素的化学配比不同, 分别被称为 1111 [如 $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$, $\text{Sm}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$], 122 [如 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$], 111 (如 LiFeAs , NaFeAs), 11 (如 FeSe), 43822 (如 $\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{O}_8\text{Fe}_2\text{As}_2$), 42622 (如 $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$), 32522 (如 $\text{Sr}_3\text{Se}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{As}_2$). 其中, 122 体系由于在空气中具有较好的稳定性及较高的转变温度, 受到了广泛的研究. 相对而言, 111 体系因含有碱金属 Li 或 Na (本文主要讨

论 NaFeAs), 暴露在空气中时, Na^+ 会与空气中的 H_2O 发生如下反应^[6]



反应产生的 H_2 使样品表面产生大量气泡, 会导致样品在空气中容易分解, 从而对 111 体系的单晶生长以及测量带来了更大的挑战, 增加了 111 体系的研究难度. 类似的情形在 $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ 等其他材料中也存在, 当样品暴露在空气中或浸入水中时, 样品的 T_c 发生明显变化^[7]. 甚至原本无超导电性的 $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 样品经水和乙醇的混合液浸泡后, 被诱导出超导电性, 但有趣的是, 随着混合液中乙醇含量的增加, T_c 的变化很小^[8], 乙醇对样品似乎起到某种保护作用. 为此本文在生长 111 型铁基超导单晶 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 的基础上, 探究经无水乙醇处理后单晶样品对空气的敏感性.

1 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 单晶的生长

作为 111 体系母体之一的 NaFeAs , 其本身是坏金属, 具有不利于超导的反铁磁基态, 需要在如掺杂或 Na 缺位的情况下引入载流子, 从而压制母体的长程反铁磁序, 当掺杂到一定含量时, 超

“第 11 届全国高等学校物理实验教学研讨会”论文

收稿日期: 2021-07-09; 修改日期: 2021-10-08

基金项目: 基础学科拔尖学生培养计划 (No. 10100-311310028)

作者简介: 李 意 (1996—), 男, 湖南湘潭人, 北京师范大学物理学系 2020 级硕士研究生, 研究方向为铁基超导与中子散射. E-mail: 202021140042@mail.bnu.edu.cn

通讯作者: 谈国太 (1968—), 男, 江西瑞昌人, 北京师范大学物理学系副教授, 博士, 研究方向为铁基超导与中子散射. E-mail: tangt@bnu.edu.cn

导电性就会在反铁磁序消失的同时出现. 因此, 可通过在 Fe 位掺杂 Co 来生长 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 单晶超导体样品.

样品中所需的原料均购置于阿法埃莎(Alfa Aesar)公司,各原料的纯度为:Fe 粉 99.98%,As 粉 99.99%,Co 粉 99.998%,Na 块 99%. 考虑到纯金属 Na 是活泼的碱金属元素,纯 As 粉在空气中会产生砒霜,因此样品配料都需在有 Ar 气保护的手套箱内完成.

1) 采用自助熔剂法生长单晶,即在手套箱内先后称量 Fe 粉、As 粉和 Co 粉,并将其混合均匀(其中 FeAs 为助熔剂);

2) 将已去除表面氧化层的 Na 块切成小粒,然后用混合粉末包裹;

3) 将 4 种混合原料装入 Al_2O_3 坩埚,坩埚外再套上铌管,用手套箱内的氩弧焊机密封铌管,密封的铌管外套石英管并再次焊封;

4) 先将密封好的石英管在电阻炉中预烧到 $850\text{ }^\circ\text{C}$,使 Na 和 As 等原料通过固体反应生成中间化合物;

5) 待化合物冷却后再放入马弗炉中生长单晶,单晶生长的最高温度为 $955\text{ }^\circ\text{C}$,然后以 $3\text{ }^\circ\text{C/h}$ 缓慢降到 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时停止;

6) 待石英管自然冷却后,将石英管放进手套箱内并将其砸破,切开铌管,从坩埚中取出样品,再轻轻除去多余的助熔剂,从而得到一系列不同 Co 掺杂的且具有较高质量的 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 单晶样品^[9].

在手套箱内解理的原位 $\text{NaFe}_{0.984}\text{Co}_{0.016}\text{As}$ 单晶样品,如图 1 所示. 新鲜的解理面非常光亮,且很平整,边缘晶向清晰,样品尺寸近 cm 量级,表明生长的单晶质量良好. 2 个样品表面一亮一暗是由于在手套箱外的拍摄角度导致.

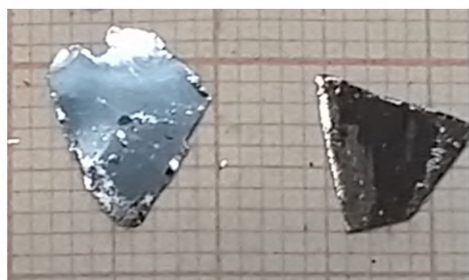


图 1 解理的原位 $\text{NaFe}_{0.984}\text{Co}_{0.016}\text{As}$ 单晶样品

2 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 的超导性

在实验室 Dynacool-14T 设备(美国 Quantum Design 公司生产的无液氦综合物性系统)上,通过电阻率测量来初步判断样品 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 单晶的超导电性. 测量前需在手套箱内用银胶制备电极,为防样品暴露在空气中,需要用特种低温胶覆盖电极及样品,如图 2 所示,图中的透明黄色物质是低温胶,使保护起来的样品在测量过程中都不接触空气.



图 2 覆盖低温胶的 $\text{NaFe}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{As}$ 单晶样品及电极

图 3 为 $x=0.12$ 时单晶样品 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 的电阻率随温度的变化曲线,当温度从室温降到 2 K 过程中,电阻率在低温段出现了明显的突变,且快速降为 0,这正是超导体零电阻特征的体现. 可以通过电阻率对温度的一阶导数求得突变处温度 T_c ,如图 3 的插图所示, T_c 为 9.3 K ,即温度低于 9.3 K 时,单晶样品将进入超导态. 此外,从图 3 还可以看出,曲线的突变处很陡,电阻率从突变处到降为 0 所对应的温区小于 2 K ,表明超导单晶的质量和均匀程度都非常高.

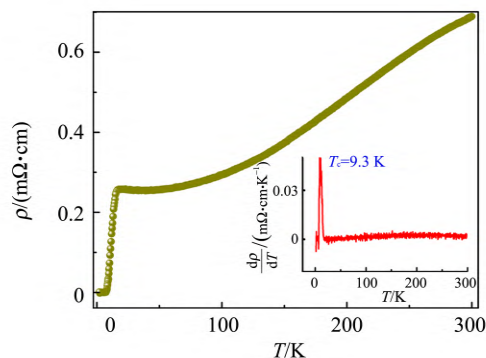


图 3 $\text{NaFe}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{As}$ 单晶样品的电阻率 (插图为电阻率的一阶导数)

3 NaFe_{1-x}Co_xAs 的稳定性

在空气中焊接电极无疑比在手套箱中方便,但是图 4(a)清晰地显示离开手套箱的氩气保护,NaFe_{1-x}Co_xAs 单晶表面会出现大量气泡,将导致电极虚接或样品分解断裂.除用低温胶隔绝保护外,是否有其他方法降低单晶样品的空气敏感度,使样品在空气中能长时间保持相对稳定?为此,尝试用无水乙醇浸泡单晶样品,结果如图 4(b)~(d)所示.图 4(b)是将新解理的单晶样品放入无水乙醇中浸泡 1 d,然后将其取出直接暴露在空气中 2 h,通过显微镜观察到样品表面不再出现气泡,除样品边缘有些模糊外,样品表面整体平整,没有产生明显变化.即使将单晶样品持续暴露在空气中 3 d[图 4(c)]和 4 d[图 4(d)],甚至超过 30 d,在显微镜下样品的表面形貌仍然保持稳定.

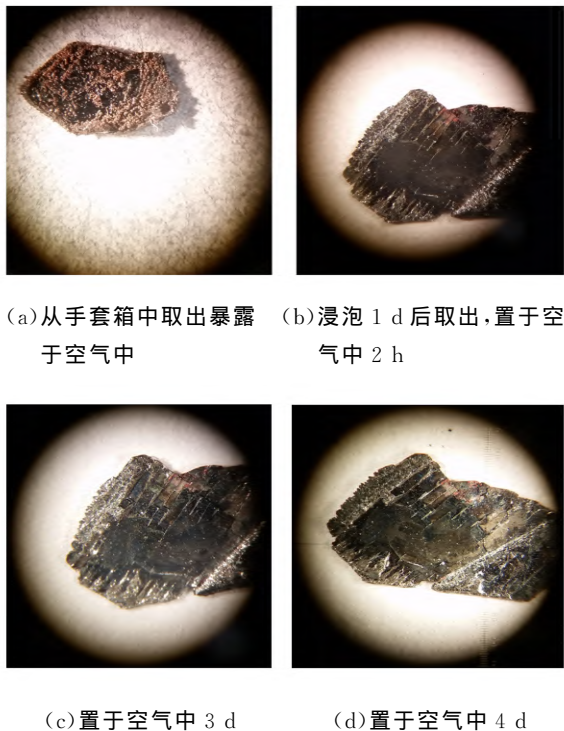


图 4 单晶样品在乙醇中浸泡 1 d 后,又在空气中暴露 2 h,3 d,4 d 后的显微镜像

利用实验室 Dynacool-14T 设备的 VSM 附件,对浸泡前后不同情况的单晶样品做进一步的磁化率测量,结果如图 5 所示.所有的测量都经零场降温(ZFC)至 2 K,然后加平行于样品表面,强度为 2 mT 的外磁场,再升温测量单晶样品的

磁化强度(M).4 种情况下所用的单晶样品都源自同一管的 NaFe_{0.88}Co_{0.12}As.图 5 中蓝色球标识的曲线为在手套箱内解理样品,用聚四氟胶带密封,以隔绝空气.由图 5 可知,随温度升高,单晶样品的磁化率由负值变化到 0,然后稳定不变.负的磁化率表明单晶样品具有抗磁性,这是超导材料的另一个明显特征,体现了超导体的 Meissner 效应.此外,通过插图所示的 T_c 确定方法,可获得原位解理单晶样品的 $T_c \approx 9.6$ K,略大于用微分电阻率-温度曲线的值,与采用电阻率确定的 T_c 相比,由磁化率-温度曲线获得的 T_c 更能体现超导体的块体性质.

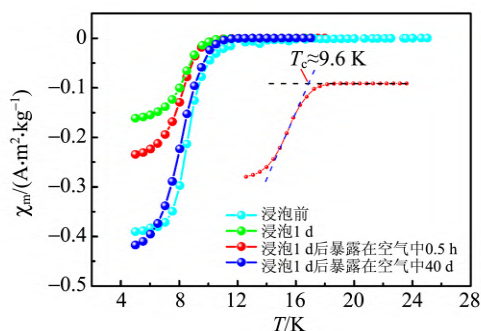


图 5 不同浸泡条件下单晶样品磁化率随温度变化曲线

就 T_c 而言,浸泡 1 d、浸泡 1 d 后取出置于空气中 0.5 h 及 40 d 等情况, T_c 值变化不大,表明乙醇浸泡对样品的超导态无明显影响,即乙醇浸泡没有改变 NaFe_{1-x}Co_xAs 的晶格结构.但浸泡前后,样品的磁化率值出现了明显变化:浸泡前的磁化率绝对值大于 $0.4 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$;经过 1 d 浸泡后,磁化率绝对值减小近一半;暴露于空气中 0.5 h,又开始增大;暴露 40 d 后,则几乎恢复到浸泡前的数值,其中缘由,还需做更多的探究.

NaFe_{1-x}Co_xAs 是层状的超导材料,直接置于空气中,易被 H_2O 分子渗入到 Na^+ 层而发生去 Na^+ 离子反应^[10-11].因无水乙醇是有机溶剂,一旦 Na^+ 层的周围被乙醇分子渗入, Na^+ 可以共存于稳定的乙醇中,无水乙醇起到了隔离 Na^+ 与空气中 H_2O 反应的作用.使得 NaFe_{1-x}Co_xAs 单晶经无水乙醇长时间浸泡后,几乎不再对空气敏感.

4 结束语

cm 量级的 NaFe_{1-x}Co_xAs 单晶被成功生长,

小于 2 K 的超导相变温区表明单晶的质量较好,均匀程度也较高. 电阻率和磁化率数据表明 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 具有超导电性. 经无水乙醇浸泡后,原来对空气敏感的单晶样品,能在暴露于空气中较长的时间内,其表面形貌及磁化率等物性几乎稳定. 这为进一步研究 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 物性带来方便,例如用单轴压力装置研究其列相行为时,可以在空气中进行电极焊接;当对 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 进行中子散射测量时^[12],用乙醇浸泡的样品代替原位解理的样品,可以解决邮寄过程中,样品暴露在空气中带来的分解等问题.

参考文献:

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with T_c 26 K [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(11): 3296-3297.
- [2] Hosono H, Yamamoto A, Hiramatsu H, et al. Recent advances in iron-based superconductors toward applications [J]. *Materials Today*, 2018, 21(3): 278-302.
- [3] Wang X C, Yu J, Ruan B B, et al. Revisiting the electron-doped SmFeAsO : Enhanced superconductivity up to 58.6 K by Th and F codoping [J]. *Chinese Physics Letters*, 2017, 34(7): 077401.
- [4] McMillan W L. Transition temperature of strongly-coupled superconductors [J]. *Physical Review*, 1968, 167(2): 331-344.
- [5] Gui X, Lv B, Xie W W. Chemistry in superconductors [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(5): 2966-2991.
- [6] Todorov I, Chung D Y, Claus H, et al. Topotactic redox chemistry of NaFeAs in water and air and superconducting behavior with stoichiometry change [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(13): 3916-3925.
- [7] Mizuguchi Y, Deguchi K, Tsuda S, et al. Moisture-induced superconductivity in $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ [J]. *Physics Review B*, 2010, 81(21): 214510.
- [8] Deguchi K, Mizuguchi Y, Kawasaki Y, et al. Alcoholic beverages induce superconductivity in $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ [J]. *Superconductor Science and Technology*, 2011, 24(5): 055008.
- [9] Tan G T, Song Y, Zhang C L, et al. Electron doping evolution of structural and antiferromagnetic phase transitions in $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ iron pnictides [J]. *Physics Review B*, 2016, 94(1): 014509.
- [10] Bhaskar G, Gvozdetzkyi V, Batuk M, et al. Topochemical deintercalation of Li from layered LiNiB : Toward 2D MBene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(11): 4213-4223.
- [11] Sakurai H, Osada M, Takayama-Muromachi E. Hydration of sodium cobalt oxide [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(25): 6073-6076.
- [12] Friemel G, Ohl M, Park J T, et al. Coaligining arrays of air-sensitive single crystals for inelastic neutron scattering experiments [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, 449(1): 012016.

Air sensitivity of iron-based single-crystal superconductor $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$

LI Yi, GONG Wen-ping, TAN Guo-tai

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ single-crystal contains Na, which makes the surface bubble violently when exposed to air. That makes it difficult to grow and measure the single-crystal. To tackle with this problem, the effect of anhydrous ethanol on reducing air sensitivity of $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ single-crystal was explored. Having been exposed to air for a long time (over 30 days), the surface morphology, magnetic susceptibility and other physical properties of the anhydride soaked samples were almost stable because ethanol molecules penetrated into the Na^+ layer of the single-crystal. The study would provide a significant reference for preparation of the electrodes or measurement relating to the similar samples.

Key words: iron-based superconductivity; $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ single-crystal; magnetic susceptibility; air sensitivity

[责任编辑:任德香]