

# Микроструктура и сверхпроводящие свойства монокристаллов $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ <sup>1)</sup>

А. Ю. Левахова<sup>а2)</sup>, Л. А. Моргун<sup>а</sup>, С. Ю. Гаврилкин<sup>а</sup>, В. А. Амеличев<sup>б</sup>, Е. О. Рахманов<sup>с,а</sup>, А. В. Садаков<sup>а</sup>,  
И. В. Жувагин<sup>а</sup>, И. В. Морозов<sup>с</sup>, И. Н. Крупатин<sup>д</sup>, М. А. Кирсанова<sup>д</sup>, В. А. Власенко<sup>а</sup>, П. Н. Дегтяренко<sup>б,е</sup>,  
С. А. Кузьмичев<sup>ф</sup>, Т. Е. Кузьмичева<sup>а2)</sup>

<sup>а</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>б</sup> ООО “С-Инновации”, 117246 Москва, Россия

<sup>с</sup> Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>д</sup> Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия

<sup>е</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

<sup>ф</sup> Физический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 апреля 2026 г.

После переработки 6 апреля 2026 г.

Принята к публикации 7 апреля 2026 г.

Проведено комплексное исследование микроструктуры, магнитотранспортных свойств и пиннинга вихрей Абрикосова монокристаллов передопированного состава  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  с  $T_c \approx 21$  К. Методом просвечивающей электронной микроскопии с атомарным разрешением надежно визуализированы планарные дефекты со структурой, подобной  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$ , и размерами в  $ab$ -плоскости около 200–500 нм, обуславливающие дефицит натрия. Показано, что именно эти дефекты выступают в качестве эффективных дополнительных центров пиннинга вихрей Абрикосова, что подтверждается степенной зависимостью плотности критического тока  $J_c(H) \propto H^{-\alpha}$ . Определена температурная зависимость верхнего критического поля  $\mu_0 H_{c2}^{ab,c}(T)$  и его анизотропия при  $T \rightarrow T_c$  между кристаллографическими  $ab$ - и  $c$ -направлениями.

DOI: 10.7868/S3034576626050085

**1. Введение.** Ферроарсенид натрия  $\text{NaFeAs}$  со структурой типа  $\text{RbFeCl}$  относится к семейству 111 железосодержащих сверхпроводников [1]. Данное соединение и продукты замещения на его основе обладают набором уникальных свойств, которые делают их особенно привлекательными для теоретиков и экспериментаторов (в качестве обзора см. [2]). Ниже температуры сверхпроводящего (СП) перехода  $T_c \approx 10$  К, родительское соединение  $\text{NaFeAs}$  демонстрирует естественное фазовое разделение: около 85% кристалла занято орторомбической фазой с дальним антиферромагнитным (АФМ) упорядочением, в то время как объемная доля тетрагональной СП-фазы составляет примерно 15%. Электронное допирование посредством частичного замещения атомов Fe атомами Co способствует увеличению объемного содержания СП-фазы в  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  и оптимизации

ее свойств, значительно повышая  $T_c$  до 22 К в области оптимального допирования при  $x \approx 0.02$  [2–4]. В частности, в исследованном нами слабо передопированном соединении  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  реализуется объемная сверхпроводимость с полным подавлением АФМ-фазы.

Наряду с веществом-родоначальником стехиометрического состава  $\text{NaFeAs}$  и электронно-допированными сверхпроводниками на его основе, изученными достаточно подробно, в литературе имеются сведения о существовании Na-дефицитной фазы  $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ . Так, в ряде работ было показано, что поликристаллические образцы  $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$  [1, 3], полученные методом твердофазного высокотемпературного синтеза, сохраняли однофазность с увеличением дефицита натрия вплоть до состава  $\text{Na}_{0.9}\text{FeAs}$  и демонстрировали свойства, отличные от стехиометрического  $\text{NaFeAs}$ . В работе [5] образцы  $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$  были получены путем окислительной деинтеркаляции стехиометрического  $\text{NaFeAs}$  путем выдержки в деионизированной воде, что

<sup>1)</sup>См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала [www.jetpletters.ru](http://www.jetpletters.ru)

<sup>2)</sup>e-mail: [levakhovaayu@lebedev.ru](mailto:levakhovaayu@lebedev.ru); [kuzmichevate@lebedev.ru](mailto:kuzmichevate@lebedev.ru)

подтвердило предложенную в [1, 3] возможность деинтеркаляции до  $\approx 10\%$  натрия с сохранением структуры  $\text{NaFeAs}$ . Тодоров и др. [5] также предложили модель, связывающую дефицит натрия в образцах  $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$  с образованием планарных дефектов со структурой типа 122 в  $ab$ -плоскости. Поперечный размер таких дефектов вдоль оси  $c$  составлял 1 слой, однако, если деинтеркационное окисление проводилось в более жестких условиях (например, в присутствии атмосферного кислорода), то образовывался продукт срастания  $\text{NaFeAs}$  и фазы  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$  (Na-122). Наличие планарных дефектов  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$  было также подтверждено с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  в работе [6]. На сегодняшний день существование фазы  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$  (или фазы  $\text{Na}_{1-y}\text{Fe}_{2-x}\text{As}_2$  согласно [7, 8]) со структурой  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ) не вызывает сомнений: она была синтезирована путем окислительной деинтеркаляции  $\text{NaFeAs}$  с использованием различных условий в ряде исследований [7–9]. Отметим, что эта фаза не может быть получена путем высокотемпературного синтеза, поскольку она разлагается выше  $130^\circ\text{C}$  [7].

В работах [8, 9] сообщалось о методе синтеза сверхпроводника Na-122 путем топохимической деинтеркаляции  $\text{NaFeAs}$  при комнатной температуре, что позволило достичь повышенной критической температуры  $T_c \approx 25\text{ K}$  для полученной фазы  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$ . Однако важно отметить, что образцы  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$ , полученные методами “мягкой” химии, часто демонстрируют низкую степень кристалличности, что заметно осложняет их количественную характеристику, в том числе получение высококачественных изображений с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

На сегодняшний день исследования СП-пниктидов на основе щелочных металлов с помощью ПЭМ высокого разрешения крайне малочисленны из-за высокой степени гигроскопичности образцов. В частности, для  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  попытка подобных исследований была предпринята в единственной работе [10], однако разрешение используемой установки оказалось недостаточным для получения четкой атомарной структуры.

В данной работе представлено комплексное исследование микроструктуры, магнитотранспорта и намагниченности монокристаллов слабо передопированного состава  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$ . Определены температурные зависимости верхнего критического поля  $\mu_0 H_{c2}(T)$  и полевые зависимости критической плотности тока  $J_c(H)$  при двух направлениях внешнего магнитного поля, оценены их значения при

$T \rightarrow 0$  и степень анизотропии. С помощью ПЭМ высокого разрешения впервые надежно визуализированы однослойные планарные дефекты со структурой типа  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$ , обсуждается их влияние на механизмы пиннинга вихрей.

**2. Детали эксперимента.** Крупные пластинчатые монокристаллы с металлическим блеском номинального состава  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  размерами до  $10 \times 10 \times 0.05\text{ мм}^3$  (вставка на рис. 1) были выращены методом кристаллизации из расплава с избытком мышьяка, подробно описанным в [11]. Для предотвращения деградации все этапы подготовки реакционной смеси, а также хранение полученных монокристаллов и монтаж образцов проводились в сухом перчаточном боксе, заполненном аргоном, с содержанием влаги и кислорода не более 0.1 ppm. Критическая температура  $T_c$  образцов составляла около 21 K и была определена с помощью измерений температурной зависимости сопротивления и магнитной восприимчивости [11].

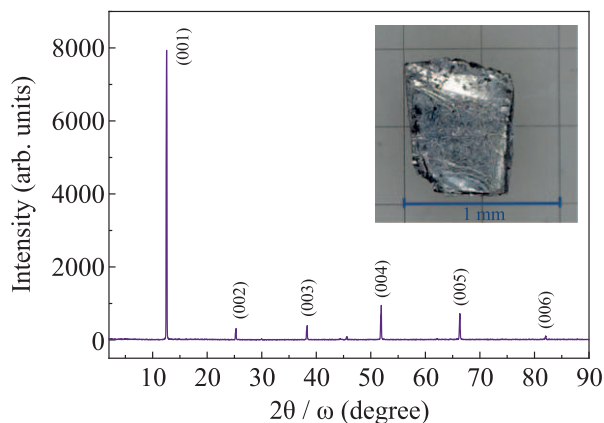


Рис. 1. (Цветной онлайн) Дифрактограмма монокристалла  $\text{NaFe}_{0.095}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  (001)

Рентгенодифракционное исследование проводилось с использованием дифрактометра Rigaku Smartlab 600 (сканирование  $2\theta/\omega$  в плоскости образца) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $2^\circ$  до  $100^\circ$  на длине волны  $\text{Cu K}\alpha$  с Ge-монокроматором (220)  $\times$  2. На рисунке 1 показана дифрактограмма монокристалла в направлении 001, дифракционная картина демонстрирует резкие рефлексы (001), соответствующие фазе  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$ , при этом каких-либо дополнительных фаз обнаружено не было. Параметр элементарной ячейки  $c$ , определенный на основе полученной дифрактограммы, составляет  $7.0433(14)\text{ \AA}$ .

Для магнитотранспортных исследований и измерений петель магнитного гистерезиса образцы были

подготовлены в виде тонких прямоугольных пластин со средними размерами  $1.5 \times 2.5 \times 0.5 \text{ мм}^3$ . Магнитотранспортные измерения  $\rho_{ab}(T, H)$  проводились с использованием криогенной измерительной системы CFMS-16 в постоянном внешнем магнитном поле до 16 Тл в двух ориентациях поля,  $H \parallel ab$  и  $H \parallel c$ . Удельное сопротивление измерялось стандартным четырехточечным методом с использованием lock-in усилителя на переменном токе (AC) при токе 100 мкА. Все омические контакты были выполнены из серебряной пасты и имели сопротивление менее 10 Ом. Для защиты образца от паров воды и кислорода воздуха его поверхность была покрыта тонким слоем вакуумной смазки (Apiezon L, Clifton, NJ, USA). Измерения намагниченности  $M(H)$  проводились с использованием Quantum Design PPMS-9 с помощью вибрационного магнитометра. Типичная скорость изменения поля составляла 100 Э/с.

Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии проводились на сканирующем двухлучевом электронно-ионном микроскопе Helios G4/UXe PFIB/SEM (Thermo Fisher Scientific, Массачусетс, США), оборудованном микроманипулятором Easy Lift (Oxford Instruments, Абингдон, Оксфордшир, Великобритания). Для исследований в режиме ПЭМ высокого разрешения образец подготавливался методом фокусированного ионного пучка. Образец исследовался с помощью сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (STEM) Titan Themis Z (Thermo Fisher Scientific, Массачусетс, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ и размером зонда  $0.3 \text{ \AA}$ . Микроскоп был оснащен корректором сферической аберрации образца (Cs-корректор), высокоугловым кольцевым детектором темного поля (HAADF), системой рентгеновского микроанализа (Ametek (EDAX), Пенсильвания, США) и системой спектроскопии потерь энергии характеристических электронов (Gatan (Ametek), Плезантон, Калифорния, США). Постобработка изображений проводилась с использованием программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan (Ametek), CA, USA) и Tecnai.

Для исследований ПЭМ высокого разрешения с помощью электронно-ионного микроскопа была предварительно вырезана ламель. Выбранный участок образца покрывали слоем платины, а затем с помощью ионного пучка  $\text{Xe}^+$  вырезали прямоугольную пластину параллельно кристаллографическому  $c$ -направлению. С помощью микроманипулятора ламель размером  $6 \times 6 \text{ мкм}$  переносили на специальную электронно-микроскопическую медную сетку и дополнительно истончали до толщины  $\approx 50 \text{ нм}$ . Опре-

деленный методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции фактический химический состав  $\text{Na}_{0.91}\text{Fe}_{1.06}\text{Co}_{0.042}\text{As}_{0.99}$  в выбранном для вырезания ламели участке примерно соответствовал номинальному.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение.

*3.1. Верхнее критическое поле.* На рисунке 2 представлены результаты магнитотранспортных измерений для монокристалла  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  в постоянном внешнем магнитном поле, ориентированном вдоль кристаллографических  $ab$ - и  $c$ -направлений. В магнитном поле наблюдается значительное уширение СП-перехода при ориентации  $H \parallel c$ : ширина СП-перехода  $\Delta T_c = T(0.9\rho_n) - T(0.1\rho_n) \approx 0.6 \text{ К}$  при  $H = 0$  увеличивается до  $\Delta T_c \approx 4.95 \text{ К}$  в поле 16 Тл (где  $\rho_n$  – удельное сопротивление в нормальном состоянии при  $T \geq T_c$ ). При ориентации поля  $H \parallel ab$  уширение значительно меньше и составляет  $\Delta T_c \approx 1.8 \text{ К}$  в поле 16 Тл.

Для получения температурной зависимости  $H_{c2}(T)$  был использован критерий определения  $T_c$  как температуры, при которой достигается максимум  $dR(T)/dT$  (линия синего цвета на вставке к рис. 2b). Полученные кривые  $H_{c2}(T)$  при  $T \rightarrow T_c$  представлены на рис. 3. В дополнительных материалах на рис. S1 также представлены кривые  $H_{c2}(T)$ , определяемые из критериев (i)  $T_c = T_c^{\text{onset}}$ , полученной как точка пересечения линейных аппроксимаций  $\rho(T)$  в пределах СП-перехода и в нормальном состоянии (прямые черного цвета на вставке к рис. 2b); (ii) в качестве  $T_c$  принимается температура, соответствующая 50% падению сопротивления в пределах СП-перехода (далее – критерий 50%).

Принимая во внимание относительно высокое остаточное сопротивление (т.е. небольшую величину отношения  $R(200 \text{ К})/R(T_c) \approx 2.5$  [11]), а также малые длины свободного пробега  $l^{\text{el}}$ , характерные для пниктидов железа вследствие низких фермиевских скоростей [12] и большой амплитуды упругого рассеяния [13], можно предположить, что исследуемые монокристаллы  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  близки к “грязному” пределу с длиной когерентности  $\xi(0)$ , по порядку величины, сравнимой с  $l^{\text{el}}$ .

Для оценки величины  $H_{c2}(T)$  использовалась однозонная модель Вертхамера–Хельфанда–Хохенберга (ВХХ) [14] и двухзонная модель Гуревича [15]. Аппроксимации данных  $H_{c2}(T)$  в двух ориентациях магнитного поля, полученные в рамках модели ВХХ (сплошные линии) и Гуревича (штриховые линии), также приведены на рис. 3. Согласно

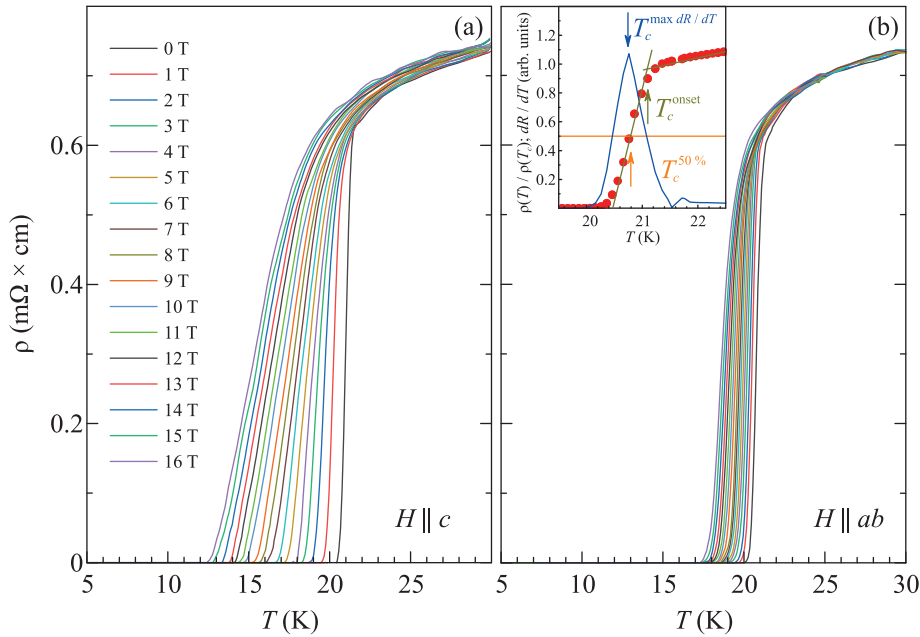


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho_{ab}$  в плоскости образца  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$ , измеренная в двух направлениях магнитного поля  $H \parallel ab$  (a) и  $H \parallel c$  (b). В обоих случаях направление поля перпендикулярно направлению тока. На вставке к рис. 2 показаны три критерия определения  $T_c$  с использованием экспериментальной зависимости  $\rho(T)$  (кружки): критерий 50% (оранжевая стрелка), максимум  $dR/dT$  (синяя стрелка), температура начала СП-перехода  $T_c^{\text{onset}}$  (темно-желтая стрелка)

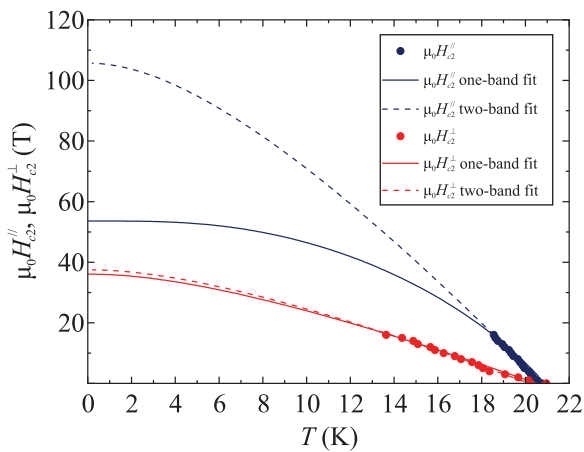


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости верхнего критического поля  $\mu_0 H_{c2}^{ab}(T)$  (данные синего цвета) и  $\mu_0 H_{c2}^c(T)$  (данные красного цвета), полученные в рамках однозонной модели ВХХ (сплошные линии) и двухзонной модели Гуревича (штриховые линии) с использованием критерия  $\max[dR/dT]$

однозонной ВХХ-модели, диапазон значений верхнего критического поля при нулевой температуре в зависимости от выбранного критерия составляет  $\mu_0 H_{c2}^c(0) \approx 34\text{--}47$  Тл,  $\mu_0 H_{c2}^{ab}(0) \approx 54\text{--}60$  Тл. Оценки величины  $\mu_0 H_{c2}(0)$  на основе других критериев определения  $T_c$  приведены в дополнительных материалах на рис. S2.

Аппроксимация двухзонной моделью [15] для сверхпроводника в грязном пределе обычно предполагает использование 6 свободных параметров: четверку “полных” констант связи, включающих две внутризонные  $\lambda_{11}^0$  и  $\lambda_{22}^0$  и две межзонные константы  $\lambda_{12}^0$  и  $\lambda_{21}^0$ , и коэффициенты диффузии двух эффективных зон  $D_1$  и  $D_2$ . Для уменьшения числа свободных параметров обычно используют приближение  $\lambda_{11}^0 = \lambda_{22}^0 = 1$ ,  $\lambda_{11}^0 \lambda_{22}^0 - \lambda_{12}^0 \lambda_{21}^0 = 0.5$ , например, в работе [16]. В результате аппроксимации экспериментальных данных в рамках двухзонной модели была получена оценка  $\mu_0 H_{c2}^c(0) \approx 37\text{--}58$  Тл, при этом отношение коэффициентов диффузии  $D_1/D_2 \approx 8$  примерно одинаково для критериев  $\max[dR/dT]$  и 50%, однако увеличивается до  $D_1/D_2 \approx 15$  при аппроксимации зависимости  $\mu_0 H_{c2}(T)$ , полученной с использованием критерия  $T_c^{\text{onset}}$ , что может быть связано с возникающими в системе флуктуациями. Вместе с тем, при ориентации магнитного поля  $H \parallel c$  экспериментальные данные  $\mu_0 H_{c2}(T)$  могут быть описаны в рамках модели Гуревича при  $D_1 = D_2$ , и, следовательно, совпадают с моделью ВХХ. Оценка величины верхнего критического поля при  $H \parallel ab$  и  $T = 0$  составляет  $\mu_0 H_{c2}^{ab}(0) \approx 105\text{--}135$  Тл. Обе модели достаточно хорошо описывают экспериментальные данные вблизи  $T_c$ . Однако двухзонная модель дает значительно более высокие значения верхнего критическо-

**Таблица 1.** Параметры, оцененные по данным магнитотранспортных измерений  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$ : наклоны экспериментальных зависимостей  $H_{c2}(T)$  при  $T \rightarrow T_c$  при ориентациях поля  $H \parallel ab$  и  $H \parallel c$ , анизотропия верхнего критического поля  $\gamma_H(T \rightarrow T_c)$ , значения  $H_{c2}(0)$  при  $T = 0$  (индексы I и II соответствуют оценке в рамках однозонной и двухзонной модели соответственно) и длины когерентности  $\xi_{ab}$  и  $\xi_c$  при  $T \rightarrow 0$

Criterion	$\frac{dH_{c2}^{ab}}{dT} _{T_c}$ , Т/К	$\frac{dH_{c2}^c}{dT} _{T_c}$ , Т/К	$\gamma_H(T_c)$	$\mu_0 H_{c2}^{abI}(0)$ , Т	$\mu_0 H_{c2}^{cI}(0)$ , Т	$\mu_0 H_{c2}^{abII}(0)$ , Т	$\mu_0 H_{c2}^{cII}(0)$ , Т	$\xi_{ab}(0)$ , nm	$\xi_c(0)$ , nm
50 %	-9.51	-3.34	2.85	54	47	106	58	2.4	2.3
$\max[dR/dT]$	-8.12	-2.54	3.2	55	34	105	37	3.0	1.9
$T_c^{\text{onset}}$	-8.39	-3.06	2.74	60	44	135	51	2.5	2.0

го поля в случае  $H_{c2}^{ab}$ . Кроме того, в среднем значения  $\mu_0 H_{c2}(0)$ , оцененные для  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  с использованием модели ВХХ, близки к значениям, полученным нами ранее для монокристаллов слабо недодопированного состава  $\text{NaFe}_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{As}$  с близкой  $T_c$  [17], а величины  $\mu_0 H_{c2}(0)$ , полученные в рамках подхода Гуревича, оказались выше, чем в [17]. Величины  $H_{c2}(T)$  и  $dH/dT$  монокристалла  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$ , полученные из магнитотранспортных измерений, обобщены в табл. 1. Из оценки величины верхнего критического поля можно рассчитать значения длин когерентности согласно соотношениям  $\xi_{ab}^2 = \frac{\Phi_0}{2\pi H_{c2}^c}$ ,  $\xi_c = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{ab} H_{c2}^{ab}}$ . Таким образом, используя различные критерии определения  $T_c$ , были получены оценки  $\xi_{ab}(0) \approx 2.4\text{--}3.0$  нм и  $\xi_c(0) \approx 1.9\text{--}2.3$  нм, а величина анизотропии верхнего критического поля при  $T \rightarrow T_c$  составляет  $\gamma_H \equiv H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c \approx 2.7\text{--}3.2$  (табл. 1).

**3.2. Петли магнитной необратимости.** На рисунке 4 представлены петли магнитной необратимости  $M(B)$  монокристалла  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$ , измеренные в поле, приложенном параллельно оси  $c$  ( $B \parallel c$ ) в диапазоне температур  $T = 2\text{--}16$  К. Симметричный характер петель  $M(B)$  относительно оси поля указывает на преобладание объемного пиннинга вихрей Абрикосова в образце, а также незначительный вклад от поверхностного барьера Бина-Ливингстона и отсутствие магнитных примесей в образце. Следовательно, отсутствует дальний магнитный порядок, и магнитные моменты атомов Со и Fe скомпенсированы. Аналогичный характер петель магнитной необратимости наблюдался в передопированных образцах  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  [18]. Кроме того, во всем температурном диапазоне наблюдается второй пик намагниченности (SMP) (см. рис. 4). Положение SMP смещается в сторону более высоких магнитных полей при понижении температуры, в итоге превышая максимальное приложенное поле в 9 Тл при самых низких температурах.

Известно, что возникновение SMP является типичным для железосодержащих сверхпроводников,

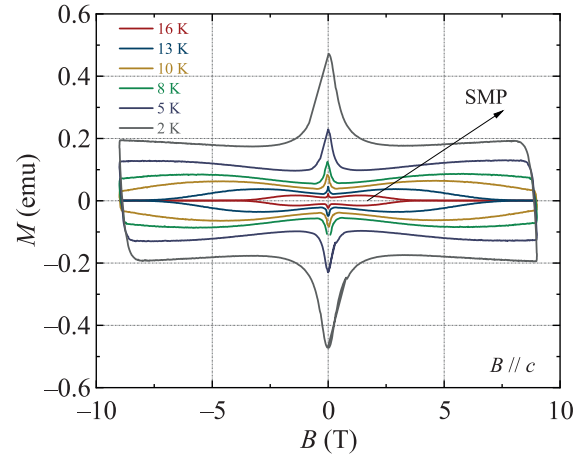


Рис. 4. (Цветной онлайн) Петли намагниченности для монокристалла  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$ , измеренные при температурах  $T = 2\text{--}16$  К в ориентации приложенного магнитного поля  $B \parallel c$

хотя его происхождение в разных сверхпроводниках остается предметом дискуссий. Наиболее вероятные сценарии возникновения SMP связаны со следующими процессами: (i) переход от упругих к пластическим деформациям вихревой решетки [19] и (ii) наличие иных СП-включений в объеме сверхпроводника. В первом случае увеличение критического тока в промежуточной области магнитных полей объясняется размягчением жесткости вихревой решетки, что позволяет вихрям взаимодействовать с ранее незадействованными дефектами. Во втором сценарии увеличение критического тока обусловлено вкладом вторичной СП-фазы [20], которая модифицирует общую картину закрепления магнитного потока.

Величина плотности критического тока  $J_c$  была рассчитана с использованием модели Бина, где  $J_c = \frac{20\Delta M}{a(1-a/3b)}$  [21],  $\Delta M$  – ширина петли гистерезиса по вертикали,  $a$  и  $b$  ( $b > a$ ) – размеры образца в плоскости, перпендикулярной приложенному внешнему магнитному полю. Полученные расчетные кривые  $J_c(B)$  представлены на рис. 5. Видно, что при температуре 2 К и нулевом поле ( $B = 0$  Тл) значение

плотности критического тока составляет  $J_c(2\text{ K}) \approx 2.76 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ .

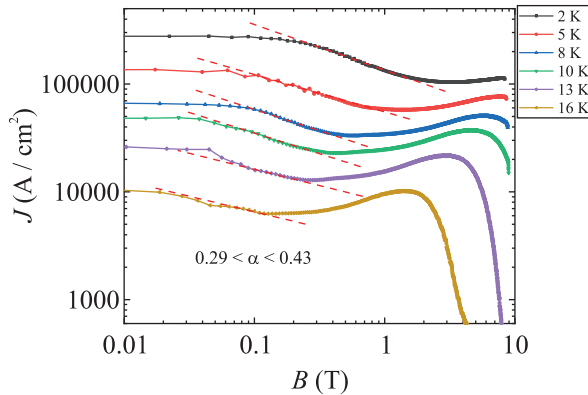


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость плотности критического тока от приложенного магнитного поля  $J_c(B)$  при различных температурах при  $B \parallel c$ . Штриховой линией обозначен степенной закон  $J_c \propto H^{-\alpha}$

Как показано на рис. 5, зависимость  $J_c(B)$  для ориентации приложенного поля  $B \parallel c$  демонстрирует несколько характерных режимов. В слабых полях, где  $J_c(B) \approx \text{const}$ , наблюдается так называемый режим пиннинга отдельных вихрей (SV). В этом диапазоне полей расстояние между вихрями велико, поэтому взаимодействием между ними можно пренебречь, а сила пиннинга определяется исключительно взаимодействием отдельных вихревых линий с центрами пиннинга и не зависит от величины приложенного магнитного поля. При дальнейшем увеличении магнитного поля, в промежуточной области полей, наблюдается сильный коллективный пиннинг вихрей Абрикосова. Данная область характеризуется степенной зависимостью вида  $J_c(B) \propto B^{-\alpha}$ . Здесь показатель степени  $\alpha$  варьируется от 0.29 до 0.43, что согласуется с теоретическими предсказаниями для сильного пиннинга [22]. Третья область связана с увеличением критического тока, т.е. развитием второго пика намагничивания (SMP), который может быть обусловлен либо увеличением модуля упругости вихревой решетки, либо вкладом в пиннинг сопутствующих СП-фаз. Для исследования пиннинга вихрей Абрикосова мы использовали модель Дью–Хьюза [23], позволяющую определить тип и размерность преобладающих центров пиннинга. Для этого полученные экспериментальные данные  $J_c(B)$  были перестроены в нормированных координатах  $f_p(h)$ , где  $f_p = F_p/F_{p\text{max}}$ ,  $F_p = J_c \times B$  – нормированная сила пиннинга, а  $h = B/B_{\text{irr}}$  – магнитное поле, нормированное на поле необратимости (рис. 6). Поле необратимости определялось по методу Кра-

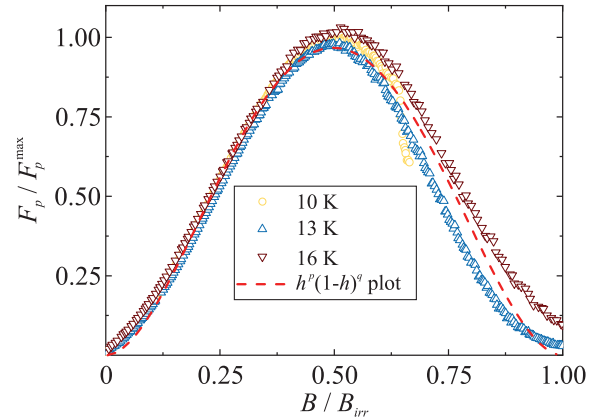


Рис. 6. (Цветной онлайн) Нормированная сила пиннинга ( $F_p/F_{p\text{max}}$ ) как функция нормированного поля ( $B/B_{\text{irr}}$ ) при различных температурах в ориентации приложенного магнитного поля  $B \parallel c$

мера, как представлено в дополнительных материалах на рис. S3. Как видно из рис. 6, зависимости  $f_p(h)$  для разных температур ложатся на единую универсальную кривую, что свидетельствует о выполнении закона подобия (скейлинг). Полученный “купол” аппроксимировался в рамках модели Дью–Хьюза соотношением вида:  $f_p = h^p(1-h)^q$ . Показатели степени  $p$  и  $q$ , а также положение максимума  $h_{\text{max}}$  определяют природу и размерность центров пиннинга в кристалле. Экспериментальные данные для ориентации  $\mu_0 H \parallel ab$  хорошо описываются параметрами  $p = 1.94$ ,  $q = 1.96$  и положением максимума при  $h_{\text{max}} = 0.5$ . Полученные значения показателей  $p$  и  $q$  не согласуются с показателями степени, предложенными в теории Дью–Хьюза. Этот факт указывает на вклад нескольких различных механизмов пиннинга в данном соединении. В работе [24] наблюдались схожие параметры  $h$ ,  $p$  и  $q$  в железосодержащем сверхпроводнике системы  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ . В этой работе сделан вывод, что пиннинг в данной системе связан с особенностями наноструктуры, которая возникает вследствие неоднородного распределения ионов легирующего материала, что приводит к локально изменяющемуся параметру порядка. В нашем случае ионы кобальта также могут играть схожую роль. Для проверки данного предположения была исследована нормированная зависимость плотности критического тока. Известно, что для сверхпроводников второго рода характер зависимости  $J_c$  от магнитного поля или температуры связан с природой пиннинга в системе. Модель, предложенная в работе [25], описывает два доминирующих механизма пиннинга: на дефектах типа  $\delta l$  и  $\delta T_c$ . Дефекты, вызывающие  $\delta l$ -пиннинг, должны иметь малый

точечный размер, тогда как в случае  $\delta T_c$ -пиннинга преобладают протяженные дефекты, имеющие размер, превышающий длину когерентности. Зависимости нормированной плотности тока согласно модели следующие: (i)  $J_c(t)/J_c(0) = (1 - t^2)^{7/6}(1 + t)^{5/6}$  для  $\delta T_c$ -пиннинга, (ii)  $J_c(t)/J_c(0) = (1 - t^2)^{5/2}(1 + t^2)^{-1/2}$  для  $\delta l$ -пиннинга, где  $t = T/T_c$ . Значение критического тока при нулевой температуре ( $J_c(0)$ ) было определено из аппроксимации зависимости  $J_c(T)$  соотношением  $J_c(T) \approx J(0) \times (1 - T/T_c)^n$ .

На рисунке 7 представлены графики нормированной плотности тока от нормированной температу-

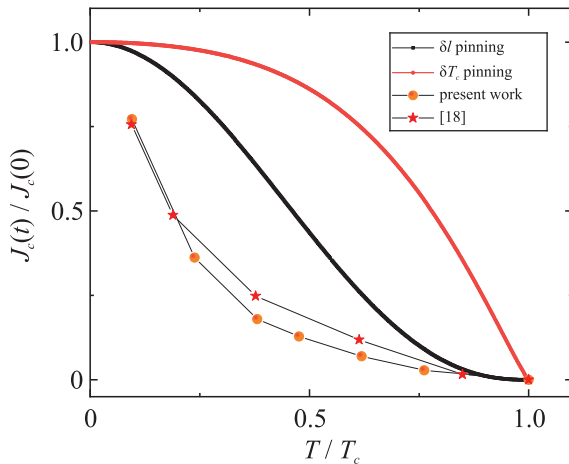


Рис. 7. (Цветной онлайн) Нормированная температурная зависимость  $J_c(t)/J_c(0)$  для монокристалла  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$ . Для сравнения приведены аналогичные данные для кристалла  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.945}\text{Co}_{0.065}\text{As}$  из работы [18]

ры. Видно, что экспериментальные данные для монокристаллов системы Na-111 с различным легированием схожи, но не могут быть полностью объяснены в приближении только  $\delta l$  и  $\delta T_c$  пиннинга. Данный факт может быть объяснен наличием центров пиннинга различной природы и размерности, причем, возможно, взаимодействующих и вносящих различный вклад в токнесущую способность при различных температурах. В то же время можно сделать вывод, что  $\delta T_c$  пиннинг не является доминирующим в данной системе. Вышеуказанная зависимость нормированной плотности тока характерна для различных семейств железосодержащих сверхпроводников [26, 27].

**3.3. Просвечивающая микроскопия высокого разрешения.** Для изучения природы и размерности центров пиннинга было дополнительно проведено микроструктурное исследование монокристалла  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  в режиме темного поля с

атомным разрешением вдоль кристаллографической оси  $b$ , как показано на рис. 8а. Хорошо различима регулярная структура  $\text{NaFeAs}$ , представляющая собой стопку антифлюоритоподобных слоев  $\text{FeAs}$  (светлые кружки), разделенных атомами натрия (серые кружки). На вставке к рис. 8а представлена картина дифракции электронов в выбранной области в направлении  $[110]$ , демонстрирующая монокристалличность анализируемого образца. На рисунке 8b показано соответствующее изображение, полученное в режиме детектора DF4 для разрешения легких элементов, на котором слои  $\text{FeAs}$  видны в виде темных кружков, а атомы натрия – белых.

На рисунке 8с приведен увеличенный фрагмент изображения на рис. 8а. Для наглядности схематическое расположение атомов на HAADF STEM изображении отмечено цветными кружками (Na – желтого цвета, Fe – оранжевого цвета, As – зеленого цвета) и сопоставляется с проекцией кристаллической структуры  $\text{NaFeAs}$  вдоль оси  $b$ . В структуре  $\text{NaFeAs}$  (пространственная группа  $P4/nmm$ , параметрами решетки  $a, b \approx 3.9 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 7 \text{ \AA}$ ) атомы Na, которые отчетливо видны в виде темно-серых кружков между слоями  $\text{FeAs}$ , координируют 4 атома As из одного слоя  $\text{FeAs}$  и один атом As из другого, образуя координационный полиэдр  $[\text{NaAs}_5]$  в виде тетрагональной пирамиды, причем, атомы Na смещены к основаниям пирамид, т.е. к верхнему или нижнему слою  $\text{FeAs}$ .

В реальной структуре  $\text{NaFeAs}$  можно видеть планарные дефекты, представляющие собой смещение одного кристаллита  $\text{NaFeAs}$  относительно другого на вектор  $[0.5, 0.5, 0]$ . На рисунке 8 они четко различимы как включения, характеризующиеся более плотным расположением антифлюоритоподобных слоев  $\text{FeAs}$  (рамка желтого цвета на рис. 8с). На границе между кристаллитами атомы As в соседних слоях расположены друг напротив друга в соответствии с мотивом структуры  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$  (структурный тип  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , группа симметрии  $I4/mmm$ ), образуя для катионов Na координационный полиэдр в виде правильной тетрагональной призмы  $[\text{NaAs}_8]$  (рис. 8с). По нашим оценкам, двумерные нанодфекты имеют ограниченные размеры вдоль  $ab$ -плоскости порядка 200–500 нм и занимают приблизительно 5% объема монокристалла. Именно наличие подобных планарных дефектов приводит к возникновению дефицита натрия  $\delta$ , величину которого можно ассоциировать со средним числом  $n$  слоев  $\text{FeAs}$  в кристаллите  $\text{NaFeAs}$  соотношением  $\delta = 0.5/n$ .

Отметим, что авторы работы [10], посвященной исследованиям  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  с помощью электронной микроскопии, предполагают, что образование

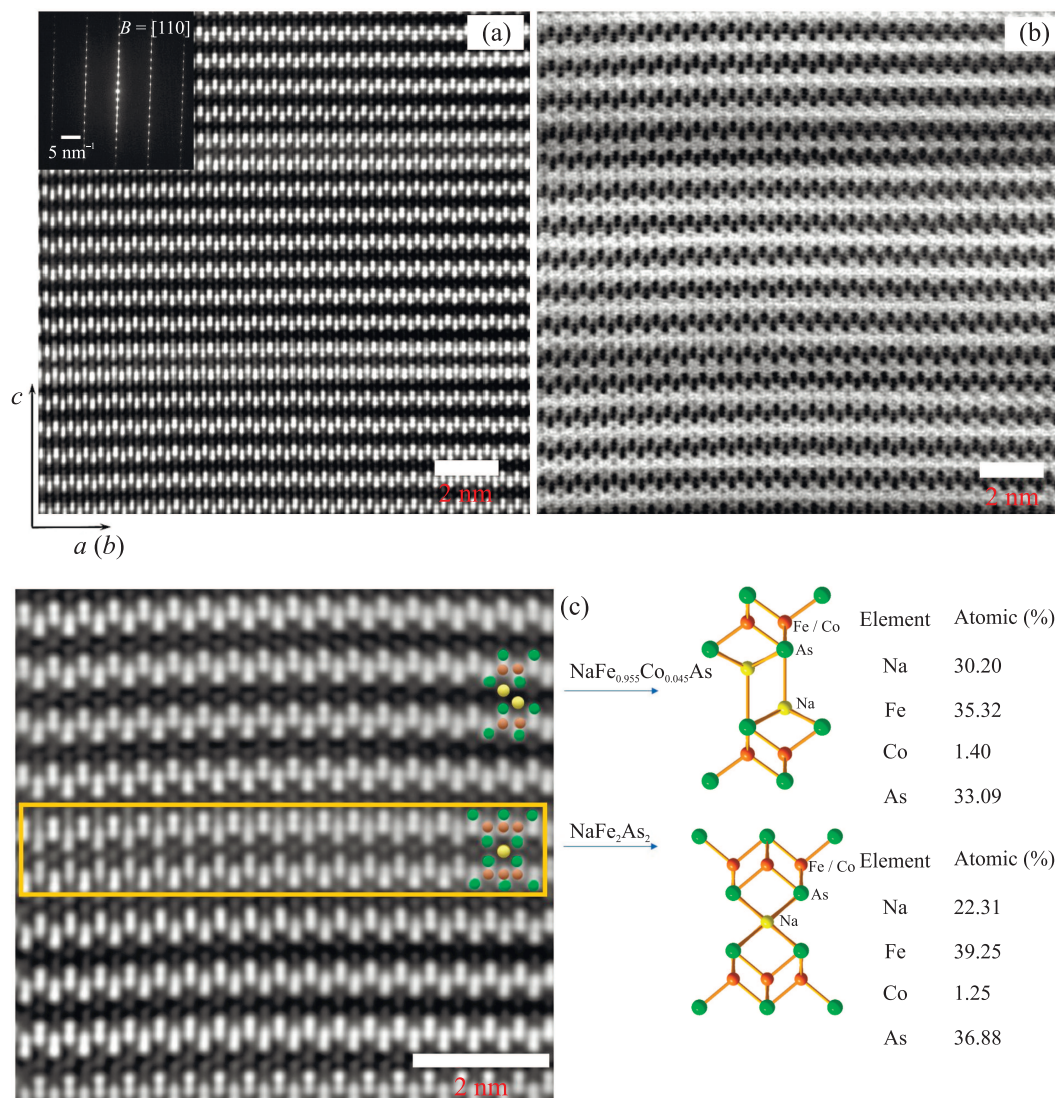


Рис. 8. (Цветной онлайн) (а) – Изображение атомарной структуры монокристалла  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  в режиме HAADF STEM. Кружками желтого цвета обозначены атомы Na, оранжевого цвета – Fe, зеленого цвета – As. На вставке показана картина электронной дифракции в направлении [110]. (б) – HAADF STEM изображение в режиме DF4 (инверсия цвета) для визуализации легких элементов. (с) – Увеличенный фрагмент изображения (а), содержащий планарный дефект, и моделирование его структуры

дефектов может быть вызвано допированием Co или влиянием ионного пучка, однако природа дефектов ими не обсуждалась. Учитывая особенности работы с деградирующими образцами на основе щелочных металлов [28] и другие аналогичные исследования [20, 29], стоит отметить, что влияние ионного пучка не приводит к образованию планарных дефектов. Однако влияние легирования кобальтом на возникновение дефектов хорошо согласуется с выводами, сделанными из исследования поведения плотности критического тока и петель магнитной необратимости. Образование наблюдаемых

дефектов типа  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$  можно объяснить спецификой использованного метода роста монокристаллов. Согласно литературным данным, монокристаллы  $\text{NaFeAs}$ , а также кристаллы  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  обычно выращивают из раствора в расплаве  $\text{NaAs}$ , в результате чего кристаллы фактически не отклоняются от стехиометрии по натрию [1, 5, 8, 9, 10, 30]. Напротив, нами монокристаллы  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  были выращены из почти стехиометрического расплава с небольшим (2–4 мольных %) избытком мышьяка. Подобно известной фазовой диаграмме системы  $\text{Li-Fe-As}$  [31], этот состав реакционной сме-

си  $\text{NaTmAs}_{1+\delta}$  ( $Tm = \text{Fe} + \text{Co}$ ) находится в трехфазной области  $\text{Na}_{1-\delta}\text{TmAs} + \text{NaAs} + \text{TmAs}$ , что и привело к изменению стехиометрии образующихся кристаллов. Полученные нами результаты являются прямым доказательством существования области нестехиометрии по натрию  $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ , о которой говорится в ряде работ [1, 3, 5].

На основе полученных данных ПЭМ высокого разрешения (см. рис. 8) можно сделать вывод, что дефекты типа  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$  распределены относительно однородно, а их толщина соответствует одному атомарному слою. Согласно [7, 8], вторичная фаза, обнаруженная в планарных дефектах, также является сверхпроводящей с критической температурой до  $T_c = 25$  К. Следовательно, можно заключить, что эти СП-планарные дефекты могут давать вклад в сильный пиннинг, как было показано ранее в работе [32] и наблюдаемый с помощью измерений петель магнитной необратимости. Следует отметить, что локальные искажения кристаллической структуры также могут играть роль наноразмерных точечных дефектов, которые также должны давать вклад в общий пиннинг системы. Как было упомянуто выше, причиной возникновения второго пика намагничивания могут быть различные физические процессы, связанные с дефектами и вихревой структурой [33]. Например, центры пиннинга различной природы могут создавать сложные конфигурации взаимодействия, что в свою очередь приводит к возникновению нетривиального поведения температурной зависимости плотности критического тока. Для железосодержащих сверхпроводников возникновение второго пика намагничивания в основном связывают с фазовым переходом вихревой структуры типа порядок–беспорядок [34]. Следовательно, можно предположить, что для  $\text{NaFe}_{1-\delta}\text{Co}_x\text{As}$ , учитывая наличие центров пиннинга различной природы, возможна реализация данного механизма, который и приводит к возникновению второго пика намагничивания.

**4. Выводы.** Для монокристалла слабо передопированного состава  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  были всесторонне изучены магнитотранспортные свойства и проведены измерения петель магнитной необратимости  $M(H)$  при двух ориентациях магнитного поля. Во внешних полях до 16 Тл показано практически линейное уменьшение  $\mu_0 H_{c2}(T)$  вблизи  $T_c$ , определены наклоны  $-dH_{c2}/dT \approx 8.12\text{--}9.51$  Тл/К ( $H\parallel ab$ ) и  $2.54\text{--}3.34$  Тл/К ( $H\parallel c$ ) и анизотропия верхнего критического поля  $\gamma_H \approx 2.7\text{--}3.2$ . В рамках однозонной и двухзонной модели оценены значения  $\mu_0 H_{c2}(0)$  при  $T = 0$ . Путем анализа данных  $M(H)$ , измеренных в диапазоне температур  $T = 2\text{--}16$  К, получены по-

левые зависимости плотности критического тока и оценено значение  $J_c(0) = 2.76 \times 10^5$  А/см<sup>2</sup> ( $H\parallel c$ ). С помощью ПЭМ высокого разрешения визуализирована микроструктура выращенного монокристалла с атомарным разрешением. В регулярной структуре с пространственной группой  $P4/nmm$  были напрямую обнаружены протяженные планарные дефекты типа  $\text{NaFe}_2\text{As}_2$  ( $I4/mmm$ ) с размерами в плоскости около 200–500 нм. Обнаруженные дефекты планарной структуры с дефицитом натрия, вызванные ростом монокристалла из расплава с избытком As, могут действовать как дополнительные центры пиннинга. На основании полученных экспериментальных данных сделано предположение, что второй пик намагничивания связан с перестройкой вихревой структуры типа порядок–беспорядок.

**Финансирование работы.** Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда # 22-72-10082-П.

**Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. C. W. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. M. Guloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. J. Tang, J. H. Tapp, and Y. Y. Xue, “The synthesis and characterization of  $\text{LiFeAs}$  and  $\text{NaFeAs}$ ”, *Physica C* **469**, 326 (2009).
2. Т. Е. Кузьмичева, С. А. Кузьмичев, “Пниктиды семейства  $\text{AFeAs}$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) на основе щелочных металлов: современное состояние исследований электронных и сверхпроводящих свойств (Миниобзор)”, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 685 (2021) [Т. Е. Kuzmicheva and S. A. Kuzmichev, “Electronic and superconducting properties of the  $\text{AFeAs}$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) family alkali-metal pnictides: current stage of the research (brief review)”, *JETP Lett.* **114**, 630 (2021)].
3. K. Sasmal, B. Lv, Z. J. Tang, F. Chen, Y. Y. Xue, B. Lorenz, A. M. Guloy, and C. W. Chu, “Unusual doping dependence of superconductivity in  $\text{NaFeAs}$ ”, *Phys. Rev. B* **79**, 184516 (2009).
4. D. R. Parker, M. J. Smith, T. Lancaster, A. J. Steele, I. Franke, P. J. Baker, F. J. Pratt, M. J. Pitcher, S. J. Blundell, and S. J. Clarke, “Control of the Competition between a Magnetic Phase and a Superconducting Phase in Cobalt-Doped and Nickel-Doped  $\text{NaFeAs}$  Using Electron Count”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057007 (2010).
5. I. Todorov, D. Y. Chung, H. Claus, C. D. Malliakas, A. P. Douvalis, T. Bakas, J. He, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, “Topotactic redox chemistry of  $\text{NaFeAs}$  in water and air and superconducting behavior with stoichiometry change”, *Chem. Mater.* **22**, 3916 (2010).
6. И. А. Пресняков, И. В. Морозов, А. В. Соболев, М. В. Рослова, А. И. Болталин, О. С. Волкова,

- А.Н. Васильев, “Сверхтонкие магнитные взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  в арсениде  $\text{NaFeAs}$ ”, Письма в ЖЭТФ **97**, 669 (2013) [I. A. Presniakov, I. V. Morozov, A. V. Sobolev, M. V. Roslova, A. I. Boltalin, O. S. Volkova, and A. N. Vasil’ev, “Hyperfine magnetic interactions of  $^{57}\text{Fe}$  nuclei in  $\text{NaFeAs}$  arsenide”, JETP Lett. **97**, 583 (2013)].
7. M. Gooch, B. Lv, K. Sasmal, J.H. Tapp, Z. J. Tang, A. M. Guloy, B. Lorenz, and C.W. Chu, “Superconductivity in ternary iron pnictides:  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{alkali metal}$ ) and  $\text{LiFeAs}$ ”, Physica C **470**, S276 (2010).
  8. G. M. Friederichs, I. Schellenberg, R. Poettgen, V. Duppel, L. Kienle, J.S. auf der Guenne, and D. Johrendt, “Metastable 11 K Superconductor  $\text{Na}_{1-y}\text{Fe}_{2-x}\text{As}_2$ ”, Inorg. Chem. **51**, 8161 (2012).
  9. S. J. Cassidy, S. Ramos, and S.J. Clarke, “Local Structure of Sodium-and Iron-deintercalated  $\text{NaFeAs}$ ”, ZAAC **640**, 2889 (2014).
  10. W.J. Choi, Y.I. Seo, D. Ahmad, and Y.S. Kwon, “Thermal activation energy of 3D vortex matter in  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  ( $x = 0.01, 0.03$  and  $0.07$ ) single crystals”, Sci. Rep. **7**, 10900 (2017).
  11. S. Kuzmichev, A. Muratov, S. Gavrilkin, I. Morozov, A. Shilov, Y. Rakhmanov, A. Degtyarenko, and T. Kuzmicheva, “Superconducting gap structure of slightly overdoped  $\text{NaFe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$  pnictides: joint SnS-Andreev spectroscopy and specific heat study”, Eur. Phys. J. Plus **139**, 74 (2024).
  12. F. Weickert, M. Nicklas, W. Schnelle, J. Wosnitza, A. Leithe-Jasper, and H. Rosner, “Enhancement of the upper critical field in codoped iron-arsenic high-temperature superconductors”, J. Appl. Phys. **110**, 12 (2011).
  13. J. Fink, J. Nayak, E.D.L. Rienks, J. Bannies, S. Wurmehl, S. Aswartham, I. Morozov, R. Kappenberger, M. A. ElGhazali, L. Craco, H. Rosner, C. Felser, and B. Buechner, “Evidence of hot and cold spots on the Fermi surface of  $\text{LiFeAs}$ ”, Phys. Rev. B **99**, 245156 (2019).
  14. N.R. Werthamer, E. Helfand, and P.C. Hohenberg, “Temperature and purity dependence of the superconducting critical field,  $H_{c2}$ . III. Electron spin and spin-orbit effects”, Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
  15. A. Gurevich, “Limits of the upper critical field in dirty two-gap superconductors”, Physica C **456**, 160 (2007).
  16. S. Ghannadzadeh, J.D. Wright, F.R. Foronda, S. J. Blundell, S. J. Clarke, and P. A. Goddard, “Upper critical field of  $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  superconductors”, Phys. Rev. B **89**, 054502 (2014).
  17. L. Morgun, S. Kuzmichev, I. Morozov, A. Degtyarenko, A. Sadakov, A. Shilov, E. Rakhmanov, and T. Kuzmicheva, “Upper critical field and tunneling spectroscopy of underdoped  $\text{Na}(\text{Fe},\text{Co})\text{As}$  single crystals”, Materials **16**, 6421 (2023).
  18. A. Yu. Levakhova, V. A. Vlasenko, S. Yu. Gavrilkin, A. Yu. Tsvetkov, S. A. Kuzmichev, A. V. Muratov, T. E. Kuzmicheva, A. I. Shilov, E. O. Rakhmanov, and I. V. Morozov, “Critical Current Anisotropy and Vortex Pinning in  $\text{NaFe}_{0.935}\text{Co}_{0.065}\text{As}$  Single Crystals”, J. Supercond. Novel Magn. **38**, 233 (2025).
  19. W. Zhou, X. Xing, W. Wu, H. Zhao, and Z. Shi, “Second magnetization peak effect, vortex dynamics and flux pinning in 112-type superconductor  $\text{Ca}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ”, Sci. Rep. **6**, 22278 (2016).
  20. S. Ishida, A. Iyo, H. Ogino, H. Eisaki, N. Takeshita, K. Kawashima, K. Yanagisawa, Y. Kobayashi, K. Kimoto, and H. Abe, “Unique defect structure and advantageous vortex pinning properties in superconducting  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ ”, NPJ Quantum Mater. **4**, 27 (2019).
  21. C.P. Bean, “Magnetization of high-field superconductors”, Rev. Mod. Phys. **36**, 31 (1964).
  22. S.C. Jones, M. Miura, R. Yoshida, T. Kato, L. Civale, R. Willa, and S. Eley, “Designing high-performance superconductors with nanoparticle inclusions: Comparisons to strong pinning theory”, APL Mater. **9**, 091105 (2021).
  23. D. Dew-Hughes, “Flux pinning mechanisms in type II superconductors”, Philos. Mag. **30**, 293 (1974).
  24. A. Yamamoto, J. Jaroszynski, C. Tarantini, L. Balicas, J. Jiang, A. Gurevich, D.C. Larbalestier, R. Jin, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D.K. Christen, and D. Mandrus, “Small anisotropy, weak thermal fluctuations, and high field superconductivity in Co-doped iron pnictide  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{A}_2$ ”, Appl. Phys. Lett. **94**, 062511 (2009).
  25. H. G. Schnack, R. Griessen, J. G. Lensink, and W. Hai-Hu, “Generalized inversion scheme for the determination of activation energies from flux-creep experiments in high- $T_c$  superconductors”, Phys. Rev. B **48**, 13178 (1993).
  26. V. A. Vlasenko, K. S. Pervakov, S. Yu. Gavrilkin, and Y. F. Eltsev, “Unconventional pinning in iron based superconductors of 122 family”, Phys. Proc. **67**, 952 (2015).
  27. P. V. Lopes, S. Sundar, S. Salem-Sugui Jr, W. Hong, H. Luo, and L. Ghivelder, “Second magnetization peak, anomalous field penetration, and Josephson vortices in  $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$  bilayer pnictide superconductor”, Sci. Rep. **12**, 20359 (2022).
  28. A. Y. Degtyarenko, I. A. Karateev, A. V. Ovcharov, V. A. Vlasenko, and K. S. Pervakov, “Synthesis and HRTEM investigation of  $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$  superconductor”, Nanomaterials **12**, 3801 (2022).
  29. P. K. N. Sugali, S. Ishida, K. Kimoto, K. Yanagisawa, Y. Kamiya, Y. Tsuchiya, K. Kawashima, Y. Yoshida, A. Iyo, and H. Eisaki, “Intrinsic defect structures of polycrystalline  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$  superconductors”, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 19827 (2021).

30. N. Spyrison, M.A. Tanatar, K. Cho, Y. Song, P. Dai, C. Zhang, and R. Prozorov, "Environmental stability and anisotropic resistivity of Co-doped  $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ", *Phys. Rev. B* **86**, 144528 (2012).
31. G. Effenberg (editor), SpringerMaterials; 10.17712.1.2 (Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 1994); [https://materials.springer.com/msi/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_017712\\_01](https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_017712_01).
32. S. Ishida, A. Iyo, H. Ogino, H. Eisaki, N. Takeshita, K. Kawashima, K. Yanagisawa, Y. Kobayashi, K. Kimoto, H. Abe, M. Imai, J.-I. Shimoyama, and M. Eisterer, "Unique defect structure and advantageous vortex pinning properties in superconducting  $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ ", *npj Quantum Materials* **4**, 27 (2019).
33. V.A. Vlasenko, A.V. Sadakov, T.A. Romanova, S.Yu. Gavrilkin, A.V. Dik, O. A. Sobolevskiy, A.I. Massalimov, D.A. Chareev, A.N. Vasiliev, E.I. Maltsev, and T.E. Kuzmicheva, "Evolution of vortex matter, phase diagram, and upper critical field in the  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  system", *Supercond. Sci. Technol.* **34**, 035019 (2021).
34. N. Haberkorn, S. Huang, and R. Jin, "Anomalous reduction in the long-time flux creep relaxation in superconducting  $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)((\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{As}_2)_5$  ( $x \approx 0.05$ ) single crystals", *Supercond. Sci. Technol.* **31**, 065010 (2018).