

Сверхпроводимость (Li, Fe)OHFeSe, допированного кальцием

А. В. Пальниченко¹⁾, И. И. Зверькова, О. М. Вяселев

Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 6 мая 2026 г.

После переработки 9 июня 2026 г.

Принята к публикации 10 июня 2026 г.

Слоистые соединения (Li, Fe)OHFeSe привлекательны благодаря высокотемпературной сверхпроводимости. В настоящей работе сольвотермальным методом из насыщенного раствора глицероксидов кальция в глицерине было проведено допирование образцов (Li, Fe)OHFeSe. С помощью измерений динамической магнитной восприимчивости установлено, что допированные образцы переходят в сверхпроводящее состояние при температуре $T_c = 46$ К, что заметно превышает $T_c = 37$ К исходных образцов. По данным рентгеновской дифракции предполагается, что допирование обусловлено внедрением ионов кальция в слои (Li, Fe)OH, тогда как структура слоев FeSe в допированном соединении (Li, Fe)OHFeSe остается неизменной.

DOI: 10.7868/S3034576626070174

Сверхпроводники на основе селенида железа (FeSe) представляют собой обширный класс соединений. Многообразие соединений на основе FeSe обусловлено слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между его монослоями, что позволяет осуществлять интеркаляцию соединения как металлическими, так и органическими или металлоорганическими комплексами. Обычно температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) для объемных сверхпроводников этого класса не превышает 30–46 К [1]. Максимальное значение $T_c = 50$ К зафиксировано для соединения (TBA)_{0.3}FeSe, полученного методом электрохимического интеркалирования FeSe катионами тетрабутиламмония [2].

Среди разнообразия таких сверхпроводников соединения (Li, Fe)OHFeSe привлекают к себе внимание благодаря высокотемпературной сверхпроводимости, а также сравнительно высокой химической стабильности [3]. Структура этих соединений – слоистая, с чередованием слоев (Li_{1-x}Fe_x)OH и Fe_{1-y}Se. В зависимости от состава, в частности от концентрации вакансий в подрешетке железа (y) и его эффективной валентности в слоях Fe_{1-y}Se, температура перехода в сверхпроводящее состояние соединений варьируется в широких пределах и может достигать $T_c \approx 40$ К при условии, что значение y не превышает ~ 0.05 , а средняя валентность ионов железа составляет менее +2 [4–9].

Один из способов, направленный на повышение T_c , заключается в исследовании влияния допирования на сверхпроводящие свойства (Li, Fe)OHFeSe.

В работах [10–12] показано, что допирование переходными металлами (Mn, Co, Ni и Cu) осуществляется в слоях (Li, Fe)OH, в то время как слои FeSe остаются неизменными. При этом T_c допированных (Li, Fe)OHFeSe не меняется, или понижается [12].

В настоящей работе мы сообщаем об увеличении температуры перехода в сверхпроводящее состояние до $T_c = 46$ К образцов (Li, Fe)OHFeSe (исходное $T_c = 37$ К), подвергнутых допированию из насыщенного раствора глицероксидов кальция в глицерине. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что эффект допирования (Li, Fe)OHFeSe связан с внедрением кальция в слои (Li, Fe)OH, сопровождающимся частичным замещением железа или лития.

Температура сверхпроводящего перехода определялась путем измерения температурных зависимостей динамической магнитной восприимчивости $\chi(T)$ образцов, находящихся в переменном магнитном поле с частотой 1.5 кГц и амплитудой 0.5 Э, с помощью изготовленного в лаборатории магнитометра [13]. Калибровка магнитометра проводилась с помощью измерения сигнала перехода в сверхпроводящее состояние эталонного ниобиевого образца, геометрически идентичного исследуемому.

Кристаллическая структура исследованных образцов была определена методом рентгеновской порошковой дифракции. Дифрактограммы получены при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku SmartLab SE (CuK α -излучение) в режиме $\theta - 2\theta$ в диапазоне углов $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Фазовый состав образцов анализировали с использованием программ Match и PowderCell.

¹⁾e-mail: paln@issp.ac.ru

Для синтеза образцов использовались порошковое железо (Fe, чистота 99.99 %), селен (Se, чистота 99.999 %), моногидрат гидроксида лития ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, чистота 99.99 %), оксид кальция (CaO , чистота 99.12 %), глицерин ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, чистота 99.34 %) и дистиллированная вода (H_2O , чистота 99.61 %). Процесс синтеза состоял из трех стадий. Первая стадия заключалась в синтезе образцов поликристаллического $\beta\text{-FeSe}$ путем твердофазной реакции Fe с Se. Порошковую смесь Fe и Se (170 мг) с молярным соотношением 2/1 помещали в вакуумированную кварцевую ампулу и выдерживали при $T = 600^\circ\text{C}$ (24 ч), а затем отжигали при $T = 400^\circ\text{C}$ (48 ч). В результате была получена фаза $\beta\text{-FeSe}$ с примесью остаточного железа. Следует отметить, что присутствие примеси железа в образцах $\beta\text{-FeSe}$ является необходимым условием для получения сверхпроводящих соединений на последующих стадиях синтеза [9]. На второй стадии синтеза методом гидротермической интеркаляции $\beta\text{-FeSe}$ получали образцы $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ [4]. Образец $\beta\text{-FeSe}$ помещали в тefлоновый стакан (внутренним диаметром 4 мм и высотой 25 мм), который устанавливали в автоклав из нержавеющей стали (объемом 12 мл), заполненный насыщенным водным раствором $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 г на 6 мл воды). Затем автоклав выдерживали при $T = 100^\circ\text{C}$ в течение 72 ч с последующим естественным охлаждением до комнатной температуры. В результате были получены образцы $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$. На третьей стадии синтеза проводилась сольвотермальная реакция допирования соединения $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ в насыщенном растворе глицероксидов кальция в глицерине. Раствор готовили путем реакции смеси порошкового CaO (150 мг) с глицерином (10 мл) в герметичном стеклянном бюксе. Реакцию проводили при $T = 40^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. По данным рентгеновской дифракции (рис. 1а), осадочная фаза раствора состояла из кристаллического диглицероксида кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ и октоглицероксида кальция $\text{Ca}_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_6 \cdot (\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2$, что хорошо согласуется с результатами работы [14], представленными штрих-диаграммами на рис. 1b и c. Реакцию допирования образцов $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ проводили путем выдерживания в приготовленном растворе при температуре 40°C в течение 20–30 суток. Синтезированные образцы $\beta\text{-FeSe}$, а также исходные и допированные образцы $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$, представляли собой порошкообразные смеси с размерами частиц 10–100 мкм.

Кривые 1, 2 и 3 на рис. 2 отображают температурные зависимости действительной части динамической магнитной восприимчивости $4\pi\chi'(T)$ для

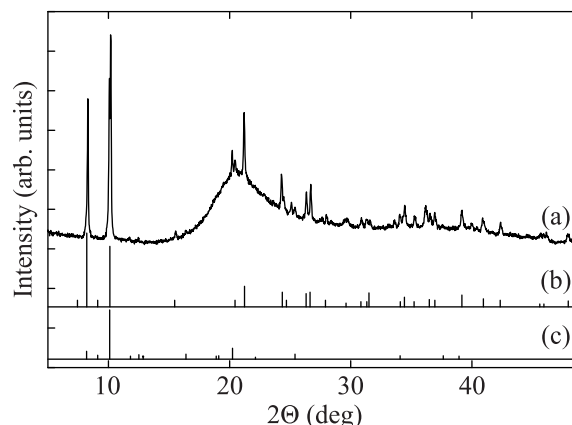


Рис. 1. Дифрактограмма продукта реакции оксида кальция с глицерином (а). Штрих-диаграммы соответствуют диглицероксиду кальция $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ (b) и октоглицероксиду кальция $\text{Ca}_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_6 \cdot (\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2$ (c) по данным [14]

образцов $\beta\text{-FeSe}$, исходного $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ и допированного из раствора $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ соответственно. При понижении температуры $4\pi\chi'(T)$ демонстрируют диамагнитный отклик, свидетельствующий о переходе образцов в сверхпроводящее состояние. В то время как значения T_c образцов $\beta\text{-FeSe}$ и $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$, указанные стрелками на рис. 2, составляют 8.7 и 37 К и хорошо согласуются с литературными данными [3–9], $T_c = 46$ К для $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$, допированного из раствора, заметно превышает $T_c = 37$ К исходного образца. Из рисунка 2 видно, что с понижением температуры $4\pi\chi'$ образцов $\beta\text{-FeSe}$, исходного $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ и допированного из раствора $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ приближаются к значениям -0.91 , -0.90 и -0.86 соответственно. Для многофазных образцов подобная оценка может существенно превышать истинную долю мейснеровской фазы. Это обусловлено тем, что сверхпроводящие области с более высоким T_c могут экранировать как несверхпроводящие включения, так и фазы с более низкими T_c . Значения $4\pi\chi'$ не достигают -1 , характерного для идеального диамагнетика, и, следовательно, указывают на неполное экранирование переменного магнитного поля в образцах. Это является признаком фрагментарной сверхпроводимости, характерной для поликристаллических образцов $\beta\text{-FeSe}$ и $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ [3–9].

Дифрактограммы четырех исследованных образцов $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ ($T_c = 46$ К), полученных сольвотермальным методом допирования, оказались сходными. На рисунке 3 представлена дифрактограмма одного из образцов. Индексированные дифракционные пики соответствуют тетрагональной структуре $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$, $P4/nmm$ (ICDD # 01-083-6604).

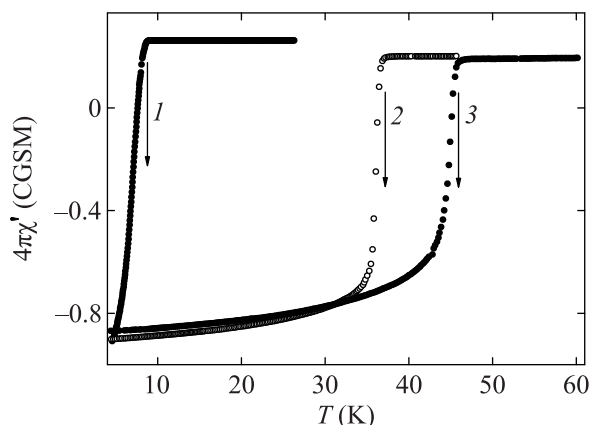


Рис. 2. Температурные зависимости действительной части динамической магнитной восприимчивости $4\pi\chi'(T)$ образцов β -FeSe, исходного (Li, Fe)OHFeSe и допированного из раствора (Li, Fe)OHFeSe (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Стрелками указаны температуры перехода в сверхпроводящее состояние

Звездочками отмечены дифракционные пики примесного железа (ICDD # 00-006-0696), а ромбами – пики примесной фазы, соответствующие структуре моногидрата бутирата кальция $(C_3H_7CO_2)_2Ca \cdot H_2O$ (ICDD # 00-055-1316), образовавшейся в процессе допирования (Li, Fe)OHFeSe. Определенные по дифрактограмме значения параметров элементарной ячейки $a = b = 3.786(2) \text{ \AA}$ и $c = 9.260(5) \text{ \AA}$ близки к результатам для (Li, Fe)OHFeSe ($T_c \approx 40 \text{ K}$), приведенным в работах [8, 9]. В частности, указанные размеры элементарной ячейки и параметр тетрагональности $c/a = 2.446$ хорошо согласуются с областями сверхпроводимости на фазовых диаграммах, представленных в работах [4, 5] и [6] соответственно для структуры (Li, Fe)OHFeSe.

Близость значений параметров элементарной ячейки образцов с $T_c = 46 \text{ K}$ и с $T_c \approx 40 \text{ K}$ [8, 9] (разница не превышает $0.025 \text{ \AA}$) означает, что допирование не приводит к образованию дополнительных интеркалированных слоев в образцах с $T_c = 46 \text{ K}$, что вызвало бы существенное увеличение параметра c . Отсюда следует, что допирование связано с внутрислоевым внедрением допанта. В данной работе было установлено, что при температурах ниже 150°C образцы β -FeSe не вступают в реакцию с раствором, используемым для допирования (Li, Fe)OHFeSe. При этом кристаллическая структура и значение T_c образцов β -FeSe остаются неизменными. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс допирования слоев FeSe из указанного раствора не осуществляется. На основании этого мы заключаем, что в реакции допирования (Li, Fe)OHFeSe принимают участие именно слои (Li, Fe)OH. Уста-

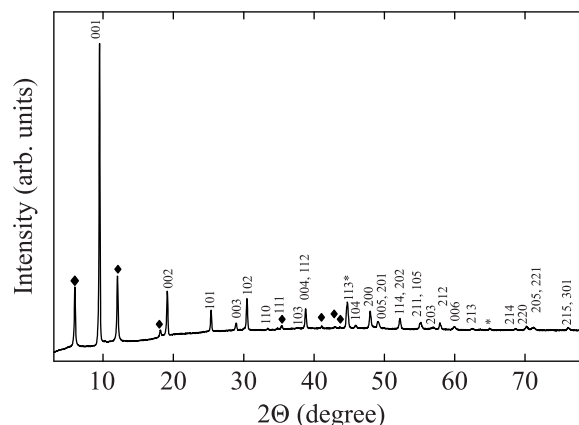


Рис. 3. Дифрактограмма допированного из раствора образца (Li, Fe)OHFeSe ($T_c = 46 \text{ K}$). Индексированные дифракционные пики соответствуют тетрагональной структуре (Li, Fe)OHFeSe, $P4/nmm$ (ICDD # 01-083-6604). Звездочками отмечены дифракционные пики примесного железа (ICDD # 00-006-0696), ромбами – дифракционные пики примесной фазы моногидрата бутирата кальция $(C_3H_7CO_2)_2Ca \cdot H_2O$ (ICDD # 00-055-1316)

новлено, что чистый глицерин не взаимодействует с (Li, Fe)OHFeSe при температурах ниже 50°C . Это свидетельствует о том, что в допировании слоев (Li, Fe)OH участвуют растворенные соединения – глицероксиды кальция [14]. По аналогии со структурой образцов (Li, Fe)OHFeSe, допированных переходными металлами [10–12], мы предполагаем, что допирование в данном случае связано с замещением ионов железа или лития ионами кальция в позициях слоев (Li, Fe)OH, в то время как слои FeSe остаются неизменными. Сущность предложенного механизма допирования заключается в ионообменной реакции. Она обусловлена тем, что ионы кальция в использованном растворе хелатированы глицерином, что облегчает ионообменные процессы кальция с другими металлами [15, 16].

Тот факт, что кристаллические структуры исходных и допированных кальцием образцов (Li, Fe)OHFeSe практически идентичны, мы объясняем низкой концентрацией допанта в образце. Небольшое количество примеси кальция не вызывает заметных изменений кристаллической решетки, но при этом ощутимо меняет T_c , вероятно, за счет эффекта электронного допирования слоев $Fe_{1-y}Se$, обусловленного частичным замещением ионов железа или лития в слоях $(Li_{1-x}Fe_x)OH$ на ионы кальция. Электронное допирование слоев $Fe_{1-y}Se$ сдвигает уровень Ферми таким образом, что дырочные карманы в центре зоны Бриллюэна исчезают [17, 18]. Допирование кальцием приводит

к увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми, а также к подавлению магнитной структуры [5] и, как следствие, способствует росту T_c . С другой стороны, не исключено, что в процессе замещения кальцием ионы железа могут переходить из слоев $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}$ в слои Fe_{1-y}Se , тем самым уменьшая концентрацию вакантных позиций y , что приводит к росту T_c [4–7, 9].

В заключение установлено, что оптимальный выбор допанта и метода допирования может приводить к существенному повышению T_c допированных образцов $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ без заметных изменений их кристаллической структуры. На основании данных рентгеновской дифракции предполагается, что допирование связано с внедрением ионов кальция в слои $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}$, тогда как кристаллическая структура слоев Fe_{1-y}Se в допированном соединении $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ остается неизменной.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

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

1. A. Krzton-Maziopa, “Intercalated iron chalcogenides: phase separation phenomena and superconducting properties”, *Frontiers in Chemistry* **9**, 640361 (2021).
2. M. Z. Shi, N. Z. Wang, B. Lei, J. J. Ying, C. S. Zhu, Z. L. Sun, J. H. Cui, F. B. Meng, C. Shang, L. K. Ma, X. H. Chen, “FeSe-based superconductors with a superconducting transition temperature of 50 K”, *New J. Phys.* **20**, 123007 (2018).
3. X. F. Lu, N. Z. Wang, H. Wu, Y. P. Wu, D. Zhao, X. Z. Zeng, X. G. Luo, T. Wu, W. Bao, G. H. Zhang, F. Q. Huang, Q. Z. Huang, and X. H. Chen, “Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ ”, *Nat. Mater.* **14**, 325 (2015).
4. H. Sun, D. N. Woodruff, S. J. Cassidy et al. (Collaboration), “Soft chemical control of superconductivity in lithium iron selenide hydroxides $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})\text{Fe}_{1-y}\text{Se}$ ”, *Inorg. Chem.* **54**, 1958 (2015).
5. X. Dong, H. Zhou, H. Yang, J. Yuan, K. Jin, F. Zhou, D. Yuan, L. Wei, J. Li, X. Wang, G. Zhang, and Z. Zhao, “Phase diagram of $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$: A bridge between iron selenide and arsenide superconductors”, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 66 (2015).
6. X. Zhou, C. K. H. Borg, J. W. Lynn, S. R. Saha, J. Paglione, and E. E. Rodriguez, “The preparation and phase diagrams of $(^7\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OD})\text{FeSe}$ and $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH})\text{FeSe}$ superconductors”, *J. Mater. Chem. C* **4**, 3934 (2016).
7. G. B. Hu, N. Z. Wang, M. Z. Shi, F. B. Meng, C. Shang, L. K. Ma, X. G. Luo, and X. H. Chen, “Superconductivity in solid-state synthesized $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ by tuning Fe vacancies in FeSe layer”, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 064802 (2019).
8. A. V. Palnichenko and I. I. Zver'kova, “Synthesis of superconducting $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ by 2-propanol – assisted solvothermal method”, *Physica C* **610**, 1354272 (2023).
9. G. B. Hu, M. Z. Shi, Z. G. Zhang, X. H. Chu, W. W. Liu, J. F. Guo, M. Gao, T. Y. Duan, and X. G. Luo, “Migration of ferrous ions (Fe^{2+}) during the synthesis of $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ by ion exchange technology”, *New J. Phys.* **27**, 053502 (2025).
10. H. Zhou, S. Ni, J. Yuan, J. Li, Z. Feng, X. Jiang, Y. Huang, S. Liu, Y. Mao, F. Zhou, K. Jin, X. Dong, and Z. Zhao, “Doping Mn into $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ superconducting crystals via ion-exchange and ion-release/introduction syntheses”, *Chin. Phys. B* **26**, 057402 (2017).
11. B. Wilfong, X. Zhou, H. Zheng, N. Babra, C. M. Brown, J. W. Lynn, K. M. Taddei, J. Paglione, and E. E. Rodriguez, “Long-range magnetic order in hydroxide-layer-doped $(\text{Li}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{OD})\text{FeSe}$ ”, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 034803 (2020).
12. D. Li, P. Shen, S. Ma, Z. Wei, J. Yuan, K. Jin, L. Yu, F. Zhou, X. Dong, and Z. Zhao, “Doping effects of transition metals on the superconductivity of $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ films”, *Chin. Phys. B* **30**, 017402 (2021).
13. M. A. Kuzovnikov, V. V. Antonov, V. I. Kulakov, V. D. Muzalevsky, N. S. Orlov, A. V. Palnichenko, and Y. M. Shulga, “Synthesis of superconducting hcp – ZrH_3 under high hydrogen pressure”, *Phys. Rev. Mater.* **7**, 024803 (2023).
14. K. Fujit and W. Kondo, “Calcium glyceroxides formed in the system of calcium oxide – glycerol”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie* **359**, 296(1968).
15. S. Kumar and S. Jain, “History, introduction, and kinetics of ion exchange”, *New J. Chem.* **2013**, 1 (2013).
16. N. E. Pour, F. Dumeignil, B. Katryniok, L. Delevoye, B. Revel, and S. Paul, “Investigating the active phase of Ca-based glycerol polymerization catalysts: On the importance of calcium glycerolate”, *Molecular Catalysis* **507**, 111571 (2021).
17. Y. Zhang, L. X. Yang, M. Xu, Z. R. Ye, F. Chen, C. He, H. C. Xu, J. Jiang, B. P. Xie, J. J. Ying, X. F. Wang, X. H. Chen, J. P. Hu, M. Matsunami, S. Kimura, and D. L. Feng, “Nodeless superconducting gap in $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($\text{A}=\text{K, Cs}$) revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy”, *Nat. Mater.* **10**, 273 (2011).
18. C. H. P. Wen, H. C. Xu, C. Chen, Z. C. Huang, X. Lou, Y. J. Pu, Q. Song, B. P. Xie, M. Abdel-Hafiez, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, R. Peng, and D. L. Feng, “Anomalous correlation effects and unique phase diagram of electron-doped FeSe revealed by photoemission spectroscopy”, *Nature Commun.* **7**, 10840 (2016).