

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Шилін Сергій Ігорович

УДК 544.228 + 544.016.3 + 544.163.3

**ВИВЧЕННЯ НАДПРОВІДНОСТІ КЛАСИЧНОГО І НЕКЛАСИЧНОГО
ТИПІВ У ХАЛЬКОГЕНІДАХ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Фрицький Ігор Олегович
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Пашкевич Юрій Георгійович
Донецький фізико-технічний інститут імені
О.О. Галкіна НАН України, м. Київ,
завідувач відділу теорії динамічних властивостей
складних систем

кандидат хімічних наук
Козирєв Артем В'ячеславович
Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля
НАН України, м. Київ,
старший науковий співробітник

Захист відбудеться «26» грудня 2016 р. о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка (01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка (01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58).

Автореферат розісланий «25» листопада 2016 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, д.х.н., професор

О.В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження високотемпературних надпровідників (ВТНП) – одна з актуальних проблем сучасної фундаментальної науки, що в останні десятиліття стала важливим напрямом фізичної хімії. Пошук нових ВТНП та вивчення механізмів надпровідності є пріоритетними тематиками наукових програм більшості розвинених країн світу. Надзвичайна увага до надпровідних матеріалів зумовлена, в першу чергу, широким спектром їх нинішнього та потенційного використання в цивільній та військовій промисловості, науці, медицині, енергетиці. На сьогодні питання енергоефективності викликають жваве обговорення в наукових колах України та інших енергозалежних країн Європи. Зокрема, актуальною є проблема мінімізації енергетичних втрат в лініях електропередач, для вирішення якої необхідне створення провідників з мінімальним опором. Іншою важливою галуззю застосування надпровідних матеріалів є створення потужних електромагнітів, що використовуються у магнітно-резонансних томографах – основі сучасної неінвазивної медичної діагностики, у магнітометрах, циклотронах, радарях військового призначення. Надпровідність та такі суміжні явища, як ефект Джозефсона і Андреєвське відбиття, лежать в основі роботи високочутливих детекторів фононів, кріотронів, квантових інтерферометрів тощо.

Основним обмеженням усіх відомих надпровідних матеріалів є низькі температури переходу в надпровідний стан. Сьогодні ВТНП представлені декількома класами сполук, найвищі робочі температури з яких мають подвійні та потрійні купрати рідкісноземельних (РЗЕ) та лужноземельних металів, пік активного дослідження яких прийшовся на початок 90-х років ХХ століття. Проте, визначних зрушень в покращенні їх властивостей з того часу досягнуто не було. Стартом до нової «золотої лихоманки» у вивченні надпровідників стало відкриття надпровідності у селеніді феруму у 2008 році та майже п'ятикратне підвищення температури його переходу під високим тиском, повідомлене 2009 року. За останні сім років клас матеріалів, що одержав назву халькогенідних надпровідників – похідних FeSe, значно розширився, і продовжує привертати увагу дослідників. Не дивлячись на інтенсивне вивчення, механізм надпровідності в халькогенідах й досі залишається питанням дискусійним. Особливої уваги потребує факт співіснування магнітних та надпровідних властивостей цих матеріалів, що з точки зору класичної теорії надпровідності є неможливим. Також важливим питанням є встановлення закономірностей між надпровідними властивостями халькогенідів та їх електронною будовою.

Основною метою вивчення ВТНП є створення надпровідника з робочою температурою вище кімнатної. Відповідно до теорії надпровідності, таким матеріалом може стати металічний водень за рахунок легких атомів, проте для металізації водню необхідний тиск порядку 10^7 – 10^8 атм. З іншої сторони, бінарні водневі сполуки можуть бути металізовані за значно нижчого тиску, однак ряд досліджених на сьогодні гідридів обмежується лише силаном, фосфіном, бораном та гідридами деяких металів. Тому важливою дослідницькою задачею є вивчення

нових об'єктів під високим тиском, наприклад, сірководню, який відповідає усім формальним вимогам для потенційного ВТНП.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в межах фундаментальної бюджетної теми № 11БФ037-03 «Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та вирішення екологічних проблем» (номер державної реєстрації 0111U006260).

Мета і задачі дослідження. Основною метою роботи було вивчення механізму надпровідності в халькогенідах феруму та гідрогену, дослідження ефекту тиску та модифікації хімічного складу на властивості надпровідників. Для цього було поставлено ряд дослідницьких задач, що включали:

- одержання надпровідних халькогенідів феруму методами Бріджмена, твердофазного та амонотермального синтезу;
- вивчення температурної поведінки надтонких параметрів ^{57}Fe халькогенідних надпровідників;
- встановлення ролі магнітних флуктуацій у надпровідному спарюванні при атмосферному тиску та під високим тиском;
- вивчення взаємовпливу магнетизму і надпровідності у халькогенідах феруму та фазової сегрегації;
- дослідження механізму впливу заміщення селену іншими халькогенами, а також внесення магнітних домішок, на надпровідні властивості (у тому числі під високим тиском);
- встановлення залежностей між електронною будовою халькогенідів та температурою надпровідності;
- розроблення методики дослідження магнітних властивостей речовини при надзвичайно високому тиску (до 200 ГПа) з використанням рутинного надпровідного квантового інтерферометра.
- створення високого тиску (до 200 ГПа) гідроген сульфідів та дослідження його електричних і магнітних властивостей, дослідження ізотопного ефекту.

Об'єкт дослідження: моно- та полікристалічні зразки Fe-вмісних надпровідних халькогенідів, H_2S та D_2S .

Предмет дослідження: надтонкі параметри, кристалічна структура, фазовий склад, електричні та магнітні властивості Fe-вмісних надпровідних матеріалів; ефект тиску на їх надпровідні властивості; механізм надпровідного спарювання; магнітні флуктуації; металізація та надпровідність H_2S та D_2S під високим тиском; ефект Мейснера та фундаментальні параметри надпровідних сульфідів; ізотопний ефект.

Методи дослідження: ^{57}Fe -Мессбауерівська спектроскопія (рутинна та з використанням синхротронного джерела), дослідження магнітної сприйнятливості, дослідження електричного опору та порошкова рентгенівська дифракція (рутинна та синхротронна) за атмосферного та під високим тиском; рентгеноспектральний мікроаналіз, інфрачервона спектроскопія, раманівська спектроскопія, елементний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. За допомогою прямого спостереження магнітних флуктуацій вперше встановлено їх провідну роль в механізмі надпровідності в ВТНП на основі інтеркальованого FeSe. Показано, що пригнічення магнітних флуктуацій під тиском в інтеркальованому FeSe асоційоване із зниженням температури надпровідного переходу. Встановлено, що відновлення надпровідності в Cu-допованому FeSe пов'язане із пригніченням статичних магнітних моментів під високим тиском, а її зникнення – із структурним фазовим переходом. Побудовано фазову діаграму «критична температура – тиск» для $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$, встановлено області існування надпровідної (до 20 К) та ненадпровідної фаз. Визначено температури надпровідного переходу для серії нових подвійних халькогенідів $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0,5 \div 2$), встановлено закономірності зміни критичної температури та надтонких параметрів ^{57}Fe від варіації співвідношення селену та сульфуру. Показано, що антиферомагнітні та надпровідні властивості співіснують в подвійних халькогенідах за рахунок фазової сегрегації на області з магнітним упорядкуванням та без такого в межах однієї кристалічної структури. Для відомого $\text{TlFe}_{1,6}\text{Se}_2$ з напівпровідниковим типом провідності та антиферомагнітним упорядкуванням за атмосферного тиску показано металізацію та пригнічення магнетизму під тиском вище 7 ГПа з подальшим переходом у надпровідний стан при 15 К.

Експериментально показано, що гідроген сульфід під високим тиском внаслідок металізації є типовим надпровідником з винятково високою температурою переходу 203 К, що на 39 К перевищує попередній рекорд. Встановлено ефект відпалу та процедури створення тиску на надпровідні властивості сірководню. Показано, що електричний опір H_2S під високим тиском є на два порядки нижчим за опір металічної міді. Продемонстровано ефект Мейснера в гідроген сульфіді та визначено фундаментальні параметри надпровідника: перше та друге критичні поля, глибину Лондонівського проникнення, довжину когерентності. Показано ізотопний ефект, що полягає у нижчій критичній температурі (131 К) в дейтерій сульфіді. За сукупністю даних зроблено висновок, що сірководень є класичним надпровідником другого типу. Вперше показано принципову можливість дослідження магнітної сприйнятливості під тиском 150 ГПа в алмазних комірках високого тиску.

Практичне значення одержаних результатів. У роботі одержано серію нових халькогенідних надпровідників з порівняно високими критичними температурами. На основі встановлених кореляцій між надтонкими параметрами феруму та критичною температурою халькогенідів, запропоновано спосіб оцінки властивостей надпровідника на основі його Мессбауерівського спектру без проведення електричних чи магнітних досліджень. Розроблено комірку високого тиску для вивчення магнітної сприйнятливості мікроскопічних кількостей речовини. На прикладі H_2S експериментально показано принципову можливість отримання високих температур надпровідності в гідридних матеріалах та відсутність формальних температурних границь для класичних надпровідників. Одержані результати створюють передумови досягнення надпровідності за кімнатної температури, навколо чого вже розпочата активна робота дослідників.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних досліджень та обробка отриманих даних виконані здобувачем особисто. Постановка задачі, планування експерименту та обговорення результатів виконані спільно з науковим керівником д.х.н., проф. І. О. Фрицьким (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та к.фіз.-мат.н. В. Г. Ксенофоновим (Університет Йоганна Гутенберга, м. Майнц, Німеччина). Синтез деяких надпровідних халькогенідів виконано сумісно із проф. С. Дж. Кларком (Оксфордський університет, Великобританія) та доктором В. Цурканом (Університет м. Аугсбург, Німеччина). Ряд досліджень з вимірювання електричного опору під високим тиском проводився разом з доктором С.А. Медведєвим (Інститут фізико-хімії твердого тіла Макса Планка, м. Дрезден, Німеччина). Вивчення електропровідності гідроген сульфїду під тиском виконані разом із доктором О. П. Дроздовим та доктором М. І. Єремцом (Інститут хімії Макса Планка, м. Майнц, Німеччина).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідались на міжнародних наукових конференціях: Joint International Conference on Nuclear Quadrupole Interactions 2014 and Symposium on Hyperfine Interactions (21–26 вересня 2014 р., м. Канберра, Австралія), Superstripes 2015 (12–18 червня 2015 р., м. Іскья, Італія), International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (13–18 вересня 2015 р., м. Гамбург, Німеччина), Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (18–20 травня 2016 р., м. Київ), 2nd Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (31 травня – 3 червня 2016 р., м. Цавтат, Хорватія), International Conference on Hyperfine Interactions and their Applications (3–8 липня 2016 р., м. Левен, Бельгія).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 5 статтях та тезах 6 доповідей на наукових конференціях.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (230 найменувань) та п'яти додатків. Загальний обсяг роботи складає 156 сторінок друкованого тексту (161 – з додатками); вона містить 4 таблиці та 81 рисунок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукову цінність та практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ дисертації присвячено аналізу наукової літератури за темою дисертаційної роботи. Розглянуті теоретичні засади явища надпровідності в рамках уявлень братів Лондонів, феноменологічної теорії Гінзбурга і Ландау та мікроскопічної теорії Бардіна, Купера, Шріффера. Також розглянуті сучасні методи дослідження надпровідних матеріалів. Наведено аналіз публікацій, присвячених дослідженню ефекту тиску на надпровідні властивості. Проаналізовано основні класи надпровідних сполук, зокрема, особливу увагу приділено халькогенідам феруму. Висвітлено попередні результати вивчення механізму надпровідного

спарювання у цих сполуках: нематичного упорядкування та магнітних флуктуацій. Розглянуто теоретичні та експериментальні роботи, присвячені дослідженню надпровідності у гідридних матеріалах під високим тиском. На основі аналізу літературних даних було обрано FeSe та його похідні у якості об'єктів дослідження механізму неklasичної надпровідності. З іншої сторони, H_2S вибрано як потенційний класичний надпровідник.

У другому розділі дисертації наведено експериментальні методики синтезу моно- та полікристалічних зразків надпровідних халькогенідів феруму. Детально описано методи дослідження їх магнітної сприйнятливості, електричного опору, Мессбауерівських спектрів та кристалічної структури. Розкрито методики створення високого гідростатичного тиску в зразках та особливості вивчення перелічених властивостей під тиском.

В роботі описано конструкцію розробленої алмазної комірки високого тиску для дослідження магнітних властивостей гідроген сульфідів. Наведено детальний протокол спостереження ефекту Мейснера в надпровідному H_2S у комірці високого тиску. Приведено методику створення тиску H_2S з підведеними електродами та дослідження електричного опору під тиском до 200 ГПа.

У третьому розділі дисертації обговорюються властивості надпровідного FeSe та його похідних. У результаті інтеркаляції $\beta\text{-FeSe}$ (**П1**) було одержано два продукти $\text{Li}_{0,6}(\text{NH}_2)_{0,2}(\text{NH}_3)_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (**П2**) і $\text{Li}_{0,6}(\text{H}_{2-\delta}\text{O})\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (**П3**), кристалічна структура та склад яких встановлені за допомогою рентгенівської дифракції та елементного аналізу. Віднесення дифракційних рефлексів **П2** дозволило встановити для даної фази структурний тип ThCr_2Si_2 з об'ємцентрованою тетрагональною

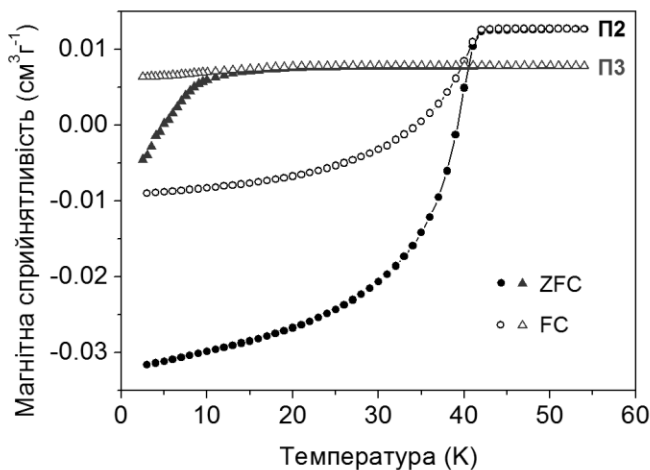


Рис. 1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості для **П2** та **П3**, що показують надпровідний перехід.

елементарною коміркою ($a = 3,785(2) \text{ \AA}$; $c = 16,914(9) \text{ \AA}$). Інтеркаляція призводить до значного збільшення параметру c у порівнянні із вихідним FeSe ($c = 5,5229(1) \text{ \AA}$), у той час як параметр a практично не змінюється ($a = 3,7747(1) \text{ \AA}$ для FeSe), що демонструє входження йонів Li^+ , NH_2^- та молекул NH_3 між шарами FeSe у площинах ab . Для фази **П3**, що було віднесено до того самого структурного типу, спостерігається зменшення розміру елементарної комірки ($a = 3,8572(2) \text{ \AA}$; $c = 16,011(2) \text{ \AA}$) у порівнянні з **П2** в результаті заміни NH_2^- і NH_3 на OH^- і H_2O . У відповідності з попередніми дослідженнями, **П1** показує надпровідний перехід при 8 К. Температурна поведінка магнітної сприйнятливості свідчить, що перехід **П2** та **П3** у надпровідний стан відбувається при 42 К та 12 К відповідно (Рис. 1).

Мессбауерівські спектри усіх трьох надпровідників показують єдиний парамагнітний дублет з малою шириною лінії, що вказує на одну позицію Fe в

кристалічних структурах **П1–П3**. Надтонкі параметри (ізомерний зсув, δ , та константа квадрупольного розщеплення, ΔE_Q) інтеркальованих надпровідників **П2** ($\delta = 0,641(2)$; $\Delta E_Q = 0,396(4)$ мм/с при 100 К) та **П3** ($\delta = 0,579(3)$; $\Delta E_Q = 0,337(6)$ мм/с при 100 К) свідчать про суттєві зміни електронної густини на ядрах феруму та градієнту електричного поля у порівнянні із вихідним **П1** ($\delta = 0,557(2)$; $\Delta E_Q = 0,286(3)$ мм/с при 100 К). Таким чином, одним із ймовірних механізмів зростання T_c з 8 К до 42 К при інтеркаляції є збільшення d -електронної густини і, як наслідок, зростання густини станів поблизу рівня Фермі, що сформований переважно $3d_{xy}$ та $3d_{xz/yz}$ орбіталями феруму.

Зниження δ із збільшенням температури для **П1–П3** (Рис. 2, *а*) пов'язано із доплерівським зсувом другого порядку. Використання моделі Дебая для симуляції залежностей $\delta(T)$ дозволило розрахувати величини температур Дебая $\Theta_D = 390(5)$ К, $365(5)$ К, $420(5)$ К для **П1–П3** відповідно. Поява м'якої фононної моди в **П2** є додатковою передумовою збільшення T_c майже у 5 разів внаслідок інтеркаляції.

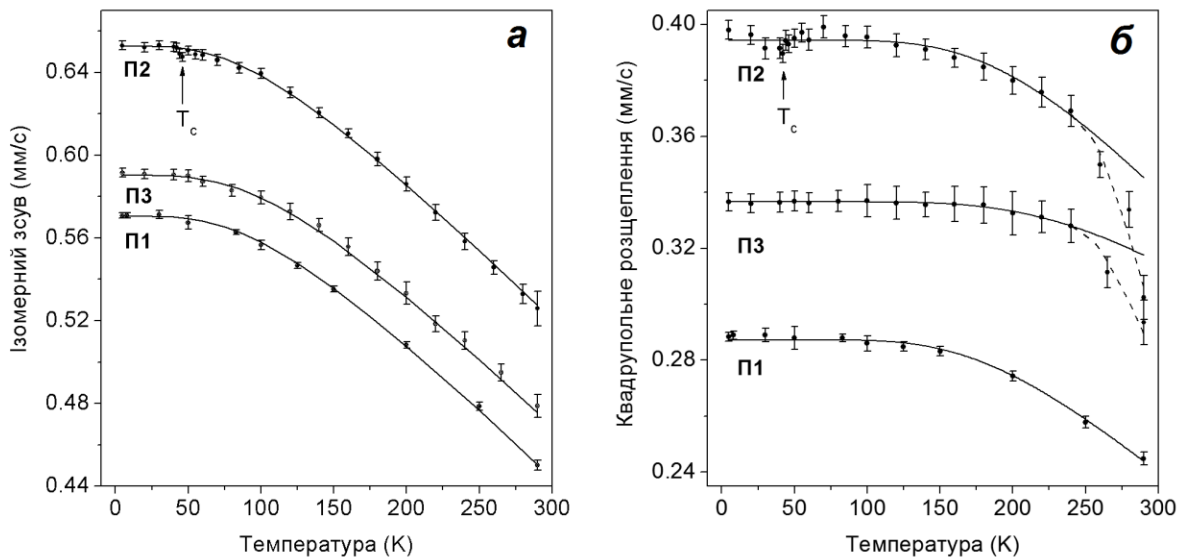


Рис. 2. Температурні залежності надтонких параметрів δ (*а*) та ΔE_Q (*б*) для **П1–П3**.

Залежності $\Delta E_Q(T)$ для **П1–П3** наведені на Рис. 2, *б*. Помірний ріст ΔE_Q при охолодженні є типовим для низькоспінових сполук Fe(II) у тетраедричному оточенні лігандів та добре описується моделлю для тетрагонального розщеплення (суцільні криві на Рис. 2, *б*). Збільшення ΔE_Q на $\sim 40\%$ для **П2** та 20% для **П3** у порівнянні із **П1** свідчить про значне зростання градієнту електричного поля після інтеркаляції, проте при високих температурах величина ΔE_Q для **П2** та **П3** помітно знижується. Можливим сценарієм цього є термічна активація руху йонів Li^+ , що може бути описана моделлю для прецесії тензору градієнту електричного поля (штрихові криві на Рис. 2, *б*). Розраховані величини енергії активації руху йонів Li^+ складають $0,050(14)$ еВ для **П2** та $0,058(7)$ еВ для **П3**.

Мессбауерівська спектроскопія в широкому інтервалі швидкостей показала, що окрім основного парамагнітного дублету, в спектрах **П2** присутня додаткова магнітна складова, відносна інтенсивність якої залежить від температури (Рис. 3). Особливістю цього магнітного підспектру є його динамічна природа, на основі чого зроблено висновок про присутність магнітних флуктуацій в **П2**. При температурах

вище 46 К відносна частка магнітної фракції складає 10 – 15 %. При охолодженні нижче 44 К спостерігається поступове збільшення частки магнітних флуктуацій, яка при 20 К досягає 26 %. Таким чином, ріст інтенсивності флуктуацій майже точно описує надпровідний перехід у **П2**, на основі чого зроблено припущення про безпосередню роль магнітних флуктуацій у надпровідному спарюванні та про неklasичну природу надпровідності в інтеркальованому FeSe.

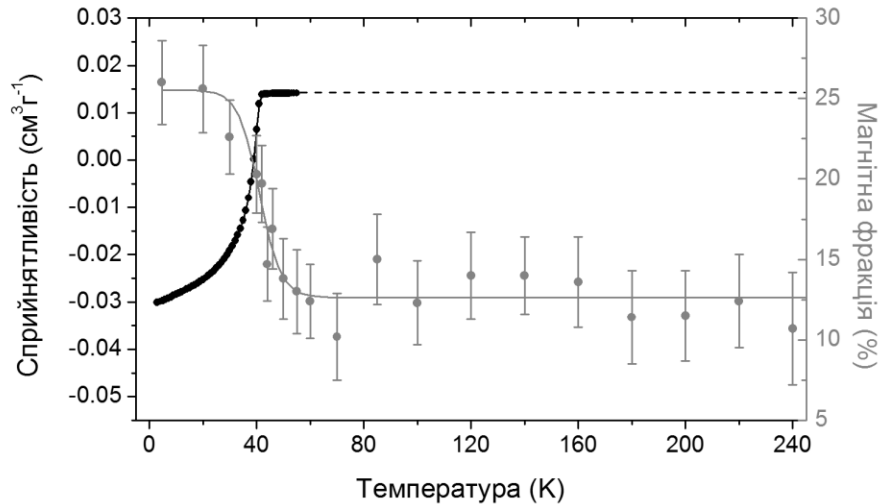


Рис. 3. Залежність відносної частки магнітних флуктуацій **П2** від температури, визначеної з Мессбауерівських спектрів (сірі точки). Надпровідний перехід в координатах $\chi(T)$ наведений для порівняння (чорні точки).

В роботі показано, що прикладення тиску призводить до зниження T_c в **П2** (Рис. 4). Так, при початковому тиску 0,8 ГПа при високих температурах зразок поводить себе як «поганий» метал, показуючи нелінійну залежність $R(T)$. При $T_c =$

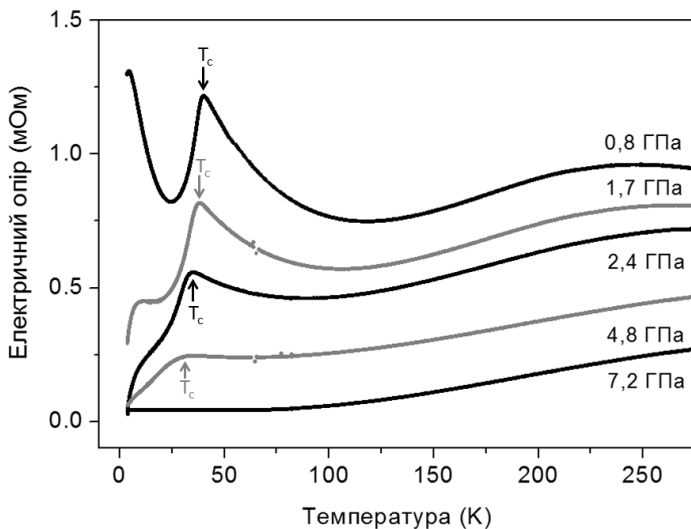


Рис. 4. Залежності електричного опору **П2** від температури під високим тиском.

40 К спостерігається різке падіння опору, пов'язане із переходом у надпровідний стан. При тиску 1,7 ГПа перехід відбувається при $T_c = 37$ К, та опір знижується значно краще через скорочення границь між зернами під дією гідростатичного тиску. При 2,4 та 4,8 ГПа **П2** надпровідить при $T_c = 34$ та 31 К відповідно, а залежність $R(T)$ вище T_c стає практично лінійною. На основі Мессбауерівської спектроскопії встановлено, що збільшення тиску призводить до зниження частки магнітних флуктуацій. При 7,2 ГПа надпровідність в **П2**

остаточно зникає, а в спектрі при 7,8 ГПа відсутня динамічна магнітна складова. Сукупність експериментальних даних, одержаних при атмосферному тиску та під високим тиском, дозволяє зробити висновок про безпосередню роль спінових флуктуацій у надпровідному спарюванні в **П2**.

На відміну від **П1–П3**, в Мессбауерівському спектрі ненадпровідного $\text{Cu}_{0,04}\text{Fe}_{0,97}\text{Se}$ (**П4**) окрім основного квадрупольного дублету, може бути знайдений

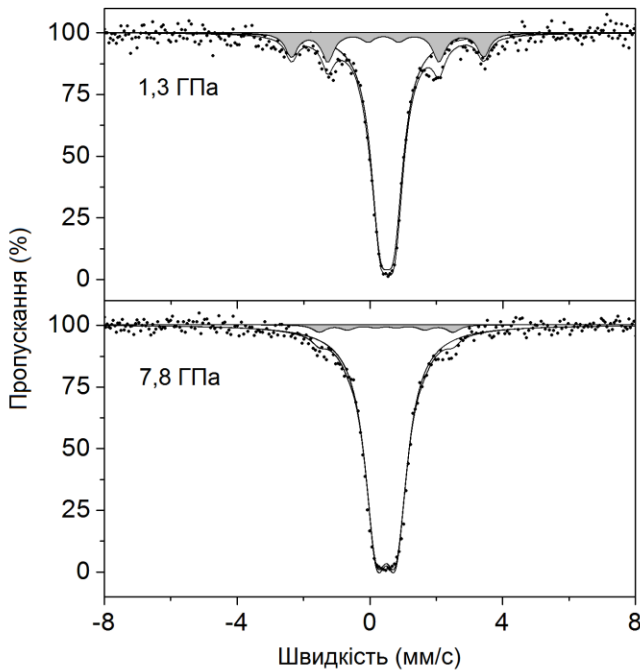


Рис. 5. Вибрані Мессбауерівські спектри **П4** під високим тиском.

статичний магнітний секстет, що відповідає некомпенсованим магнітним моментам у структурі сполуки. Поява статичного магнетизму в Cu -допованому FeSe є безпосередньою причиною зникнення надпровідності за атмосферного тиску (магнітні моменти руйнують куперівські пари). Спектри **П4** під високим тиском, одержані з використанням Синхротронного Мессбауерівського джерела, вказують на пригнічення магнітних моментів під тиском (Рис. 5). При 1,3 ГПа та 3 К 18(1) % спектральної інтенсивності припадає на магнітний секстет з надтонким полем $B_{\text{нт}} = 175(3)$ кОе. Спектр **П4** при тиску 4,0 ГПа також складається з основного дублету та додаткового секстету, однак відносна інтенсивність останнього є значно меншою і складає 8(1) %. Підвищивши тиск у комірці до 7,8 ГПа, що відповідає $T_c = 31$ К, було одержано спектр з 3(1) % магнітної фракції (Рис. 5). Таким чином, було показано, що некомпенсовані магнітні моменти, внесені в FeSe разом із магнітними домішками (Cu^{2+}) пригнічують надпровідність, проте зникають під високим тиском, і надпровідність відновлюється. Подальше підвищення тиску призводить до зникнення надпровідності через структурний фазовий перехід, зареєстрований для **П4** вище 8 ГПа.

Окрім порошоків Fe -вмісних халькогенідів **П1–П4**, в роботі розглянуто властивості монокристалічних зразків надпровідників. Так, зразок із частково заміщеним селеном на телур, $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ (**М1**), одержаний за методом Бріджмена, має Мессбауерівський спектр, схожий до такого для вихідного FeSe (**П1**). Його надтонкі параметри $\delta = 0,463(1)$ мм/с та $\Delta E_Q = 0,283(2)$ мм/с за кімнатної температури вказують на низькоспіновий стан двовалентного феруму у тетраедричному халькогендному оточенні. З температурної поведінки ізомерного зсуву було розраховано величину температури Дебая $\Theta_D = 380(5)$ К, що є близькою до Θ_D для **П1–П4**. Дослідження магнетизації монокристалу **М1** в режимах ZFC/FC вказує на надпровідний перехід у сполуці з $T_c = 13,5$ К при 1 атм, що узгоджується із літературними даними для полікристалічного $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$. Для створення тиску, сколок **М1** було поміщено у комірку високого тиску між двома ковадлами, виготовленими із карбіду силіцію. Залежності магнетизації **М1** у комірці показують збільшення критичної температури при прикладенні тиску. Різке зростання T_c відбувається при збільшенні тиску до 1,3 ГПа. В діапазоні тисків 1,3 – 4,8 ГПа T_c практично не змінюється та зберігається на рівні ~ 20 К. В точці 6,4 ГПа

спостерігається початок пригнічення надпровідності, де T_c знижується до 17,2 К, а при 7,6 ГПа спостерігається зникнення надпровідного стану **M1**. Фазова діаграма, побудована на основі досліджень магнетизації, представлена на Рис. 6 в координатах $T(p)$.

^{57}Fe -Мессбауерівські спектри **M1** під високим тиском до 15,7 ГПа показані на Рис. 7. Нижче 5,5 ГПа лише один квадрупольний дублет присутній у спектрах, що відповідає тетрагональній фазі **M1**. Аналогічно до надпровідного FeSe та **П4**, при тиску 8,3 ГПа спостерігається поява нового дублету з $\delta = 0,51(2)$ мм/с та $\Delta E_Q = 0,42(3)$ мм/с, що, відповідно до результатів рентгенівської дифракції, має бути віднесений до гексагональної фази **M1**. Суперпозиція двох фаз **M1** спостерігається до 10,5 ГПа, а при вищих тисках лише один дублет від гексагональної фази присутній у спектрах. Зниження тиску у комірці після переходу у гексагональну модифікацію показує наявність гістерезису структурної трансформації шириною 3,3 ГПа, вказуючи на фазовий перехід першого роду.

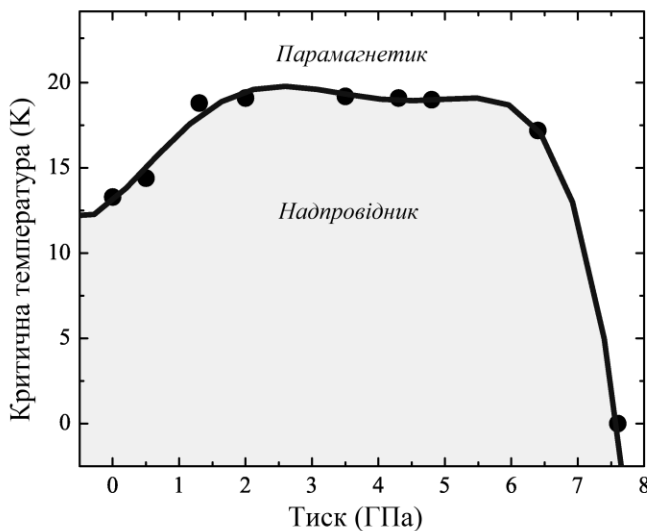


Рис. 6. Електронна фазова діаграма **M1**, представлена у координатах T_c - p , побудована на основі дослідження магнетизації під високим тиском. Зафарбована ділянка відповідає надпровідному стану **M1**.

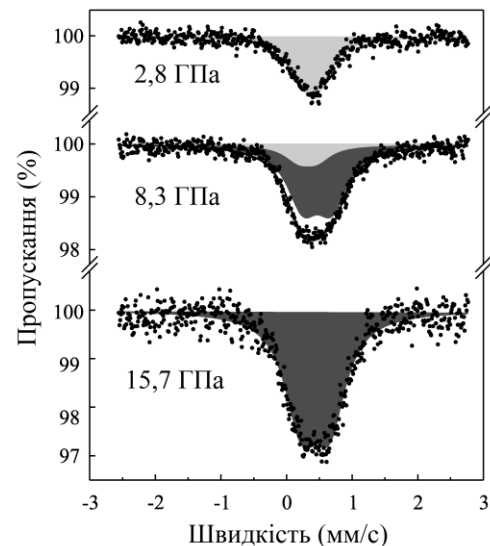


Рис. 7. Обрані Мессбауерівські спектри **M1** при $T = 293$ К, що показують існування тетрагональної (світло-сірий дублет) та гексагональної (темно-сірий дублет) фаз.

За допомогою Мессбауерівської спектроскопії в роботі кількісно досліджена фазова сегрегація в ряду складних селенідів феруму зі структурним типом ThCr_2Si_2 . Мессбауерівські спектри $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ (**M2**), $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,56}\text{Cu}_{0,04}\text{Se}_2$ (**M3**) та $\text{Rb}_{0,7}\text{Fe}_{1,4}\text{Se}_2$ (**M4**) складаються з основного магнітного секстетету та додаткового парамагнітного дублету, відносна частка якого складає 12 % для **M2**, 5 % для **M3** та 24 % для **M4**. У випадку **M2** даний дублет відповідає надпровідній фазі. Внесення купруму призводить до того, що Fe заміщується на Cu виключно в цій фазі, внаслідок чого надпровідність в **M3** зникає. З іншої сторони, порушення стехіометрії (**M4**) також пов'язане із зникненням надпровідності. Відповідно до Мессбауерівських даних, це викликано магнітним упорядкуванням у додатковій фазі, що відбувається нижче 250 К.

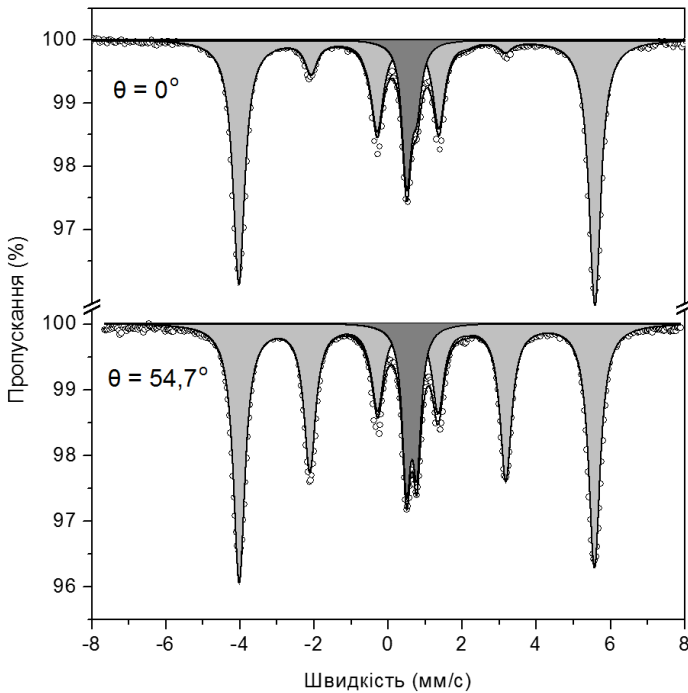


Рис. 8. Мессбауерівські спектри **M7** при 85 К, записані у нормальній геометрії та під магічним кутом, що демонструють фазову сегрегацію на антиферомагнітну матрицю та додаткову надпровідну фазу.

нормальній геометрії, має значне відхилення відносних інтенсивностей ліній від стандартних значень через монокристалічність поглинача. Він може бути описаний виключно з використанням моделі повного Гамільтоніана. Надтонкі параметри секстету $\delta = 0,658(1)$ мм/с, $\Delta E_Q = 1,067(5)$ мм/с є близькими до таких в надпровідному зразку без сульфуру **M2** ($T_c = 32$ К) та свідчать про незначні зміни в електронній густині на ядрах ^{57}Fe при заміщенні селену на сульфур. Надтонке поле величиною $B_{\text{нт}} = 290,6(1)$ кОе утворює кут $\theta_{\text{вq}} = 45,0(1)^\circ$ з вектором градієнту електричного поля, який, в свою чергу, утворює кут $\theta_{\gamma\text{q}} = 53,1(6)^\circ$ з напрямком гамма квантів. Таким чином, вектор намагніченості **M7** співпадає із кристалографічною віссю c (яка є паралельною до напрямку гамма квантів відповідно до методу приготування поглинача), а вектор електричного поля утворює кут 45° з віссю c . Додатковий дублет в спектрі **M7**, який відповідає надпровідній фазі, має параметри $\delta = 0,644(3)$ мм/с та $\Delta E_Q = 0,276(4)$ мм/с, що є близькими до параметрів **П1** та **M1**. Тобто надпровідна фаза **M7** за електронною будовою є схожою до відомих надпровідників FeSe й $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$. Мессбауерівський спектр, записаний під магічним кутом $54,7^\circ$ (Рис. 8), має стандартне співвідношення інтенсивностей ліній у секстеті та дублеті, та підтверджує розраховані надтонкі параметри для **M7**.

Монокристалічні зразки **M6** та **M8** з відхиленням вмісту сульфуру відносно селену на 10 % в меншу і більшу сторони відповідно мають нижчі $T_c = 16$ К (**M6**) та 10 К (**M8**). Їх Мессбауерівські спектри, записані в нормальній геометрії, мають схожі надтонкі параметри δ , ΔE_Q , $B_{\text{нт}}$, проте суттєвих змін при варіюванні складу

З метою більш детального дослідження фазової сегрегації було одержано серію нових сульфур-вмісних надпровідників складу $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ (**M5–M9**) у вигляді монокристалів за методом Бріджмена. Відповідно до досліджень магнетизації, сполуки із частково заміщеним селеном на сульфур показують надпровідний перехід в температурному інтервалі 10 – 29 К, а повністю S-заміщений зразок (**M9**) є ненадпровідним. Зразок із співвідношенням селену до сульфуру 1:1 (**M7**) переходить у надпровідний стан при 20,5 К. Аналогічно до зразків **M2–M4**, його Мессбауерівський спектр показує наявність двох позицій феруму, оскільки складається із магнітного секстету та квадрупольного дублету (Рис. 8). Секстет в спектрі **M7**, записаного в

надпровідника зазнає співвідношення спектральних інтенсивностей секстету і дублету (Рис. 9).

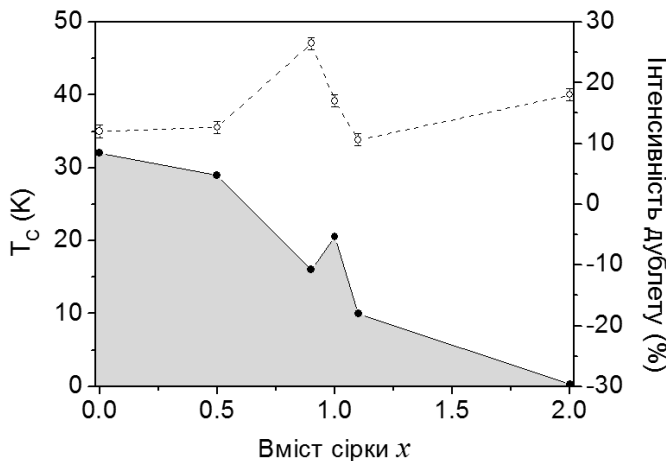


Рис. 9. Залежність критичної температури (суцільна лінія) та інтенсивності парамагнітного дублету в Мессбауерівському спектрі (штрихова лінія) від вмісту сульфуру в ряду сполук $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_{2-x}S_x$. Область надпровідності зафарбована на діаграмі сірим.

якої варіюється від 10,6 до 26,5 %. Локальний максимум на залежності T_c від вмісту сульфуру спостерігається для **M7**, в якому співвідношення Se:S складає 1:1.

Одержаний у вигляді монокристалу подвійний селенід феруму і талію $TlFe_{1,6}Se_2$ (**M10**) є, у відповідності із літературними даними, типовим антиферромагнетиком. Температурна поведінка його електричного опору R була досліджена під високим тиском у алмазній комірці із підведеними платиновими електродами. Нижче 7 ГПа сполука має напівпровідникові властивості, показуючи характерні залежності $R(T)$ з негативним знаком. При 7 ГПа характер температурної поведінки електричного опору змінюється на металічний з позитивним знаком $R(T)$. При подальшому підвищенні тиску до 7,5 ГПа спостерігається поява різкого падіння опору при 15 К, що асоційовано із надпровідним переходом. При тиску 8,9 ГПа величина T_c залишається на рівні 15 К, а при 10,0 ГПа надпровідний перехід стає більш плавним з $T_c = 10$ К. В діапазоні тиску 11,5 – 24,9 ГПа **M10** поводить себе як типовий метал.

Мессбауерівський спектр **M10** за атмосферного тиску представляє собою магнітний секстет, що відповідає єдиній кристалографічній позиції Fe. Таким чином, на відміну від Rb-вмісних зразків **M2–M9**, ізоструктурний Tl-вмісний **M10** не має фазової сегрегації і, як наслідок, є ненадпровідним за атмосферного тиску. Величина $\delta = 0,54(1)$ мм/с вказує на формальний ступінь окиснення Fe менший за +2, що узгоджується з елементним складом **M10**. Тензор градієнту електричного поля V_{zz} з $\eta = 0,75(5)$ утворює кут $\theta_{Bq} = 48(3)^\circ$ з вектором магнітного поля з $B_{HT} = 210,7(3)$ кОе, а кут між V_{zz} та кристалографічним напрямком c складає $\theta_{\eta q} = 47(3)^\circ$. На Рис. 10 зображені спектри **M10** під високим тиском, записані за температури рідкого гелію.

Єдиним ненадпровідним халькогенідом у цій серії виявився зразок із повністю заміщеним селеном на сульфур, $Rb_{0,8}Fe_{1,6}S_2$ (**M9**). Хоча так само, як і для надпровідних **M5–M8**, його Мессбауерівський спектр показує фазову сегрегацію, величина надтонкого поля $B_{HT} = 294,5(1)$ кОе в антиферромагнітній матриці **M9**, а також значення квадрупольного розщеплення $\Delta E_Q = 1,305(3)$ мм/с є помітно вищими за параметри селенвмісних аналогів. Таким чином, поступове заміщення селену на сульфур в системі $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_{2-x}S_x$ призводить до зниження T_c , але зі збереженням фазової сегрегації на антиферромагнітну матрицю та додаткову парамагнітну фазу, частка

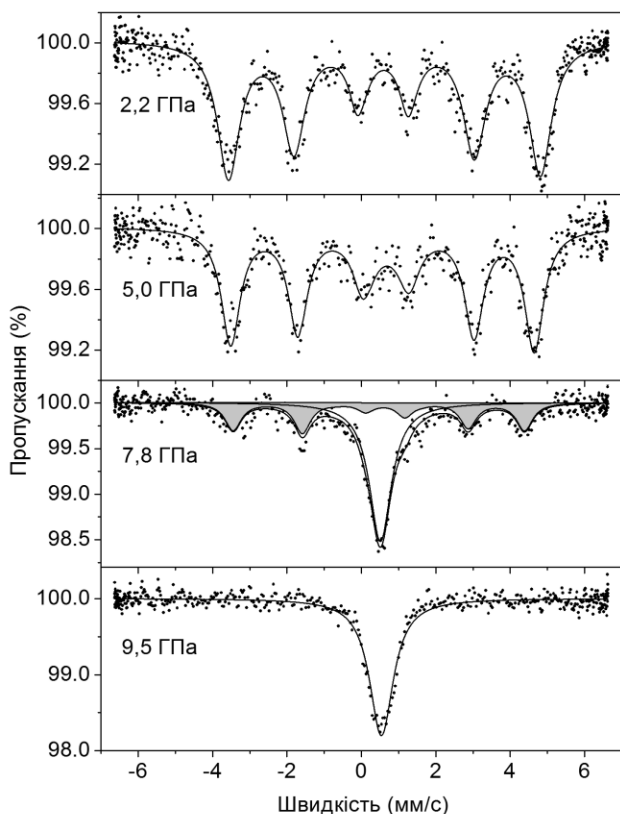


Рис. 10. Мессбауерівські спектри **M10** при $T = 4,2$ К під тиском.

характеристичні вібронні смуги в регіоні $2400 - 2600 \text{ см}^{-1}$. До тиску 50 ГПа зразок H_2S є гарним ізолятором, та при прикладенні напруги до 5 В протікання струму через матеріал не спостерігається. Зразок починає проводити електричний струм вище 50 ГПа, а температурна залежність його опору є типовою для напівпровідників. При 90 – 100 ГПа опір зразку падає нижче 10 Ом, що разом із зникненням прозорості свідчить про металізацію H_2S . Формально, він є «поганим» металом: його питомий опір при 100 К та тиску 110 ГПа складає $3 \cdot 10^{-5} \text{ ом/м}$.

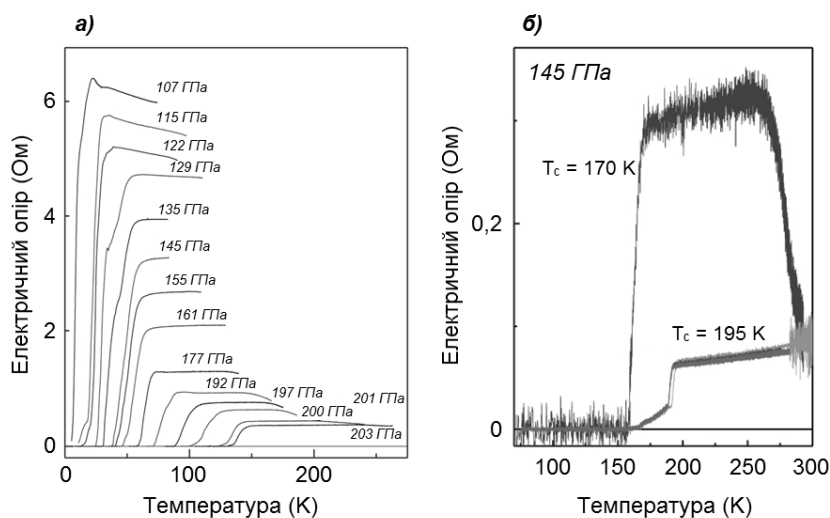


Рис. 11. Температурні залежності електричного опору H_2S під тиском, що було створено: *a)* при 100 К; *б)* при 220 К.

Прикладення тиску величиною 7,8 ГПа призводить до появи у спектрі нового немагнітного синглету з $\delta = 0,45(2) \text{ мм/с}$. При збільшенні тиску до 9,5 ГПа магнітний секстет в спектрі **M10** повністю перетворюється на синглет. Таким чином, прикладення тиску призводить до зникнення магнітного упорядкування у сполуці, її металізації та появи надпровідного переходу.

У четвертому розділі дисертації приведені результати дослідження металізації та спостереження надпровідного переходу у гідроген сульфіді під високим тиском. Після створення початкового тиску на рівні 5 ГПа в алмазній комірці з напиленими титановими електродами при температурі 200 К, зразок H_2S представляє собою тверду кристалічну сполуку з молекулярною ґраткою, раманівський спектр якої містить

В процесі охолодження металічного сірководню при 107 ГПа його електричний опір різко падає на 3 – 4 порядки, вказуючи на надпровідний перехід з $T_c = 23 \text{ К}$ (Рис. 11, *a*). Наступне збільшення тиску з невеликим кроком при $T = 100 \text{ К}$ призводить до поступового зростання T_c до 73 К при 177 ГПа. Однак, при 192 ГПа і вище T_c починає збільшуватись швидше і вже при 200 ГПа сягає 150 К.

Оскільки вимірювання опору вище 192 ГПа проводилось в більш широкому температурному інтервалі, було запропоновано, що немонотонний ріст T_c свідчить про кінетичний контроль ймовірної фазової трансформації зразку.

В повторному експерименті перед електричними вимірюваннями зразок відігрівався до кімнатної температури після створення високого тиску. У результаті своєрідного відпалу було досягнуто відтворюваних результатів температурної поведінки електропровідності. Так, зразок, охолоджений з 220 К до 4 К одразу після створення тиску 145 ГПа, в режимі нагрівання показав надпровідний перехід з $T_c = 170$ К (Рис. 11, б). Вище 250 К його електричний опір знову знижується, демонструючи відпал, що призводить до більш глибокої металізації. Після охолодження до 4 К відпалений зразок переходить у надпровідний стан при $T_c = 195$ К у трьох послідовних циклах нагрівання-охолодження. У надпровідному стані розрахована величина питомого опору складає 10^{-11} ом·м, що на два порядки менше, ніж питомий опір чистої металічної міді або срібла.

Під тиском 195 ГПа величина T_c для H_2S складає 185 К. В роботі показано, що прикладення зовнішнього магнітного поля асоційоване із зниженням T_c , що підтверджує надпровідний характер падіння електричного опору (Рис. 12, а). У магнітному полі, індукція якого перевищує величину першого критичного поля надпровідника B_{c1} , магнітні вихорі проникають в масив матеріалу, за рахунок чого T_c знижується. Тому для оцінки другого критичного поля B_{c2} , при якому надпровідність в зразку руйнується повністю, було побудовано залежність прикладеного поля B від критичної температури T_c (Рис. 12, б). Екстраполяція залежності $B(T_c)$ до $T_c = 0$ К дає величину $B_{c2} = 72(11)$ Тл.

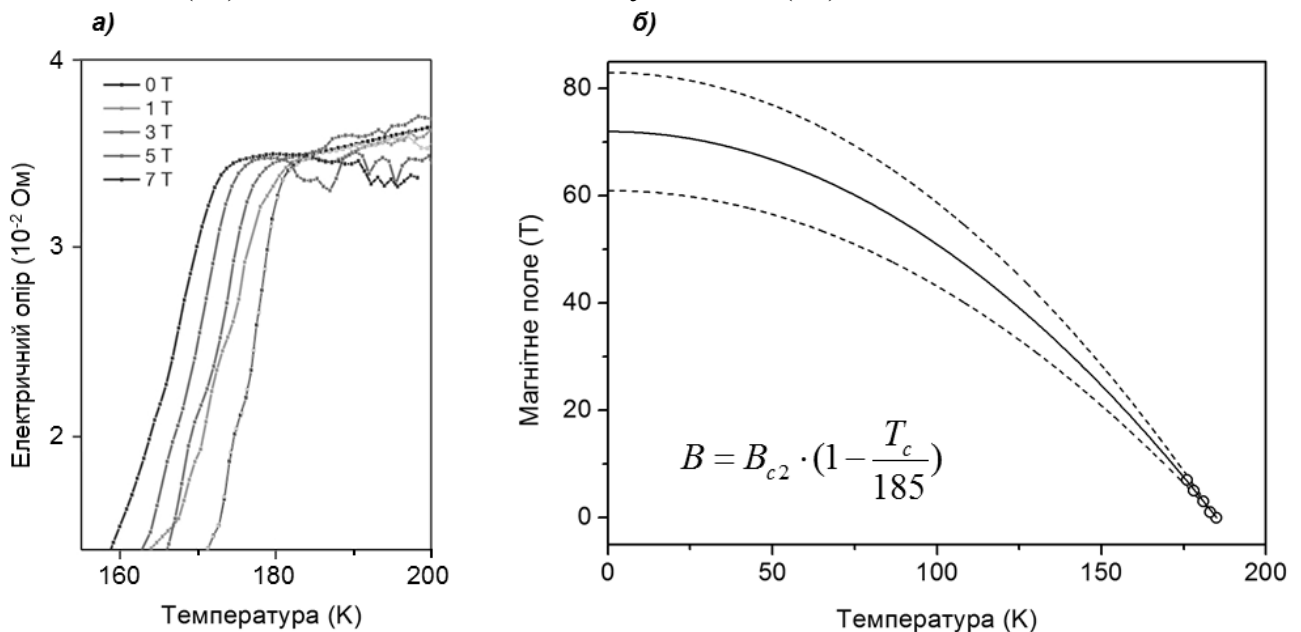
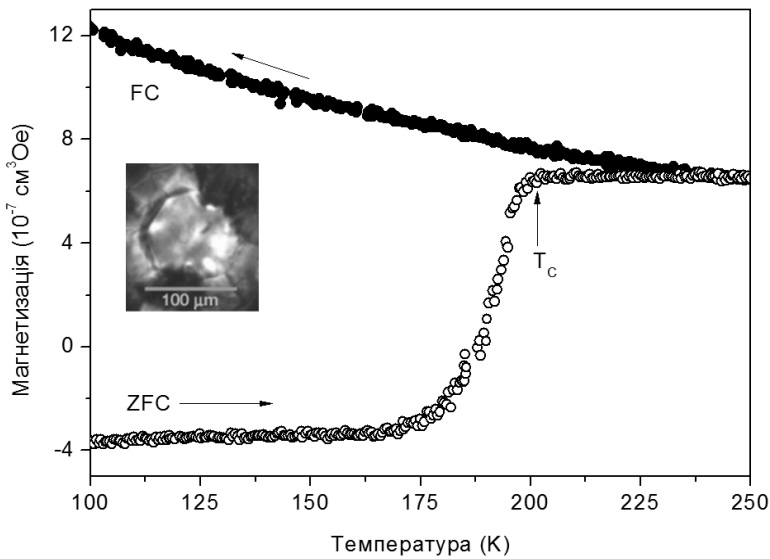


Рис. 12. Зниження T_c сірководню у зовнішньому магнітному полі: **а)** температурні залежності електричного опору зразку при 195 ГПа в полях від 0 до 7 Тл; **б)** залежність прикладеного поля від критичної температури: експериментальні точки та симуляція за допомогою рівняння $B(T_c)$, де 185 К відповідає температурі надпровідності у нульовому полі (штрихові криві показують похибку симуляції).

У якості підтвердження надпровідного переходу в роботі наводиться демонстрація ефекту Мейснера в гідроген сульфіді. Комірка високого тиску, заряджена сірководнем під тиском 155 ГПа, після відпалу за кімнатної температури



та охолодження до 100 К має негативний магнітний момент (після урахування поправки на магнетизацію пустої комірки) за рахунок надпровідного діамagnetизму. При нагріванні комірки зі зразком у зовнішньому магнітному полі 20 Oe величина магнетизації залишається сталою до 170 К, після чого починається зростання магнітного моменту вище нуля й перехід кривої $M(T)$ у парамагнітну область (Рис. 13). При $T_c = 203$ К ріст магнетизації припиняється, й подальше нагрівання комірки асоційоване із практично лінійною залежністю $M(T)$. Охолодження зразку в полі 20 Oe не показує ніяких особливостей на температурній залежності магнітного моменту,

вказуючи на те, що сірководень під тиском 155 ГПа є надпровідником другого типу, тобто нижче T_c він захоплює вихори магнітного поля. Перехід із діамagnetизму до парамагнітного стану на кривій ZFC є різким, що свідчить про однорідність зразку. Визначена $T_c = 203$ К при 155 ГПа є близькою до $T_c = 195$ К, встановленої при 145 ГПа на основі вимірювань електричного опору.

Ефект Мейснера в надпровідному сірководні під високим тиском також було показано за допомогою залежностей магнетизації від прикладеного зовнішнього магнітного поля при постійній температурі (Рис. 14). При температурах нижчих T_c збільшення магнітного поля призводить до зменшення величини магнетизації за абсолютною величиною, оскільки надпровідник виштовхується з поля. Магнітне поле з індукцією 350 Oe і вище починає проникати в масив сірководню, внаслідок чого залежність змінює свій знак на позитивний. Визначене із кривих $M(B)$ перше критичне поле B_{c1} складає 300 Oe. Збільшення поля вище B_{c1} призводить до проникнення магнітного потоку в масив надпровідника. При наступному зменшенні поля магнітні вихорі залишаються захопленими об'ємом надпровідника, а тому зворотній хід залежності $M(B)$ (чорні точки на Рис. 14) відрізняється від прямого ходу (білі точки). Таким чином, утворюється типовий надпровідний гістерезис у формі «метелика», що свідчить про надпровідність другого типу у сірководні під високим тиском.

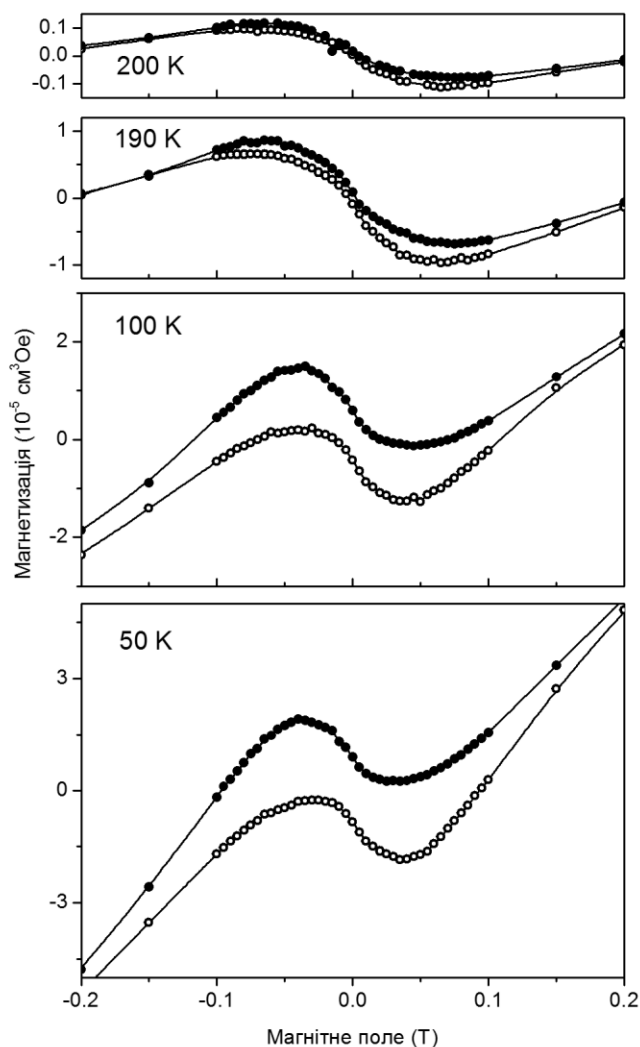


Рис. 14. Обрані залежності магнетизації сірководню при 155 ГПа від прикладеного магнітного поля.

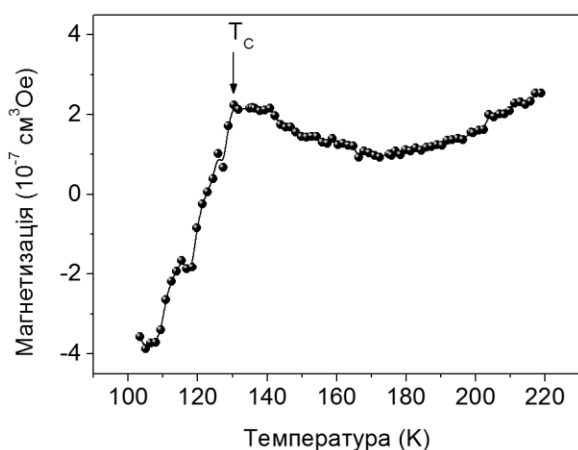


Рис. 15. Температурна залежність магнетизації дейтерій сульфідю під тиском 150 ГПа, записана в режимі нагрівання в полі 20 Ое, що показує надпровідний перехід з $T_c = 131$ К.

При температурах 200 – 203 К ширина надпровідного гістерезису сірководню при 155 ГПа стрімко зменшується. А при $T = 210$ К польова залежність магнетизації поводить себе повністю лінійно, що характерно для парамагнітного ненадпровідного стану. Лінійна апроксимація залежності поля, в якому спостерігається зміна знаку $M(B)$, від температури дозволяє визначити $T_c = 203,5$ К, що узгоджується із даними температурної залежності магнетизації. Розрахована величина $B_{c2} = 72(11)$ Тл дозволяє оцінити значення довжини когерентності надпровідника $\xi = 2,15(15)$ нм. Враховуючи експериментальне значення першого критичного поля $B_{c1} = 300$ Ое, величина глибини Лондонівського проникнення λ складає ≈ 125 нм.

З метою встановлення механізму надпровідності було отримано зразок дейтерій сульфідю D_2S в аналогічній комірці високого тиску. Подібно до H_2S , під тиском 3 – 10 ГПа D_2S є прозорою твердою речовиною, що має коливання у раманівському спектрі в діапазоні 1800 – 1900 cm^{-1} . Червоний зсув коливань є наслідком заміни гідрогену на дейтерій з вдвічі більшою атомною масою. Вище 90 ГПа зразок D_2S стає непрозорим через перехід у металічний стан. Після підняття тиску до 150 ГПа та відпалу при кімнатній температурі було одержано залежність магнетизації від температури в режимі нагрівання в полі 20 Ое (крива ZFC), що показана на Рис. 15. Перехід із діамагнітної у парамагнітну область завершується при $T_c = 131$ К, вище якої залежність $M(T)$ поводить себе квазілінійно. Зниження T_c в D_2S у порівнянні із H_2S свідчить про фононний механізм надпровідного спарювання, оскільки за теорією БКШ T_c

є пропорційною до $m^{-\alpha}$, де m – маса ізотопу, а α – емпірична стала, що складає 0,63 для пари H_2S/D_2S .

Таким чином, сірководень під тиском ~ 150 ГПа є класичним надпровідником другого типу з рекордно високою T_c , що перевищує на майже 40 К найвищу температуру надпровідності, відому на сьогодні для некласичної ВГНП купратної кераміки під тиском, та у п'ять разів T_c для класичного надпровідника MgB_2 . На користь такого висновку свідчать наступні експериментальні спостереження: 1) металічна температурна поведінка електричного опору та його різке падіння до нуля, зафіксоване в декількох незалежних експериментах; 2) виражений ізотопний ефект, що полягає у зниженні T_c при заміні 1H на 2D ; 3) зниження T_c при прикладенні зовнішнього магнітного поля внаслідок проникнення магнітного потоку в масив надпровідника; 4) різке падіння магнетизації нижче нуля при температурах нижче T_c , що демонструє ефект Мейснера.

ВИСНОВКИ

1. ^{57}Fe -Мессбауерівські дослідження надпровідного $FeSe$ та продуктів його інтеркаляції металічним літієм у рідкому аміаку показали збільшення електронної густини поблизу рівня Фермі, асоційованого зі значним зростанням T_c . Спостережена варіація квадрупольного розщеплення в інтервалі температур 240 – 290 К є свідченням термоактивованого руху йонів літію в інтеркальованих зразках $FeSe$. Детальний аналіз спектрів $Li_{0,6}(NH_2)_{0,2}(NH_3)_{0,8}Fe_2Se_2$ за низької температури дозволив виявити наявність додаткових магнітних позицій феруму, відносна кількість яких зростає із переходом у надпровідний стан з 10 % до 25 % при атмосферному тиску. Збільшення тиску призводить до пригнічення магнітного підспектру та зниження T_c , на основі чого зроблено висновок про провідну роль магнітних флуктуацій у надпровідному спарюванні в інтеркальованому $FeSe$.

2. Встановлено, що зникнення надпровідності при заміщенні феруму йонами купруму в $FeSe$ на рівні 4 % пов'язане із появою статичних магнітних моментів на атомах ^{57}Fe . При прикладенні тиску магнітні моменти стають динамічними, а їх відносна інтенсивність у спектрі зменшується, внаслідок чого надпровідність в $Cu_{0,04}Fe_{0,97}Se$ відновлюється. Показано, що зниження T_c у сполуці при збільшенні тиску вище 8 ГПа викликане плавним структурним переходом у гексагональну ненадпровідну фазу.

3. Структурні, магнітні та Мессбауерівські дослідження $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ під високим тиском виявили куполоподібну залежність T_c від прикладеного тиску: до 1,3 ГПа T_c зростає з 14 до 20 К, в діапазоні 1,3 – 4,8 ГПа T_c залишається сталою, а при вищому тиску надпровідність зникає внаслідок оборотного структурного переходу першого роду у фазу типу $NiAs$.

4. Показано, що фазова сегрегація на антиферомагнітну матрицю та додаткову надпровідну «фазу» в системі $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_{2-x}S_x$ ($x = 0 \div 2$) зберігається при заміщенні селену на сульфур. На основі магнітних досліджень встановлено, що T_c в даній серії сполук знижується при збільшенні вмісту сульфору, а в повністю заміщеному зразку $Rb_{0,8}Fe_{1,6}S_2$ надпровідність зникає. Показано, що при частковому заміщенні Fe на Cu ,

а також порушенні стехіометрії по Fe в $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ фазова сегрегація також зберігається, проте надпровідність повністю зникає.

5. Встановлено, що описаний раніше напівпровідник $\text{TlFe}_{1,6}\text{Se}_2$ під тиском 7 ГПа металізується, а при 7,5 – 8,9 ГПа стає надпровідником з $T_c = 15$ К. Мессбауерівські дослідження свідчать про зникнення магнітного упорядкування у сполуці при прикладенні тиску, пов'язаного із переходом у надпровідний стан. Зміна надтонких параметрів при металізації зразку вказує на структурний фазовий перехід.

6. Показано кореляцію надтонких параметрів ^{57}Fe та T_c в серії надпровідників на основі FeSe , що свідчить про залежність ефективності надпровідного спарювання від d -електронної густини, зокрема густини станів поблизу рівня Фермі.

7. У результаті вивчення поведінки електричного опору, у тому числі в зовнішньому магнітному полі, та магнітних досліджень встановлено, що сірководень є першим класичним ВТНП з $T_c = 203$ К під тиском 155 ГПа. На основі спостереженого ізотопного ефекту, що полягає у зниженні T_c до 131 К в D_2S , продемонстровано фононний механізм надпровідного спарювання.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Drozdov A.P. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system / A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, **S.I. Shylin** // Nature. – 2015. – Vol. 525. – P. 73–76. (*Особистий внесок здобувача: проведення магнітних досліджень під тиском, участь в створенні комірки, участь в транспортних дослідженнях, написання частини статті*).

2. **Shylin S.I.** Phase Separation in $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ Probed by Non-stoichiometry and Cu Doping / **S.I. Shylin**, V. Ksenofontov, S.A. Medvedev, V. Tsurkan, C. Felser // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2015. – Vol. 28, № 4 – P. 1315–1319. (*Особистий внесок здобувача: проведення Мессбауерівських досліджень, обробка експериментальних даних, їх аналіз та написання статті*).

3. **Shylin S.I.** Intercalation effect on hyperfine parameters of Fe in FeSe superconductor with $T_c = 42$ K / **S.I. Shylin**, V. Ksenofontov, S.J. Sedlmaier, S.J. Clarke, S.J. Cassidy, G. Wortmann, S.A. Medvedev, C. Felser // Europhysics Letters. – 2015. – Vol. 109, № 6 – P. 67004-p1–67004-p6. (*Особистий внесок здобувача: синтез, проведення магнітних та Мессбауерівських досліджень, обробка експериментальних даних, їх аналіз та написання статті*).

4. **Shylin S.I.** Iron (II) isothiocyanate complexes with substituted pyrazines: Experimental and theoretical views on their electronic structure / **S.I. Shylin**, I.A. Gural'skiy, D. Bykov, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, M. Hauka, I.O. Fritsky // Polyhedron. – 2015. – Vol. 87. – P. 147–155. (*Особистий внесок здобувача: синтез, налаштування Мессбауерівського спектрометра, проведення Мессбауерівських досліджень, обробка експериментальних даних, їх аналіз та написання статті*).

5. **Shylin S.I.** Correlation between T_c and Hyperfine Parameters of Fe in Layered Chalcogenide Superconductors / **S.I. Shylin**, V. Ksenofontov, S.A. Medvedev, C. Felser // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2016. – Vol. 29, № 3 – P. 573–576.

(Особистий внесок здобувача: синтез, проведення Мессбауерівських досліджень, обробка експериментальних даних, їх аналіз та написання статті).

6. Ksenofontov V. ^{57}Fe -Mössbauer study of LiNH_2 -intercalated FeSe: Evidence for spin fluctuations connected with superconductivity at $T_c = 43 \text{ K}$ / V. Ksenofontov, **S. Shylin**, S.A. Medvedev, G. Wortmann, S.J. Clarke, S. Sedlmaier, C. Felser // Joint International Conference on Nuclear Quadrupole Interactions 2014 and Symposium on Hyperfine Interactions, 21–26 September 2014: book of abstracts. – Canberra, Australia, 2014. – P. 40.

7. Ksenofontov V. Superconductivity and Magnetism in Iron Selenides / V. Ksenofontov, **S.I. Shylin**, S.A. Medvedev, G. Wortmann, S. Clarke, S. Sedlmaier, C. Felser // Superstripes-2015, 12–18 June 2015: book of abstracts. – Ischia, Italy, 2015. – P. 230.

8. **Shylin S.I.** Effect on hyperfine parameters of Fe by intercalation of Li/NH_3 spacer layer in FeSe superconductor / **S.I. Shylin**, V. Ksenofontov, I.O. Fritsky, S.J. Sedlmaier, S.J. Clarke, G. Wortmann // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 13–18 September 2015: book of abstracts. – Hamburg, Germany, 2015. – P. 287.

9. **Шилін С.І.** Надпровідність $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ під високим тиском / **С.І. Шилін**, В.Г. Ксенофонов, І.О. Фрицький // Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 18–20 травня 2016: збірник тез доповідей. – Київ, 2016. – С. 148.

10. **Shylin S.I.** Spin Fluctuations in FeSe-Based Superconductors under Pressure / **S.I. Shylin**, V. Ksenofontov, I.O. Fritsky // 2nd Mediterranean Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 31 May – 3 June 2016: book of abstracts. – Cavtat, Croatia, 2016. – P. 55.

11. **Shylin S.** Magnetic fluctuations in $\text{Li}_x(\text{NH}_3)_y(\text{NH}_2)_{1-y}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ superconductor under pressure / **S. Shylin**, V. Ksenofontov // International Conference on Hyperfine Interactions and their Applications, 3–8 July 2016: book of abstracts. – Leuven, Belgium, 2016. – P. 2A17.

АНОТАЦІЯ

Шилін С.І. Вивчення надпровідності класичного і некласичного типів у халькогенідах під високим тиском. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена дослідженню механізму надпровідності у халькогенідних надпровідниках під високим тиском, вивченню їх електричних, магнітних та спектроскопічних характеристик. Детальне дослідження Мессбауерівських спектрів селеніду феруму та продуктів його інтеркаляції металічним літієм дозволило встановити роль магнітних флуктуацій у надпровідному спарюванні. Було встановлено, що прикладення тиску до $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ на рівні декількох ГПа призводить до зростання критичної температури, проте під

високим тиском близько 8 ГПа надпровідність зникає через структурний фазовий перехід. Показано кореляцію надтонких параметрів ^{57}Fe та T_c в серії халькогенідів феруму, що свідчить про залежність ефективності надпровідного спарювання від d -електронної густини, зокрема густини станів поблизу рівня Фермі. У результаті вивчення поведінки електричного опору, у тому числі в зовнішньому магнітному полі, та магнітних досліджень встановлено, що сірководень є першим класичним високотемпературним надпровідником з рекордно високою критичною температурою 203 К під високим тиском. На основі спостереженого ізотопного ефекту, що полягає у зниженні критичної температури до 131 К в дейтерованому сірководні, продемонстровано фононний механізм надпровідного спарювання.

Ключові слова: халькогеніди феруму, надпровідність, Мессбауєрівська спектроскопія, ефект Мейснера, високий тиск.

АННОТАЦІЯ

Шилин С. И. Изучение сверхпроводимости классического и неклассического типов в халькогенидах под высоким давлением. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена изучению механизма сверхпроводящего спаривания в халькогенидах под высоким давлением. В качестве неклассических сверхпроводников в работе рассматриваются исходный и допированный медью селенид железа, двойные селениды железа и одновалентных металлов, а также продукты интеркаляции FeSe литийсодержащими соединениями. Исследование электронной структуры селенида железа и его производных при помощи Мессбауэровской спектроскопии указывает на прямую зависимость критической температуры сверхпроводников от d -электронной плотности железа, которая характеризуется его сверхтонкими параметрами: изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением. Для интеркалированного соединения $\text{Li}_x(\text{NH}_3)_y(\text{NH}_2)_{1-y}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ было установлено, что при приближении к критической температуре 42 К наблюдается возрастание магнитных флуктуаций. Под высоким давлением критическая температура соединения уменьшается, как и доля магнитных флуктуаций в Мессбауэровском спектре. Взаимосвязь магнетизма и сверхпроводимости также была продемонстрирована на примере серии новых сверхпроводящих соединений состава $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0 \div 2$), для которых наблюдается наноразмерная фазовая сепарация на антиферромагнитную и сверхпроводящую парамагнитную «фазы». В случае с $\text{TlFe}_{1,6}\text{Se}_2$, который является при атмосферном давлении обычным полупроводником, фазовой сегрегации не наблюдается, а соединение полностью антиферромагнитно упорядочено. Однако, под высоким давлением удельное сопротивление соединения уменьшается, при 7 ГПа достигается металлическая проводимость, а при 7,5 ГПа наблюдается сверхпроводящий переход при 15 К. Дальнейшее повышение давления приводит к исчезновению сверхпроводимости. В Мессбауэровских спектрах соединения

наблюдается исчезновение антиферромагнитного упорядочения при 7,8 ГПа, что, по видимому, приводит к возможности сверхпроводящего спаривания. В качестве потенциального классического сверхпроводника был выбран сероводород, который, согласно расчетам, металлизирован под высоким давлением. Было показано, что при 145 ГПа происходит резкое падение электрического сопротивления металлического сероводорода при $T_c = 195$ К. Для подтверждения сверхпроводящего перехода, нами была сконструирована миниатюрная алмазная ячейка высокого давления для магнитных исследований. Под давлением 155 ГПа был продемонстрирован переход образца в диамагнитное сверхпроводящее состояние при рекордно высокой температуре 203 К.

Ключевые слова: халькогениды железа, сверхпроводимость, Мессбауэровская спектроскопия, эффект Мейснера, высокое давление.

SUMMARY

Shylin S. I. Investigation of conventional and unconventional superconductivity in chalcogenides under high pressure. – Manuscript.

Dissertation for a candidate degree in chemistry, speciality 02.00.04 – physical chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, MES of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to the investigation of superconducting pairing mechanism in chalcogenides under high pressure, their electric, magnetic and spectroscopic properties. Detailed temperature and pressure dependent studies of Mössbauer properties of FeSe and its intercalates allowed to clarify the leading role of magnetic fluctuations in superconducting pairing. It was shown that superconducting transition temperature of FeSe_{0.5}Te_{0.5} increases under pressure, but above ca. 8 GPa superconductivity disappears due to the structural phase transition. The correlation between hyperfine parameters of ⁵⁷Fe and T_c in a series of iron chalcogenides was established. That evidenced the efficiency of superconducting pairing depends on the 3d-electron density, *i.e.* on the density of states at the Fermi level. In contrast to unconventional Fe-based superconductors, hydrogen sulfide under pressure possesses phonon mechanism of superconductivity. Resistivity as well as magnetic measurements under pressure evidenced a high-temperature superconductivity in H₂S with T_c as high as 203 K. The conventional type of superconductivity was proved by the decrease of critical temperature to 131 K in D₂S. The fundamental parameters of hydrogen sulfide, the coherence length and London penetration depth, were determined and evidenced that H₂S is the type-II superconductor.

Keywords: iron chalcogenides, superconductivity, Mössbauer spectroscopy, Meissner effect, high pressure.