

Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

На правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
Фрицький Ігор Олегович
доктор хімічних наук, професор

Київ – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	12
1.1 Явище надпровідності.....	12
1.1.1 Класифікація надпровідників.....	14
1.1.2 Теорії надпровідності.....	17
1.1.3 Основні типи надпровідних матеріалів.....	19
1.1.4 Методи дослідження надпровідників.....	24
1.1.5 Надпровідність під високим тиском.....	30
1.2 Надпровідність в халькогенідах феруму.....	33
1.2.1 Роль нестехіометрії в FeSe та поняття нематичності.....	34
1.2.2 Надпровідність FeSe під тиском та роль магнітних флуктуацій.....	37
1.2.3 Фази FeSe _{1-x} Te _x та хімічний тиск.....	40
1.2.4 Внесення магнітних домішок в FeSe.....	41
1.2.5 Фазова сегрегація в надпровідниках зі структурним типом ThCr ₂ Si ₂	42
1.2.6 ВТНП на основі інтеркальованого FeSe.....	45
1.2.7 ВТНП в тонких плівках FeSe.....	46
1.3 Надпровідність в гідридних матеріалах під високим тиском.....	47
1.3.1 Надпровідні силан SiH ₄ та фосфін PH ₃	47
1.3.2 Потенційні надпровідники на основі гідридів.....	49
1.4 Короткі висновки та постановка задачі дослідження.....	50
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	53
2.1 Синтез надпровідних халькогенідів феруму(II).....	53
2.1.1 Вирощування монокристалів халькогенідів феруму(II).....	53
2.1.2 Одержання полікристалічних зразків халькогенідів феруму(II).....	56
2.2 Рутинні методи дослідження надпровідників.....	58
2.2.1 Порошкова рентгенівська дифракція.....	58

	3
2.2.2 Рентгеноспектральний мікроаналіз.....	58
2.2.3 Дослідження магнітної сприйнятливості.....	59
2.2.4 Аналітичні методи.....	60
2.3 Методи дослідження під високим тиском.....	60
2.3.1 Синхротронні структурні дослідження.....	61
2.3.2 Магнітні дослідження під тиском.....	62
2.3.3 Дослідження електричного опору під тиском.....	63
2.4 ⁵⁷ Fe-Мессбауерівська спектроскопія.....	63
2.4.1 Дослідження за нормального тиску.....	64
2.4.2 Дослідження під високим тиском.....	67
2.4.3 Синхротронні Мессбауерівські дослідження.....	68
2.5 Методологія одержання та дослідження H ₂ S під високим тиском.....	69
2.5.1 Дослідження електропровідності.....	70
2.5.2 Дослідження магнітних властивостей.....	72
РОЗДІЛ 3 НЕКЛАСИЧНА НАДПРОВІДНІСТЬ В ХАЛЬКОГЕНІДАХ	
ФЕРУМУ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ.....	74
3.1 Ефект інтеркаляції на надпровідність FeSe.....	74
3.1.1 Особливості поведінки надтонких параметрів FeSe та його інтеркалятів.....	75
3.1.2 Спостереження магнітних флуктуацій в Li _{0,6} (NH ₂) _{0,2} (NH ₃) _{0,8} Fe ₂ Se ₂	79
3.1.3 Надпровідність та магнітні флуктуації в Li _{0,6} (NH ₂) _{0,2} (NH ₃) _{0,8} Fe ₂ Se ₂ під високим тиском.....	82
3.2 Механізм надпровідності в Cu _{0,04} Fe _{0,97} Se під високим тиском.....	85
3.2.1 Термічна поведінка надтонких параметрів.....	85
3.2.2 Магнетизм та фазова трансформація під високим тиском.....	88
3.3 Надпровідність в FeSe _{0,5} Te _{0,5} під високим тиском.....	92
3.3.1 Загальна характеристика монокристалічного надпровідника FeSe _{0,5} Te _{0,5} за атмосферного тиску.....	93
3.3.2 Магнітні властивості під тиском.....	94

3.3.3 Структурний фазовий перехід під тиском.....	95
3.4 Дослідження фазової сегрегації в монокристалах $Rb_nFe_mSe_{2-x}S_x$	99
3.4.1 Ефект допування та нестехіометрії.....	99
3.4.2 Ефект заміщення халькогену.....	104
3.5 Металізація та надпровідність $TiFe_{1,6}Se_2$ під високим тиском.....	111
3.5.1 Поява надпровідного переходу з $T_c = 15$ К.....	113
3.5.2 Зникнення магнітного упорядкування.....	114
3.6 Кореляція між надтонкими параметрами та T_c в халькогенідах феруму.....	116
РОЗДІЛ 4 КЛАСИЧНА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА НАДПРОВІД-	
НІСТЬ В ГІДРОГЕН СУЛЬФІДІ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ.....	119
4.1 Металізація H_2S та поява надпровідності.....	119
4.2 Спостереження ефекту Мейснера в надпровідному гідроген сульфіді.....	123
4.3 Ізотопний ефект.....	128
ВИСНОВКИ.....	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	133
ДОДАТКИ.....	157

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВТНП	– високотемпературна надпровідність
T_c	– критична температура
B_c	– критичне магнітне поле
БКШ	– (теорія) Бардіна, Купера, Шріффера
РЗЕ	– рідкісноземельні елементи
ЯМР	– ядерний магнітний резонанс
ZFC	– охолодження в нульовому полі (<i>від англ. “zero-field cooling”</i>)
FC	– охолодження в полі (<i>від англ. “field cooling”</i>)
R	– електричний опір
ρ	– питомий електричний опір
χ	– магнітна сприйнятливність
M	– магнетизація
V_{zz}	– тензор градієнту електричного поля
δ	– ізомерний зсув
ΔE_Q	– константа квадрупольного розщеплення
B_{HT}	– надтонке поле
СМД	– синхротронне Мессбауерівське джерело
Θ_D	– температура Дебая
D_F	– густина станів на рівні Фермі

ВСТУП

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 Андреевське 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 водню, 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 K) 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 K.

Експериментально показано, що гідроген сульфід під високим тиском внаслідок металізації є типовим надпровідником з винятково високою температурою переходу 203 K, що на 39 K 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 обсяг 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.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Явище надпровідності

Поділ матеріалів за типом електропровідності на провідники, напівпровідники та ізолятори відбувався задовго до винайдення радіо [1]. Для провідників, здебільшого металів, було відомо, що електричний опір лінійно залежить від температури, а лінійна апроксимація цієї залежності давала негативне значення опору в районі 0 К. Однак уявлення фізиків про природу металів полягали в тому, що електропровідність здійснюється шляхом переносу електронів, а опір обумовлений зіткненнями з атомами. Лінійне падіння опору при охолодженні цілком пояснювало це припущення, але за дуже низьких температур електрони мали б «конденсуватися» на атомах, і електричний опір різко би зростав [2]. З появою можливості досягнення температур нижче рідкого гелію, Камерлінг-Оннес в 1911 році, намагаючись підтвердити цю гіпотезу, несподівано зареєстрував різке падіння електричного опору до нуля в металічній ртуті при 4,15 К [3]. Спостережений ефект був названий надпровідністю.

В сучасній літературі надпровідність визначається як здатність матеріалу проводити електричний струм без опору нижче деякої критичної температури [4]. Іншими, словами електричний опір надпровідника $R = 0$, що на прикладі сплаву Nb_3Sn було продемонстровано експериментально: індукований постійний електричний струм в замкнутому провіднику протікав по колу декілька років практично без втрат [5]. Для чистих надпровідних матеріалів, як правило, металів та їх сплавів, перехід у надпровідний стан відбувається різко, в інтервалі 10^{-3} К, а тому для характеристики переходу використовують критичну температуру надпровідності T_c . Такий перехід є фазовим переходом другого роду,

оскільки супроводжується різкою зміною теплоємності матеріалу, магнітної, діелектричної сприйнятливостей тощо. Однак, ширина інтервалу надпровідного переходу залежить від однорідності матеріалу, його кристалічності, наявності дефектів, стехіометрії, внутрішніх напруг, а тому на практиці часто користуються величиною початку надпровідного переходу T_{onset} [6], нижче якої починається зниження електричного опору (Рис. 1).

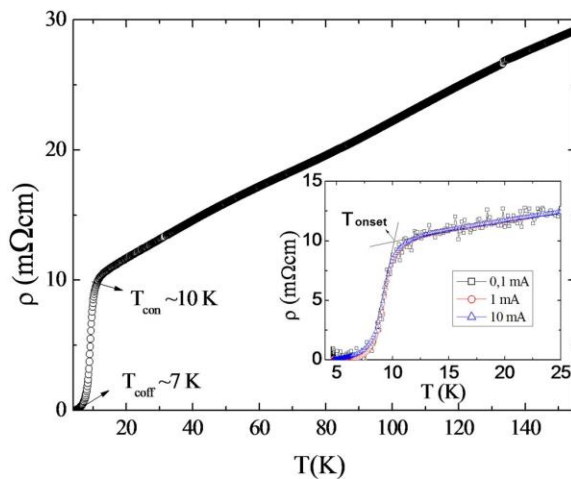


Рис. 1. Залежність питомого опору FeSe, допованого 0,1 % FeF₃, від температури [6].

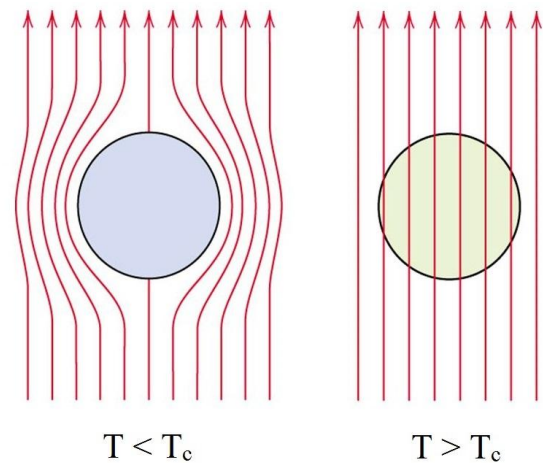


Рис. 2. Схема, що ілюструє витіснення надпровідника з магнітного поля нижче T_c .

Оскільки в речовині в надпровідному стані постійно існує внутрішній струм, його носії, перебуваючи у безперервному русі, створюють магнітне поле, лінії якого направлені протилежно прикладеному зовнішньому магнітному полю. Індуковане магнітне поле, в свою чергу, породжує вихровий струм, що спрямований протилежно індукованому струму, але рівний за величиною. Таким чином, в об'ємі надпровідника відсутні і магнітне поле, і струм. Його об'єм повністю екранується тонким шаром, на глибину якого проникає зовнішнє магнітне поле і повністю компенсується в ньому. Тобто струм в надпровіднику існує лише у тонкому приповерхневому шарі, магнітне поле якого повністю руйнує зовнішнє поле. Явище, що полягає у витісненні магнітного поля з об'єму надпровідника (Рис. 2) було вперше спостережено в 1933 році та має назву ефект Мейснера [7]. У зовнішньому магнітному полі при дослідженні магнітної сприйнятливості

надпровідник поводить себе як діаманетик, однак насправді він не є таким, оскільки під приповерхневим шаром його намагніченість рівна нулю.

1.1.1 Класифікація надпровідників

За взаємодією з магнітним полем. Вперше природа ефекту Мейснера була пояснена братами Фріцом та Хайнцом Лондонами. Вони показали, що зовнішнє магнітне поле проникає в надпровідник на деяку глибину λ [8], що на сьогодні має в літературі назву лондонівської глибини проникнення [9]. На основі рівнянь Максвела Лондонами було запропоновано взаємозв'язок λ та магнітного поля:

$$\frac{4\pi\lambda^2}{c}\nabla\times J + B = 0, \quad (1)$$

де J – густина струму, B – магнітна індукція, c – швидкість світла. Розв'язок цього рівняння для надпровідника з лінійними розмірами, що набагато перевищують λ дає:

$$B(\xi) = B(0) \cdot e^{-\xi/\lambda}, \quad (2)$$

де $B(\zeta)$ – індукція магнітного поля на глибині ζ під поверхнею. Таким чином, магнітне поле стрімко послаблюється в шарі товщиною λ , що для металів складає близько 10^{-2} мкм.

У випадку, коли на глибині λ виштовхування зовнішнього магнітного поля відбувається повністю, говорять про надпровідність першого типу та повний ефект Мейснера. Надпровідниками першого типу, як правило, є прості метали (ртуть, свинець, тантал та ін.). У випадку, коли виштовхування відбувається лише частково (частковий ефект Мейснера), надпровідники відносять до другого типу. Більшість відомих на сьогодні надпровідних сплавів, а також сполук на основі купратної кераміки, органічних та халькогенідних надпровідників, у тому числі представлених в даному дисертаційному дослідженні, є надпровідниками другого типу. В такому випадку, в об'ємі матеріалу існують кругові струми, що створюють магнітне

поле, яке заповнює не весь об'єм, а існує лише у вигляді окремих ниток – вихорів Абрикосова. Однак електричний опір надпровідників другого типу також рівний нулю нижче T_c .

У надпровідниках першого і другого типу надпровідність руйнується в зовнішньому магнітному полі, що перевищує $B_c(T)$ – певне критичне поле за даної температури:

$$B_c(T) = B_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right), \quad (3)$$

де $B_c(0)$ – критичне поле за $T = 0$ К. Для надпровідників першого типу руйнування надпровідного стану відбувається миттєво при перевищенні критичного поля, у той час як для надпровідників другого типу розрізняють два критичних поля. За $B_c > B_{c1}$ поле проникає в об'єм матеріалу лише у вигляді вихорів Абрикосова, але не руйнує надпровідність; при полях вищих B_{c2} відбувається повне проникнення та зникнення надпровідності. Кожен такий вихор має ненадпровідну серцевину з радіусом порядку довжини когерентності ξ , навколо якої в області з радіусом порядку лондонівської глибини проникнення λ тече надпровідний струм і створює магнітне поле, що співпадає з напрямком зовнішнього магнітного поля. Розподілення магнітного поля в окремому вихорі дається співвідношенням Абрикосова:

$$B(r) = \sqrt{\frac{\lambda}{r}} e^{-r/\lambda}, \quad (4)$$

де r – радіус ядра. Вихори, що проникають у надпровідник при полях вищих B_{c1} , рівномірно розподілені в об'ємі надпровідної речовини на відстані порядку λ один від одного. При збільшенні зовнішнього магнітного поля густина вихорів зростає, досягаючи величини ξ при $B_c = B_{c2}$, вихори торкаються один одного своїми нормальними (ненадпровідними) серцевинами, і відбувається фазовий перехід у ненадпровідний стан.

За критичною температурою. В залежності від величини T_c в нульовому магнітному полі прийнятно розрізняти низькотемпературні та високотемпературні (ВТНП) надпровідні матеріали. За різними варіантами

класифікації до першої групи відносять надпровідники з $T_c < 30$ К, або з $T_c < 40$ К, або з $T_c < 77$ К. Як правило, умовна межа в 30 К використовується дослідниками, що працюють з надпровідниками на основі феруму, оскільки для останніх характерним діапазоном критичних температур є 32 – 55 К [10]. За іншим варіантом область ВТНП починається з 40 К, тому що найвища відома на сьогодні критична температура в надпровіднику класичного типу MgB_2 складає 39 К [11]. Такий варіант поділу є найбільш вдалим, оскільки враховує фізичну природу надпровідності та відокремлює класичні надпровідники від некласичних. Межа в 77 К, що відповідає температурі кипіння рідкого азоту за атмосферного тиску, використовується, як правило, дослідниками, які працюють з купратною керамікою, для якої характерні дуже високі значення критичної температури [12]. Новітній варіант класифікації надпровідників за Акіміцу передбачає поділ на три групи за традиційною японською системою ранжування: Ume (“Слива”) – $T_c < 77$ К, Take (“Бамбук”) – $T_c = 77 - 160$ К та Matsu (“Кедр”) – $T_c > 160$ К [13].

За теорією надпровідності. В залежності від теорії, що пояснює механізм надпровідності в речовині, прийнято розрізняти класичні (або звичайні) та некласичні надпровідники. Класична надпровідність зустрічається, як правило, в металах, їх сплавах та деяких бінарних сполуках. Вона може бути пояснена в межах теорії Бардіна, Купера, Шриффера (БКШ), що полягає в утворенні в надпровідному стані куперівських пар – сумісного існування пари електронів, утвореної з електронного газу, з протилежними спінами і імпульсами [14]. Таким чином, класичні надпровідники повинні мати металічну кристалічну ґратку, металічну провідність вище T_c та не мати статичних магнітних моментів.

Механізм провідності у некласичних надпровідниках, до яких відносяться сполуки феруму, купратна кераміка тощо, не може бути пояснений лише на основі утворення куперівських пар. Окремий випадок представляють матеріали, для яких спостерігається співіснування надпровідності та статичного магнетизму (феро- чи антиферо-), що в

класичному розумінні БКШ є неможливим [15]. Єдиної теорії, що пояснювала б та надійно прогнозувала властивості усіх надпровідних матеріалів, на сьогодні не існує.

1.1.2 Теорії надпровідності

На основі уявлень братів Лондонів про природу надпровідності перша феноменологічна теорія цього явища була розроблена радянськими фізиками Гінзбургом та Ландау [16]. В межах цієї теорії носії заряду описують у вигляді хвильової функції за допомогою лагранжиана:

$$L = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla \psi \nabla \psi^* + \alpha |\psi|^2 + \beta |\psi|^4, \quad (5)$$

де α та β – емпіричні сталі. Надпровідний стан є більш упорядкованим у порівнянні зі звичайним станом речовини: при $T < T_c$ встановлюється деякий когерентний стан, в якому електрони є нерозрізненими один від одного. Кількісною оцінкою такої упорядкованості системи в теорії Гінзбурга-Ландау є квадрат хвильової функції, що має назву параметра порядку. При $T > T_c$ параметр порядку $|\psi|^2 = 0$, а у надпровідному стані приймає значення $0 < |\psi|^2 < 1$. Припущення про принцип нерозрізненості дозволяє розв'язати рівняння (5) та одержати вирази для довжини когерентності:

$$\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{\pi e B_{c2}}}, \quad (6)$$

а також для Лондонівської глибини проникнення [17]:

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{4\mu_0 e^2 \psi_0^2}}, \quad (7)$$

де ψ_0 – рівноважне значення хвильової функції в нульовому полі. Співвідношення Лондонівської глибини та довжини когерентності (параметр Гінзбурга-Ландау κ) дозволяє визначити тип надпровідника:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}. \quad (8)$$

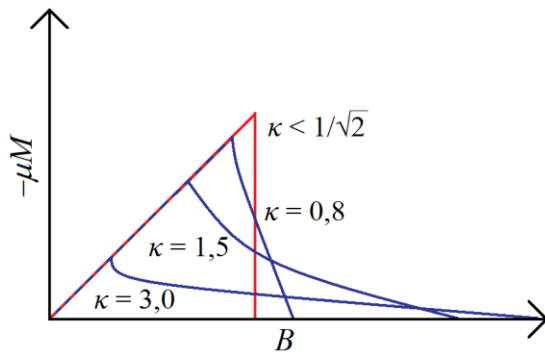


Рис. 3. Залежність магнетизації від магнітного поля для надпровідників з різним κ [1].

Для надпровідників першого типу $\kappa < \sqrt{1/2}$, а для другого типу $\kappa > \sqrt{1/2}$. Фактично, величина κ показує толерантність матеріалу у надпровідному стані до зовнішнього магнітного поля (Рис. 3). В обох випадках магнетизація речовини лінійно зменшується за абсолютною величиною із збільшенням поля до величини B_c (або B_{c1} для другого типу). Вище критичного поля магнетизація або стрімко падає до нуля (перший тип), або повільно починає зростати до досягнення B_{c2} . Як правило, величина B_{c2} складає десятки тесла та є недосяжною у лабораторних умовах [18].

Найбільш розповсюдженою на сьогодні є теорія надпровідності БКШ. Вважається, що електрони, котрі знаходяться поблизу рівня Фермі, у результаті взаємодії з фононами кристалічної решітки, здатні притягатися один до одного, утворюючи куперівські пари. Такі пари є бозонами, а тому на них не розповсюджується заборона Паулі: вони при достатньо низьких температурах конденсуються, утворюючи конденсат Бозе-Ейнштейна, що здатний рухатись по надпровіднику без зіткнень з решіткою та іншими електронами, тобто без опору. Об'єднуюватись у пари здатні електрони, енергія яких не перевищує енергію рівня Фермі на $h\nu_D$, де ν_D – Дебаївська частота кристалічної ґратки. Перехід у надпровідний стан відбувається, коли за даної температури ширина забороненої зони стає достатньо малою для «конденсації» електронів поблизу рівня Фермі [19].

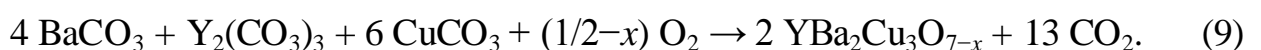
Важливим наслідком теорії БКШ є ізотопний ефект, що полягає у залежності критичної температури від ізотопного складу надпровідника. Оскільки ν_D є обернено пропорційною до квадратного кореня маси атома, то T_c має зменшуватись при збільшенні маси ізотопу. Вперше цей ефект було продемонстровано на прикладі металічної ртуті, для якої за природного

ізотопного складу (середня $M = 200,6$) $T_c = 4,156$ К, а для ^{198}Hg $T_c = 4,177$ К [20].

Класична теорія БКШ побудована на припущенні, що лише s -електрони металів приймають участь у надпровідному спарюванні, і численні приклади та квантово-механічні розрахунки підтверджують провідну роль s -орбіталей в механізмі надпровідності в простих металах та їх сплавах [21]. Однак після відкриття високотемпературної надпровідності в купратах [22], теорія БКШ виявилась неспроможною пояснити високі значення T_c , V_{c1} та V_{c2} . Було запропоновано, що надпровідність в купратах зумовлена Ян-Теллорівськими динамічними переходами [23]. Наступне розширення спектру ВТНП матеріалів призвело до того, що для кожного нового надпровідника розроблялась своя теорія надпровідності. Так, наприклад, вважається, що у надпровідних пінітидах та халькогенідах феруму(II) конденсуються валентні d -електрони феруму, а процес спарювання обумовлений магнітними флуктуаціями [24-26] або нематичними переходами [27-29].

1.1.3 Основні типи надпровідних матеріалів

Після відкриття надпровідності в деяких простих металах за низьких температур властивості надпровідників вдавалось покращувати лише у сплавах та інтерметалідах, комбінуючи надпровідні метали у різних співвідношеннях. Так, довгий час рекорд надпровідності належав Nb_3Ge з $T_c = 23$ К [30]. Проте, 1986 року Швейцарські фізики Беднорц та Мюллер зафіксували надпровідний перехід при 35 К у системі $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ [31], за що отримали Нобелівську премію. Згодом, заміною лантану на ітрій було одержано надпровідну перовскітоподібну сполуку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, також відому в літературі як «фаза Y123», з $T_c = 92$ К [32]. Синтез даної надпровідної фази може бути здійснений твердофазною реакцією за температури ≈ 1200 °С:



Надпровідні властивості фази Y123 є надзвичайно чутливими до вмісту кисню в сполуці (x). Найвище значення $T_c = 95$ К було досягнуто у фазі з $x = 0,07$ [33]. Подальша модифікація катіонного складу купратів призвела до появи цілого сімейства ВТНП. Так, критичні температури $T_c = 20, 85$ та 110 К були досягнуті в системі $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+x}$ для $n = 1, 2$ та 3 відповідно [34]. Як і для купратів на основі РЗЕ, в даних фазах існує нестехіометрія по кисню, яка є критичною для існування надпровідного стану. Іншим шляхом модифікації надпровідних властивостей стала заміна лантану на талій: першим представником цієї серії стала фаза $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ з $T_c = 122$ К [35]. Незалежно були розроблені підходи до синтезу фаз з подвійним вмістом талію складу $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ з $n = 1, 2$ та 3 , які показали переходи при $T_c = 80, 108$ та 125 К [36]. Для їх одержання суміш оксидів купруму(II), талію(III) та карбонатів кальцію й барію прожарюють при 900 °С у струмі кисню впродовж 24 годин.

Найвищі критичні температури, досягнуті на сьогодні, мають меркурій-вмісні купратні фази $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, для яких величини $T_c = 94$ ($n = 1$), 128 ($n = 2$) та 134 К ($n = 3$) [37-38]. Однак, незважаючи на високі величини T_c та V_c , надпровідні матеріали на основі купратної кераміки не знайшли належного застосування у промисловості за декількох причин. В першу чергу, синтез бісмут-, талій- та меркурій-вмісних купратів ускладнений у порівнянні із низькотемпературним $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ через існування як мінімум трьох різних шаруватих фаз з різними надпровідними властивостями. Як правило, вони утворюються з численними дефектами, що призводить до зниження T_c , різкого зменшення різкості переходу, ненульового електричного опору нижче T_c тощо [39-40]. По-друге, кількість фазових переходів в циклах нагрівання й охолодження для купратних надпровідників є обмеженою, про що свідчить невідтворюваність кривих переходу в послідовних циклах вимірювання електричного опору [41]. Також важливою проблемою є токсичність купратних матеріалів на основі важких металів, зокрема талію та меркурію [42].

Після досягнення високих T_c у купратах, що представляють клас неklasичних надпровідних матеріалів, класична надпровідність за рекордно високої температури $T_c = 39$ К була знайдена в інтерметаліді MgB_2 [11]. Сполука має шарувату структуру з шарами магнію та бору, що чергуються. Згодом, висока T_c в MgB_2 була пояснена особливою будовою поверхні Фермі, що забезпечує незвичне існування одразу двох надпровідних щілин в зонній структурі [43]. На відміну від купратів, MgB_2 має задовільні електричні властивості, що було використано для побудови електромагнітів для магнітно-резонансної томографії [44].

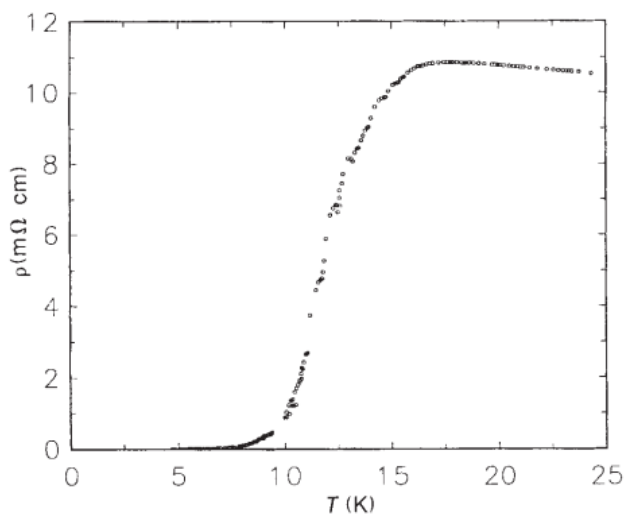


Рис. 4. Надпровідний перехід в K_3C_{60} , представлений у вигляді $\rho(T)$ [46].

Іншою важливою родиною надпровідних матеріалів є фулерени, дослідження електричних властивостей яких розпочалось після того, як Хаддон та ін. повідомили про виникнення металічної провідності в твердому C_{60} після його інтеркаляції лужними металами [45]. Незабаром декілька незалежних досліджень показали, що деякі з продуктів інтеркаляції C_{60} є надпровідними з T_c , що поступалися на той час лише купратній кераміці [46-51]. Так, $T_c = 18$ К для K_3C_{60} (Рис. 4) [46], а згодом і вищі температури: $T_c = 33$ К для $RbCs_2C_{60}$ [47] та $T_c = 30$ К для Cs_3C_{60} [48] були повідомлені. Інтерес до фулеренів в першу чергу обумовлений тим, що вони є першими представниками молекулярних надпровідників, в яких механізм провідності, ймовірно, обумовлений фононною взаємодією [52]. Інтеркальовані фулерени є класичними надпровідниками, що, з однієї сторони, підтверджують теоретичні розрахунки [53], а, з іншої, ізотопний ефект – зменшення T_c при заміні ^{12}C на ^{13}C , продемонстроване на прикладі Rb_3C_{60} [54].

Іншою важливою родиною надпровідних матеріалів є фулерени, дослідження електричних властивостей яких розпочалось після того, як Хаддон та ін. повідомили про виникнення металічної провідності в твердому C_{60} після його інтеркаляції лужними металами [45]. Незабаром декілька незалежних досліджень показали, що деякі з продуктів

Органічні речовини, що мають систему спряжених π -зв'язків та за нормальних умов є електропровідними, подібно до фулеренів, також можуть мати надпровідні властивості. Перший органічний надпровідник $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, де TMTSF – тетраметилтетратіафульвален, з $T_c = 1,1$ К за тиску 6,5 тис. атм було одержано 1979 року К. Бекгардом [55]. Заміною аніону PF_6^- вдається незначно варіювати величину T_c . Так, надпровідність при 0,36 К за тиску 10,5 тис. атм та при 1,35 К за тиску 11 тис. атм була знайдена в сполуках $(\text{TMTSF})_2\text{SbF}_6$ та $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$ відповідно [56-57]. Іншим класом органічних надпровідників є сполуки типу $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$, де BEDT-TTF – бісетилендитіотетратіафульвален, а аніон X^- – I_3^- ($T_c = 3,6$ К) [58], $\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ($T_c = 5,3$ К) [59], $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$ ($T_c = 10,4$ К) [60]. В останні роки, на основі тетратіапенталену було одержано ряд нових органічних надпровідників, проте усі вони характеризуються температурами переходу нижче ~ 10 К та представляють переважно лише науковий інтерес [61].

Порівняно молодю родиною надпровідників, у тому числі ВТНП, є шаруваті сполуки на основі феруму(II). Інтерес до них був повернутий відкриттям надпровідності при $T_c = 4$ К в LaFePO , що було одержано прожарюванням суміші LaP , FeP , Fe_2P , La та La_2O_3 за температури 1200 °С впродовж 40 годин в атмосфері аргону [62]. Величина критичного поля для LaFePO становить $B_{c1} = 17$ Ое. Кристалічна структура, визначена з порошкової дифрактограми, складається з шарів FeP та LaO , що чергуються (Рис. 5). Заміна фосфору на арсен призвела до зникнення надпровідних властивостей в LaFeAsO , проте використанням в твердофазному синтезі LaF_3 вдалось одержати серію допованих флуором сполук $\text{LaFeAs}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]$ ($x = 0,05 - 0,12$) з максимальною $T_c = 26$ К для $x = 0,11$ [63]. Для ізоструктурних наведеним вище фаз складу $\text{LnFeAsO}_{1-\delta}$, одержаних без використання флуоридів, були повідомлені високі $T_c = 55$ К ($\text{Ln} - \text{Sm}$), $53,5$ К ($\text{Ln} - \text{Nd}$), $51,3$ К ($\text{Ln} - \text{Pr}$), $46,5$ К ($\text{Ln} - \text{Ce}$), $31,2$ К ($\text{Ln} - \text{La}$) (Рис. 6) [64]. Високі T_c в сполуках даної серії у порівнянні із стехіометричним LaFeAsO зумовлені дефіцитом кисню і, як наслідок, вищим зарядом в шарах FeAs і вищою

густиною станів поблизу рівня Фермі. Повною заміною кисню на флуор було досягнуто $T_c = 56$ К в $Sr_{0,5}Sm_{0,5}FeAsF$, що на сьогодні становить рекорд серед усіх пніктидів феруму(II) [65].

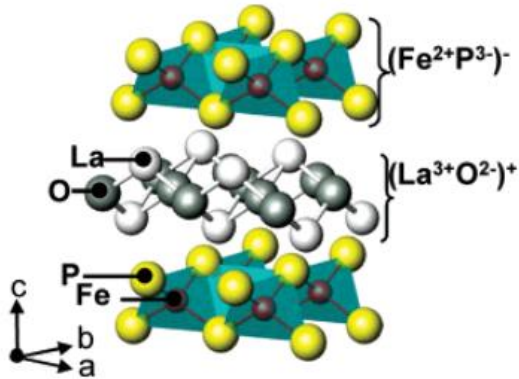


Рис. 5. Кристалічна структура надпровідного LaFePO [62].

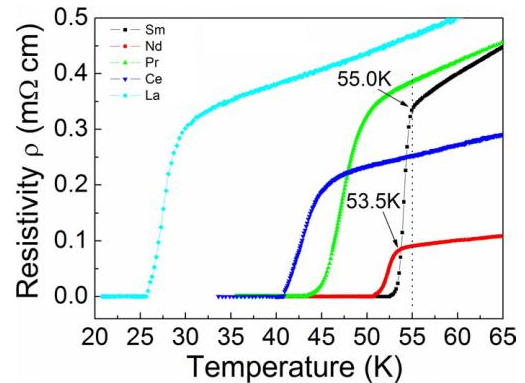


Рис. 6. Залежності $\rho(T)$ для ряду LnFeAsO з різними Ln [64].

Принципово інші фази складу LiFeAs та NaFeAs були одержані твердофазним синтезом з простих речовин при 500 °С. Для подвійного арсеніду літію і феруму(II) величина T_c за різними даними складає 16 – 18 К [66-67], а для ізоструктурного NaFeAs $T_c = 9$ К [68]. Для останньої фази методом мюонівської спектроскопії (μ SR) було показано, що сполука має антиферромагнітне упорядкування поблизу 40 К, в якому задіяно близько 90 % об'єму фази. Таким чином, NaFeAs і, ймовірно, його аналоги представляють собою неklasичні надпровідники, в яких магнітне упорядкування співіснує із надпровідним станом. Описані в літературі подвійні арсеніди із лужноземельними металами $M^{II}Fe_2As_2$ ($M^{II} = Ca, Sr, Ba$) показують звичайну металічну провідність до низьких температур, проте, включення вакансій у структуру частковою заміною M^{II} на M^I (K, Cs) призводить до появи надпровідного стану [69]. Так, найвища в даній серії $T_c = 38$ К була повідомлена для $(Ba_{0,6}K_{0,4})Fe_2As_2$ [70].

Самим молодим класом ВТНП є халькогеніди феруму(II), зокрема FeSe та його похідні. Огляд цієї родини заслуговує окремої уваги та представлений у Розділі 1.2.

1.1.4 Методи дослідження надпровідників

В фізико-хімії надпровідників розрізняють експериментальні та теоретичні методи дослідження. Останні включають у себе квантово-механічні розрахунки зонної структури твердого тіла, вивчення електронної будови надпровідників, зокрема ширини надпровідної щілини та поверхні Фермі тощо. В ряді випадків, за рахунок нових електронно-обчислювальних можливостей, теоретичні розрахунки здатні відносно точно передбачити величини T_c та V_c для надпровідників неklasичного та, особливо, класичного типів [71-73]. Експериментальні методи дослідження включають рутинні фізико-хімічні методи (рентгеноструктурний аналіз, ІЧ, УФ спектроскопія, твердотільний ЯМР тощо), а також ряд специфічних методів, що дозволяють визначати основні характеристики матеріалу – T_c , V_{c1} , V_{c2} , різкість переходу, долю надпровідної фази.

Вимірювання електричного опору. Оскільки за визначенням надпровідність передбачає падіння опору матеріалу до нуля, даний метод є найбільш розповсюдженим. Для мінімізації впливу електроопору провідників та контактів, використовують стандартний чотирьохелектродний метод ван дер Пау [74]. Для цього зразок матеріалу готують пресуванням таблетки круглої або будь-якої іншої форми довільних розмірів. По периметру таблетки на рівних відстанях один від одного розміщують чотири однакові електроди, виготовлені, як правило, із срібла або іншого металу (золота, платини, міді). Електроди закріплюються до таблетки за допомогою срібної провідної пасти (Рис. 7). Експериментально встановлено, що надійні відтворювані результати забезпечуються при виконанні наступних умов: таблетка має однорідну товщину, яка є мінімум на порядок меншою за відстані між електродами; зразок має бути гомогенним; усі контакти розміщені на краях таблетки; площа кожного омичного контакту має бути мінімум на порядок меншою за площу усієї таблетки [75].

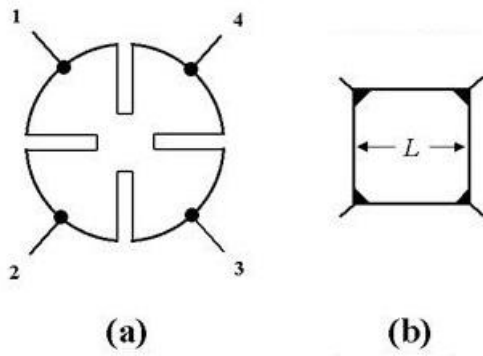


Рис. 7. Способи закріплення електродів в методі Пау [75].

Оскільки усі контакти в методі ван дер Пау є еквівалентними, кожна пара електродів може використовуватись для пропускання струму, а інша пара – для вимірювання потенціалу. Таким чином, опір таблетки може бути розрахований як:

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}}. \quad (10)$$

Для одержання більш надійних результатів, струм I та напругу U вимірюють послідовно в кожній парі електродів та розраховують середнє значення опору R [76]. Для дослідження температурної залежності електричного опору на практиці використовують стандартну чотирьохконтактну систему, обладнану гелієвим або азотним термостатом.

Вимірювання магнетизації. Не менш точним, проте більш дорогим способом визначення T_c є пряме спостереження ефекту Мейснера в зовнішньому магнітному полі. Для вивчення поведінки магнітної сприйнятливості надпровідників історично використовувались ваги Фарадея, ваги Гюї, фонеровський вібраційний магнітометр. Сучасним методом

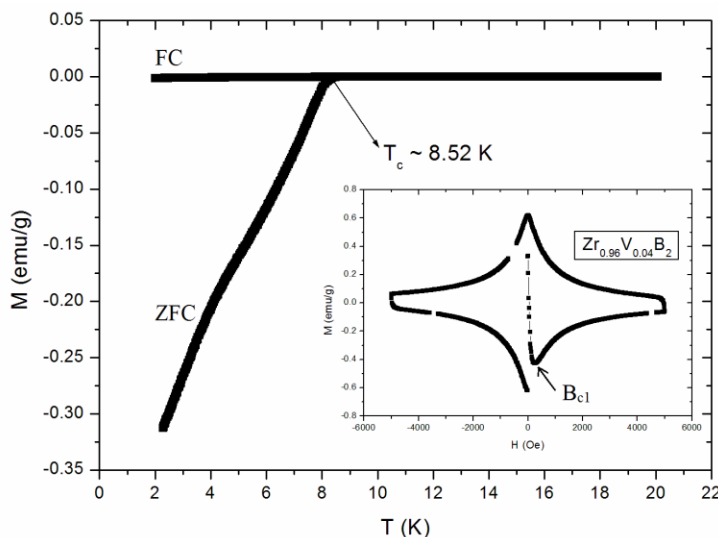


Рис. 8. ZFC-FC криві для $Zr_{0,96}V_{0,04}B_2$ в 20 Ое. На вставці – залежність магнетизації від поля, що показує надпровідний гістерезис [78].

дослідження є СКВІД-магнітометр, чутливість по магнітному полю якого складає $10^{-13} - 10^{-14}$ Тл [77]. Зазвичай, для визначення T_c та T_{onset} застосовують наступний протокол вимірювання: зразок надпровідника охолоджують без зовнішнього поля, вмикають невелике вимірювальне поле (порядку 10 – 50

Ое), зразок нагрівають вище T_c та реєструють зміну магнітної сприйнятливості, одержуючи криву “ZFC”. Далі, не змінюючи поля, зразок охолоджують та записують криву “FC”. При цьому крива ZFC відображає перехід зразку з діаманітного, за рахунок ефекту Мейснера, у парамагнітний, за рахунок парамагнетизму Паулі електронів провідності, стан (Рис. 8). Поведінка кривої FC залежить від типу надпровідника: для першого типу вона точно повторює хід ZFC, оскільки при переході в надпровідний стан зовнішнє магнітне поле знову виштовхується зі зразка. У випадку надпровідників другого типу магнетизація при охолодженні в магнітному полі не змінюється (прямолінійний хід FC), тому що зразок захоплює вихори магнітного поля [9]. Вимірювання магнетизації також дозволяє визначити величину B_c (B_{c1} для надпровідників другого типу). Для цього при постійній температурі записують магнітний гістерезис, який нижче T_c має форму «метелика». Поле, при якому вихорі починають проникати в масив надпровідника, що проявляється зміною напрямку кривої $M(B)$, є критичним полем за даної температури (Рис. 8) [78].

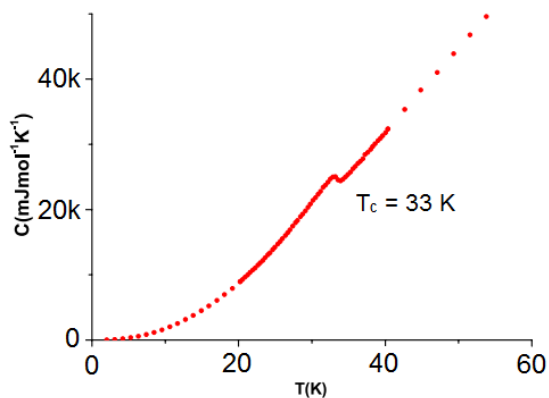


Рис. 9. Питома теплоємність CaFeAs в залежності від температури показує $T_c = 33$ K [80].

Калориметричні дослідження.

До термодинамічних характеристик надпровідника відносять енергію надпровідної щілини та температурну залежність цієї енергії. В надпровідному стані електрони провідності, що роблять внесок у питому теплоємність речовини, дають інформацію про форму щілини та величину параметру порядку в теорії Гінзбурга-Ландау [79]. При вимірюванні температурної залежності теплоємності надпровідника використовують диференціальні скануючі калориметри високої точності. Вище T_c надпровідник має типову температурну залежність теплоємності; в момент переходу величина теплоємності різко зростає; після

завершення надпровідного переходу повертається нормальний хід кривої (Рис. 9) [80]. Порівняння експериментальної зміни питомої теплоємності з теоретичною, розрахованої згідно з теорії БКШ [19], дає змогу оцінити величину надпровідної фази, тобто частки матеріалу, що переходить у надпровідний стан, з точністю до 5-10 % [80].

Мессбауерівська спектроскопія. Даний метод широко застосовується для вивчення ряду властивостей, зокрема магнітних, для сполук, що містять ядра ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu та деякі інші, для яких спостерігається ефект Мессбауера. Даний метод є незамінним для характеристики сполук зі спіновим переходом на основі феруму [81], при дослідженні феро-, антиферо- та суперпарамагнітних об'єктів [82], деяких природних геологічних [83], біологічних [84] і навіть астрономічних матеріалів [85]. Для класу надпровідників, що представлений пніктидами та халькогенідами феруму, Мессбауерівська спектроскопія знайшла широке застосування [86-88].

В основі методу лежить спостереження ефекту Мессбауера, тобто резонансного поглинання електромагнітного випромінення гамма діапазону ядрами речовини без віддачі [89]. У якості джерела випромінення використовують радіоактивні ізотопи (^{57}Co для спостереження ефекту на ядрах ^{57}Fe) або синхротронне випромінення [90]. У випадку, коли енергія γ -кванта співпадає з різницею між енергетичними ядерними рівнями ^{57}Fe , що мають ядерні спіни $I = 1/2$ (основний стан) та $I = 3/2$ (збуджений стан), відбувається резонансне поглинання. Час життя ядра у збудженому стані складає $\sim 10^{-8}$ с, після чого ядро або випромінює γ -квант такої ж енергії, або релаксує в основний стан з передачею енергії решітці. В останньому випадку поглинання може бути зафіксоване за допомогою сцинтиляційного детектора. Такий сценарій реалізується, коли джерело γ -квантів (^{57}Co) та поглинач (^{57}Fe) знаходяться в однаковому хімічному оточенні; в протилежному випадку енергія γ -кванта не співпадатиме з різницею ядерних рівнів. На практиці, для спостереження ефекту Мессбауера довжину γ -хвилі

модулюють за допомогою прискореного руху джерела, в основі чого лежить ефект Доплера. Таким чином, Мессбауерівський спектр представляє собою залежність поглинання γ -квантів від швидкості руху їх джерела [91]. Різницю енергій, виражену в одиницях швидкості, між поглинанням ядер, що досліджуються, та ядер стандарту називають хімічним зсувом (δ), що задається як:

$$\delta = \frac{24\pi(\rho+1)\{|\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_B|^2\}Ze^2 \left(\frac{2Z}{a_H}\right)^{2\rho-2} R^{2\rho} \frac{\delta R}{R}}{\kappa(2\rho+1)(2\rho+3)\Gamma^2(2\rho+1)}, \quad (11)$$

де $\psi_s(0)$ – значення хвильової функції s -електронів на ядрі для ядер, що досліджуються (А) та ядер стандарту (В), a_H – перший борівський радіус, Γ – гіромагнітне відношення, $\delta R/R$ – зміна радіусу ядра при переході у збуджений стан, $\kappa \approx 1$ та $\rho = 0,98$ – сталі для ядра ^{57}Fe . У якості стандарту зазвичай використовують металічне залізо, оксид феруму(III), нітропрусид феруму(II) тощо [92].

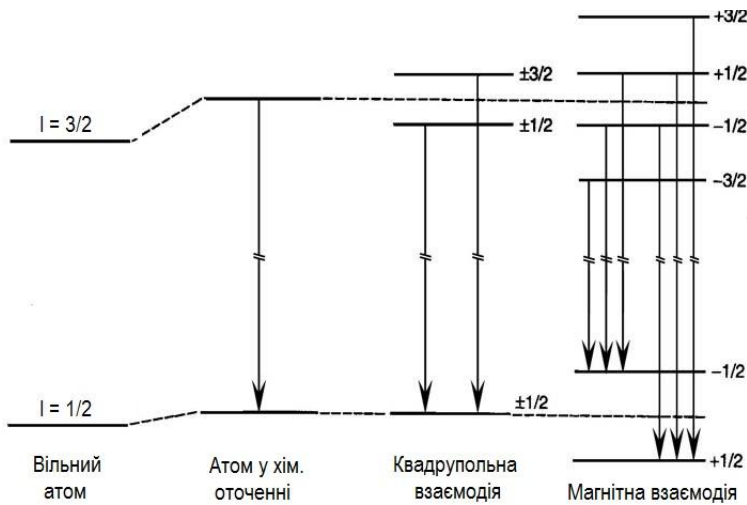


Рис. 10. Розщеплення ядерних енергетичних рівнів ^{57}Fe без та при наявності надтонких взаємодій [91].

Взаємодія ядерного квадрупольного моменту E_Q з градієнтом електричного поля V_{zz} , що існує у випадку не сферичносиметричного оточення ядра, призводить до розщеплення ядерних енергетичних рівнів (Рис. 10). У випадку ^{57}Fe у спектрі з'являється дублет, різниця між компонентами якого є константою квадрупольного

розщеплення $\Delta E_Q = e^2 Q V_{zz} / 2$, а середнє значення положень смуг у спектрі є ізомерним зсувом. В загальному випадку величина квадрупольної взаємодії задається виразом:

$$E_Q = \frac{e^2 Q V_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}], \quad (12)$$

де I_{zz} – проекція ядерного спіну на вісь z , а $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ – параметр симетрії електричного поля навколо ядра. За умови відсутності текстури зразку співвідношення компонентів квадрупольного дуплету складає 1:1 [93].

Коли ядро знаходиться у магнітному полі, відбувається Зееманівське розщеплення як основного, так і збудженого рівнів (Рис. 10). Враховуючи правила добору для ядерних переходів $\Delta m_I = 0, \pm 1$, в спектрі спостерігається шість дозволених ліній з восьми можливих, що представляють собою секстет з інтенсивністю ліній 3:2:1:1:2:3. Величина енергії надтонкої взаємодії залежить від величини магнітного поля B_{nm} на ядрі:

$$E_m = -g\mu_N B_{nm} m_I, \quad (13)$$

де g – фактор Ланде, μ_N – ядерний магнетон Бора та m_I – квантове число. Величина B_{nm} складається із зовнішнього прикладеного магнітного поля та поля, створеного власне електронами даного атома [93].

Таким чином, основними надтонкими параметрами Мессбауерівського спектру є: ізомерний зсув, що залежить від густини s -електронів на ядрі, квадрупольне розщеплення, що визначається градієнтом електричного поля, та магнітне розщеплення, яке залежить від величини магнітного поля на ядрі.

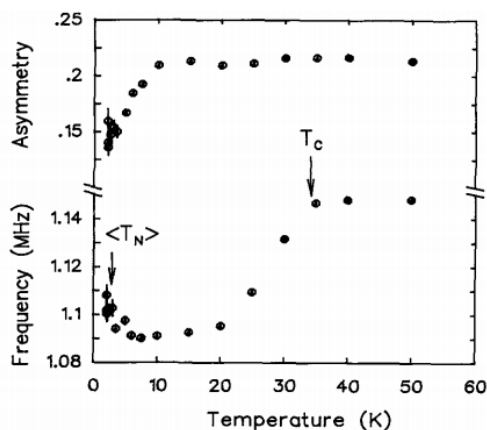


Рис. 11. Частота осциляції мюонів для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [96].

Ізомерний зсув є характеристичним для визначення ступеня окиснення та спінового стану феруму. Квадрупольне розщеплення відображає ступінь викривлення координаційного поліедра. Магнітне поле на ядрі дає змогу оцінити величину магнітного моменту, що складає близько $1 \mu_B$ на кожні 110 Oe [94].

Мюонна спектроскопія. Відносно мало розповсюджений та дорогий метод дослідження, що полягає в опроміненні речовини мюонами та реєстрації їх

поляризації. Мюони генеруються в прискорювачах частинок; середній час їх життя складає 10^{-6} с, що достатньо для спостереження їх взаємодії з речовиною. При взаємодії мюонів з магнітними спінами відбувається часткова поляризація частинок, вектор якої у зовнішньому магнітному полі починає осцилювати на виході з речовини. Частота такої осциляції реєструється μ SR спектрометром та характеризує магнітний момент матеріалу [95]. Даний метод дозволяє експериментально спостерігати ефект Мейснера, оскільки частота осциляції в діамагнітному стані зменшується (Рис. 11) [96].

1.1.5 Надпровідність під високим тиском

Прикладення високого зовнішнього тиску до більшості надпровідників призводить до збільшення або зменшення критичної температури T_c за рахунок варіювання основних параметрів, що визначають надпровідні властивості: електронної густини станів на рівні Фермі, частоти колювання фононів решітки та константи електрон-фононного зв'язування. Особливо велике значення мають перші два показники, які є дуже чутливими до зміни параметрів елементарної комірки при прикладенні зовнішнього тиску. Практично усі надпровідні метали показують зниження T_c при підвищенні тиску, що пов'язують з негативною об'ємною залежністю густини на рівні Фермі [97]. Однак, такі метали як Tl та Re мають більш складну залежність T_c від тиску, що пояснюють змінами топології поверхні Фермі [98-99].

Сучасні способи створення високих тисків дозволяють створювати постійний тиск у твердому тілі величиною у декілька сотень ГПа. При достатньо великих тисках практично усі речовини стають нестабільними та трансформуються у структури більш високої густини та, як правило, вищої симетрії, що є благодатною умовою для високих T_c . Велика кількість таких структур є металічними, та надпровідність спостерігається навіть у тих сполуках, які за звичайного тиску є ізоляторами. З-поміж простих речовин

надпровідність, викликана тиском, спостерігається для 52 елементів (у порівнянні із 26 за звичайного тиску), у тому числі для сірки та кисню [100]. Порівняно висока як для простої речовини з одним валентним електроном $T_c = 20$ К при 20 ГПа була знайдена в металічному Li [101].

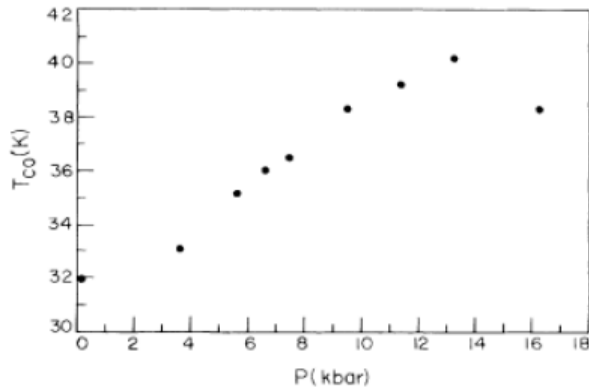


Рис. 12. Залежність T_c від тиску для $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$, визначена з вимірювань електричного опору [102].

Найпершим прикладом позитивного зсуву T_c при прикладанні тиску у ВТНП є фаза $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$ [31], для якої Чу та ін. зафіксували збільшення T_c вище 40 К при ~ 12 кбар (Рис. 12) [102]. Ефект гідростатичного тиску пізніше був продемонстрований і для бісмут-вмісних купратів [34], для яких T_c зростає зі швидкістю 3 К/ГПа, а потім зменшується вище 1,2 ГПа [103]. Надпровідні купрати на основі талію $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ з T_c від 0 до 125 К в залежності від складу також показали зміну температури надпровідності при високому тиску. Для $n = 2$ та 3 Лінь та ін. продемонстрували збільшення T_c зі швидкістю 1,8 та 2,4 К/ГПа відповідно [104], проте для $n = 1$ тиск призводить до зниження T_c зі швидкістю, за різними даними, $- 3,9$ К/ГПа [105] та $- 1,4$ К/ГПа [106]. Теоретичні розрахунки показали, що відміна в залежностях T_c від тиску для різних талієвих купратів полягає у протилежних залежностях концентрації носіїв заряду на рівні Фермі від тиску [107]. Зумівши створити тиск величиною 7,5 ГПа Берклі та ін. пізніше показали, що сполука $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ досягає $T_c = 131,8$ К, встановивши рекорд надпровідності на той час [108]. Проте, в тому ж 1993 році позитивний коефіцієнт $dT_c/dp = 1,8$ К/ГПа був знайдений у $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, продемонструвавши, що навіть вищі T_c можуть бути стабілізовані під високим тиском [109]. Різні дослідники, досягаючи високого тиску в комірках різної конструкції, спромоглися одержати $T_c = 153$ К при 15 ГПа [110], $T_c = 157$ К при 23,5 ГПа

[111] та $T_c = 150$ К при 11 ГПа [112], проте максимуму в залежності $T_c(p)$ в даних роботах досягти не вдалось. Лише Гао та ін. показали проходження цієї залежності через максимум $T_c = 164$ К при тиску 45 ГПа, що на сьогодні вважається рекордом надпровідності [113]. Дані по $T_c(p)$ залежностям для фаз $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ наведені на Рис. 13.

Збільшення T_c під тиском було передбачено для класичного ВТНП MgB_2 за рахунок скорочення відстаней В – В в межах кристалографічних шарів [114]. Залежність T_c від тиску була вперше досліджена для даної сполуки у циліндричній комірці високого тиску з поршнем з використанням олії у якості середовища, що передає тиск [115]. Величина $dT_c/dp = -1,6$ К/ГПа була розрахована з експериментальних даних, що, однак, узгоджується з розрахунками електронної структури MgB_2 [116]. Таким чином, попередня гіпотеза про провідну роль високої частоти коливань фононів в надпровідному спарюванні в даній сполуці виявилась хибною. Зважаючи на існування двох протилежних теорій надпровідності, декілька подальших робіт по прикладенню тиску до MgB_2 було виконано, однак усі показали від'ємне значення dT_c/dp в інтервалі від -1 до -2 К/ГПа [117-118]. Варіювання величини dT_c/dp від експерименту до експерименту було пояснено дефектами у структурі MgB_2 , концентрація яких впливає на те, як швидко надпровідність зникає при прикладенні тиску [119].

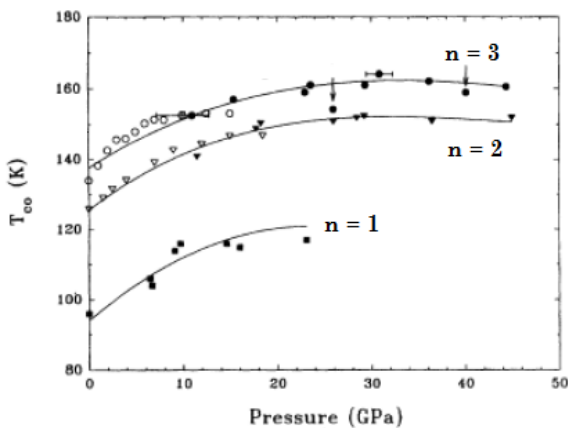


Рис. 13. Залежності T_c від тиску для фаз $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ [100].

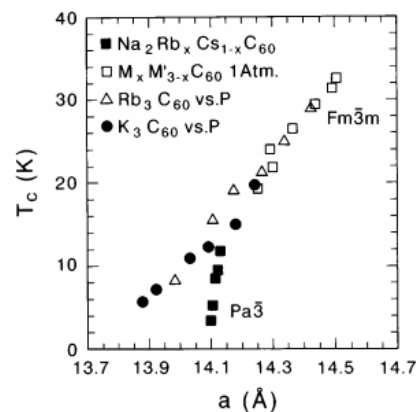


Рис. 14. Залежність T_c від кристалографічного параметра a для інтеркальованих фулеренів [120].

Іншим прикладом класичних ВТНП, що показують залежність T_c від тиску, є фулерени, інтеркальовані лужними металами. Цікаво, що більш високі значення T_c були знайдені в фулеренах інтеркальованих цезієм, що обумовлено позитивним знаком залежності T_c від параметру кристалічної ґратки фулерену (Рис. 14). Однак під тиском T_c для фулеренів зменшується через зменшення параметрів елементарної комірки. Так, наприклад, Rb_3C_{60} під тиском має таке ж значення T_c як K_3C_{60} за нормального тиску за рахунок однакової величини параметру a [120].

Сьогодні для створення високих тисків порядку декількох або декількох десятків ГПа використовують комірки високого тиску, виготовлені із берилієвої бронзи, оскільки даний сплав є достатньо міцним, гнучким та має магнітний момент, близький до нуля. Тиск створює поршень всередині комірки, який стискає речовину, що досліджується, між двома кристалами надтвердої речовини (алмаз, карбід бору, нітрид силіцію тощо). У якості середовища, що передає тиск, використовують різноманітні рідини (гідростатичний тиск), або ж, для досягнення дуже високих тисків, речовину стискають безпосередньо між двома кристалами. Технологія створення тиску є унікальною в кожній окремій лабораторії та часто потребує модифікації під дослідження кожного окремого зразку [121].

1.2 Надпровідність в халькогенідах феруму

Після відкриття надпровідності в арсенідах та фосфідах феруму(II) стало зрозуміло, що різноманіття потенційних ВТНП не обмежується лише купратною керамікою та похідними фулеренів [62-70]. Оскільки було показано, що саме ферум грає ключову роль в організації поверхні Фермі, прийнятної для надпровідного спарювання, розпочався активний пошук нових ВТНП на основі феруму. Увага була зосереджена в першу чергу на селенідах феруму(II), оскільки вони мають металічну провідність за

кімнатної температури, що є необхідною умовою для переходу у надпровідний стан [122].

Селенід феруму(II) існує у декількох модифікаціях: тетрагональна фаза α -FeSe, що має структурний тип PbO, орторомбічна фаза β -FeSe, гексагональна δ -FeSe (тип NiAs). Усі ці фази є парамагнітними до самих низьких температур [123]. Серед інших селенідів також описані FeSe₂ з орторомбічною структурою марказиту, Fe₇Se₈ з гексагональним типом упаковки, що показує ферімагнітне упорядкування при $T_c = 125$ К, а також моноклінна Fe₃Se₄ [124].

1.2.1 Роль нестехіометрії в FeSe та поняття нематичності

Взаємодія металічного заліза із селеном в стехіометричному співвідношенні як правило призводить до утворення гексагонального δ -FeSe або вищих селенідів [124], а тому тетрагональна фаза α -FeSe довго залишалась мало вивченою. У 2008 році Хсу та ін., намагаючись одержати селенід феруму із підвищеним вмістом Fe, взаємодією елементів у співвідношенні, що відповідає складу FeSe_{0,88}, отримали сполуку, що показала перехід у надпровідний стан при $T_c = 8$ К (Рис. 15). Проте, аналіз структури з порошкової дифрактограми показав, що речовина відповідає фазі α -FeSe [125]. Аналогічно до надпровідних пніктидів феруму [62], α -FeSe має шарувату структуру, що належить до просторової групи $P4/mmm$.

Шари α -FeSe побудовані з тетраєдрів FeSe₄, що сполучається між собою гранями (Рис. 16). Магнітні дослідження α -FeSe в полі 30 Ое також підтверджують наявність надпровідного переходу при $T_c = 8$ К, вище якої залежність магнітної сприйнятливості від температури поводить себе лінійно, вказуючи на парамагнетизм Паулі у нормальному стані. Відхилення від лінійної залежності спостерігаються в районі 100 К, однак цю особливість автори залишили без пояснення [125].

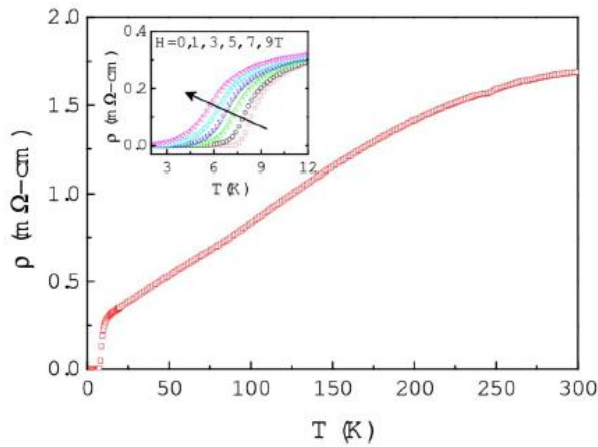


Рис. 15. Залежність питомого електричного опору для FeSe від температури в нульовому полі, а також в магнітних полях [125].

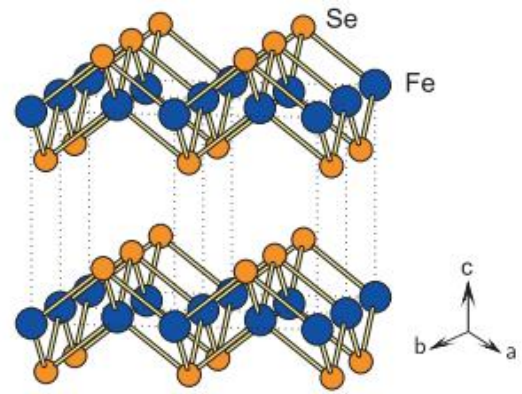


Рис. 16. Кристалічна структура тетрагонального FeSe за кімнатної температури [125].

Модифікація методики синтезу α -FeSe (застосування інертної атмосфери для приготування шихти та її спікання, використання вихідних реагентів високої чистоти) призвела до одержання серії більш чистих селенідів феруму, вільних від оксидних домішок та гексагональної фази [126]. Так, спіканням впродовж 3 діб при 750 °C, підвищенням температури до 1075 °C на 3 доби з наступним охолодженням до 450 °C ще на 2 доби було одержано серію тетрагональних селенідів $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$, $\text{Fe}_{1,02}\text{Se}$ та $\text{Fe}_{1,03}\text{Se}$. Магнітні дослідження показали, що перші два зразки є надпровідними з $T_c = 8,5$ K та 5 K відповідно, у той час як $\text{Fe}_{1,03}\text{Se}$ виявився парамагнітним до 2 K включно (Рис. 17). Автори зазначають, що умови синтезу, як і склад кінцевого продукту, суттєво впливають на надпровідні властивості селеніду феруму, що, однак, не може бути пояснено з точки зору конкуренції надпровідного та магнітного переходів.

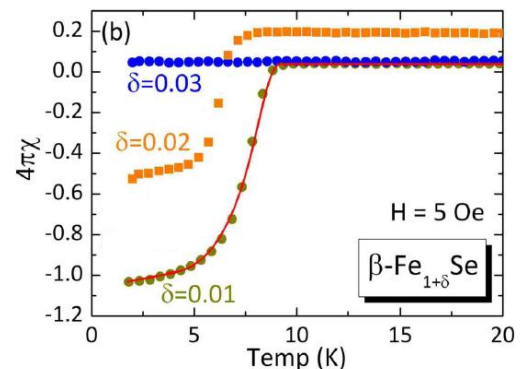


Рис. 17. Залежність магнітної сприйнятливості від температури для фаз $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ [126].

Для розуміння природи надпровідності в α -FeSe були проведені детальні структурні дослідження надпровідного $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ та ненадпровідного $\text{Fe}_{1,03}\text{Se}$ з використанням рентгенівського синхротронного випромінювання. За кімнатної температури обидві фази мають ідеальну тетрагональну елементарну комірку з деякою незначною різницею в параметрах (Табл. 1). Однак, при 20 К фаза $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ показує нижчу симетрію як розщеплення декількох дифракційних піків, у той час як $\text{Fe}_{1,03}\text{Se}$ має такий самий набір рефлексів як і при 298 К [127]. Низькотемпературна фаза $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ була віднесена до просторової групи $Cnma$ орторомбічної сингонії (надалі – β -FeSe). Температурно залежні структурні дослідження показали, що фазовий перехід з α у β фазу відбувається близько 90 К. Дане спостереження було підтверджене у двох незалежних дослідженнях [128-129]. Цікаво, що надпровідною фазою $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ є орторомбічна $Cnma$, тобто така сама, як і знайдена для надпровідників на основі FeAs [62]. Таким чином, фазовий перехід в β -фазу грає ключову роль у надпровідному спарюванні як в селеніді, так і в пніктидах феруму.

Таблиця 1. Кристалографічні параметри надпровідного $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ та ненадпровідного $\text{Fe}_{1,03}\text{Se}$, визначені за різних температур [127].

Параметр	$\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$		$\text{Fe}_{1,03}\text{Se}$	
	P4/nmm	Cnma	P4/nmm	P4/nmm
T (K)	298	20	298	20
a (Å)	3.7727(1)	5.3100(2)	3.7787(1)	3.7682(1)
b (Å)		5.3344(2)		
c (Å)	5.5260(3)	5.4892(2)	5.5208(2)	5.4846(2)
об'єм (Å ³)	78.652(7)	155.49(1)	78.827(6)	77.877(6)

Після структурних досліджень $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ з'явився ряд теоретичних робіт [130-132], що асоціюють орторомбічне викривлення елементарної комірки $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ з виникненням електронної нематичності, тобто однонаправленого самоорганізованого електронного стану, що порушує обертальну симетрію решітки. Такий стан призводить до значного розширення надпровідної

щільності i , як наслідок, до утворення куперівських пар, які рухаються вздовж напрямків нематичного упорядкування без опору [130].

Виникнення нематичного стану було експериментально підтверджене у 2015 році методом спектроскопії ЯМР [133]. Аналіз зсуву Найта на ядрах ^{77}Se показав виникнення електронного упорядкування у $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ при $T \sim 91$ К. Однак й досі залишається дискусійним питання про першопричину цього переходу: нематичність викликає фазовий перехід, чи фазовий перехід породжує нематичне упорядкування [134].

1.2.2 Надпровідність FeSe під тиском та роль магнітних флуктуацій

З метою підвищити T_c в надпровідному FeSe Медведєв [135] та незалежно Маргадонна [136] дослідили його температурну поведінку під високим тиском. Дані по електричному опору показують, що при прикладенні зовнішнього тиску T_c починає зростати зі швидкістю $12,6(2)$ К/ГПа та закінчує ріст при $8,9$ ГПа зі швидкістю $3,2(1)$ К/ГПа, досягаючи $T_c = 36,7$ К. Подальше збільшення тиску призводить до плавного зниження T_c з початковим коефіцієнтом $\sim -1,7(2)$ К/ГПа. При 15 ГПа T_c складає 25 К, проте величина електричного опору не досягає нуля нижче T_c , ймовірно, через неповний надпровідний перехід. Структурні дослідження в комірках високого тиску показують, що до ~ 10 ГПа фаза залишається тетрагональною за кімнатної температури, показуючи лише зменшення кристалографічних параметрів через стиснення за рахунок зовнішнього тиску. При тиску вище ~ 12 ГПа починається структурний фазовий перехід у гексагональну фазу δ -FeSe, що має більшу густину (об'єм комірки $27,5 \text{ \AA}^3$ проти тетрагональної $31,5 \text{ \AA}^3$ при 12 ГПа). Співіснування двох фаз FeSe спостерігається в широкому діапазоні тиску, і лише при $p = 38$ ГПа дифракційні рефлекси тільки гексагональної фази можуть бути знайдені. Таким чином, збільшення тиску в β -FeSe призводить до збільшення T_c майже в $4,5$ рази, однак вище \sim

8,9 ГПа за рахунок структурного фазового переходу в δ -FeSe надпровідність поступово зникає (Рис. 18).

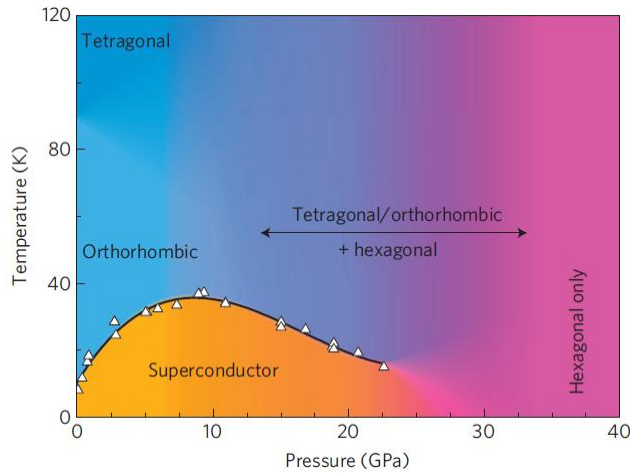


Рис. 18. Електронна фазова діаграма $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ як функція тиску [135].

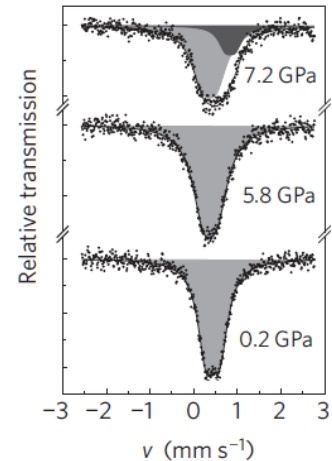


Рис. 19. Мессбауерівські спектри $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ показують фазовий перехід з α в δ фазу [135].

Мессбауерівський спектр $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ при 0,2 ГПа представляє собою квадрупольний дублет з $\delta = 0,44$ мм/с та $\Delta E_Q = 0,28$ мм/с. При збільшенні тиску ізомерний зсув поступово зменшується, а при 7,2 ГПа в спектрі з'являється додатковий дублет з $\delta = 0,84$ мм/с та $\Delta E_Q = 0,21$ мм/с. Останній відповідає новій гексагональній фазі, а його інтенсивність зростає при подальшому збільшенні тиску. Еволюція спектрів наведена на Рис. 19.

Відповідно до теорії БКШ, значне збільшення T_c , що не пов'язане із структурними перетвореннями, повинно бути пояснено або зростанням густини вільних носіїв заряду, або зростанням константи електрон-фононої взаємодії [19, 21]. Мессбауерівські спектри в інтервалі 0,2 – 7,2 ГПа не показують суттєвого зростання електронної густини в FeSe, тому для підтвердження ідеї про зміну енергії електрон-фононої взаємодії Ксенофонтов та ін. дослідили еволюцію фононних спектрів FeSe під високим тиском [137]. При прикладенні тиску відбувається зсув акустичних мод FeSe, що пов'язано із скороченням міжатомних відстаней в кристалічній решітці (Рис. 20), однак появи «м'яких» мод, які могли б бути відповідальними за полегшення електрон-фононного зв'язування, автори не спостерігали. Таким

чином, зростання T_c з 8,5 К до 36,7 К у селеніді феруму(II) не може бути пояснено в межах теорії БКШ, що дало змогу віднести FeSe до неklasичних надпровідників [138].

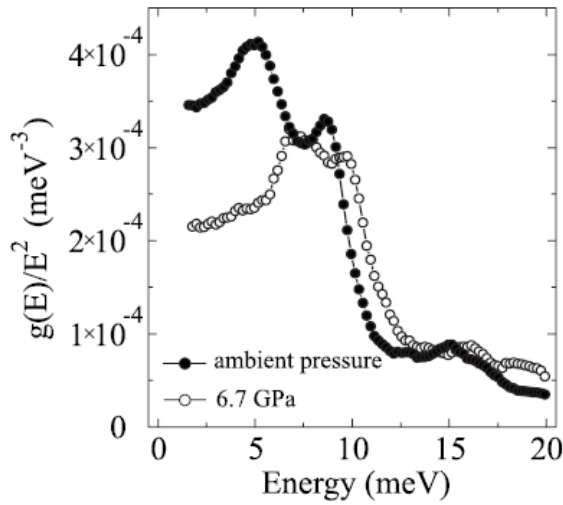


Рис. 20. Спектри ядерного непружного розсіювання $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ на ядрах ^{57}Fe при 4,2 К [137].

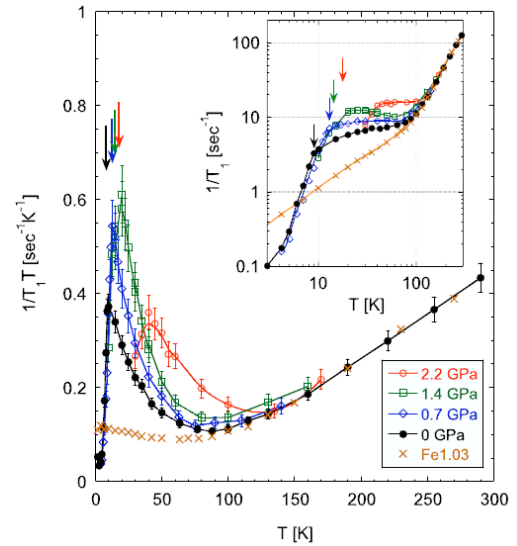


Рис. 21. Температурні залежності оберненого часу релаксації $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ за різного тиску та $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$ [139].

Дослідження FeSe методом спектроскопії ^{77}Se ЯМР показало, що селенід феруму має схожі особливості з надпровідними арсенідами феруму. Так, при наближенні до T_c антиферомагнітні спінові флуктуації в речовині значно зростають, що спостерігається як збільшення оберненого часу спінової релаксації T_1 в спектрах ЯМР [139]. Прикладання гідростатичного тиску підсилює спінові флуктуації, що асоціюється із зростанням T_c (Рис. 21). Цікаво, що ненадпровідний $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$ не показує ніяких особливостей поведінки оберненого часу релаксації від температури. Автори зазначають, що метод ЯМР хоча й дозволив пов'язати виникнення спінових флуктуацій в селеніді феруму з переходом у надпровідний стан, проте не дозволяє кількісно оцінити амплітуду флуктуацій. Окрім того, за рахунок ефекту Мейснера в надпровідному стані час релаксації стрімко зростає, що не дає змоги спостерігати флуктуації нижче T_c .

1.2.3 Фази $FeSe_{1-x}Te_x$ та хімічний тиск

Для телуриду феруму відома тетрагональна модифікація $FeTe_x$ ($x = 0,85 \div 0,95$), що, однак, не є надпровідною [140]. Враховуючи ізоструктурність телуриду та селеніду феруму, одразу після відкриття надпровідності в $FeSe$ Фанг та ін. [141] і незалежно Йех та ін. [142] дослідили серію халькогенідів складу $FeSe_xTe_{1-x}$. В першій роботі одержаним матеріалам був приписаний

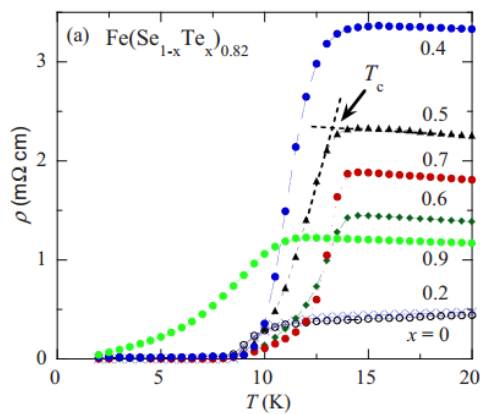


Рис. 22. Температурні залежності електричного опору для серії $Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}$ з різним вмістом телуру [141].

склад $Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}$ з вмістом телуру $x = 0; 0,05; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$. В діапазоні $x = 0,3 \div 0,9$ сполуки показали надпровідність з $T_c = 11 \div 14$ К (Рис. 22). В роботі Йеха за рахунок застосування методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії високої

роздільної здатності вдалось встановити склад $FeSe_{1-x}Te_x$ для даної серії, причому найвищу $T_c = 15$ К з описаних сполук має $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$. Більш детальне вивчення структури $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ підтвердило даний елементарний склад [143]. В роботі також дається уточнене значення $T_c = 14,4$ К, величина першого критичного поля $B_{c1} = 3000$ Ое та другого критичного поля $B_{c2} \sim 5 \cdot 10^5$ Ое.

Детальні структурні дослідження були проведені для серії $FeSe_{1-x}Te_x$ з вмістом телуру $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$, що була одержана прожарюванням сумішей простих речовин у відповідних співвідношеннях при 700 °С впродовж семи діб [144]. В роботі показане монотонне зростання параметрів елементарної комірки при збільшенні вмісту телуру. Запропоновано, що збільшення T_c в сполуках $FeSe_{1-x}Te_x$ у порівнянні із $FeSe$ пов'язане з ефектом внутрішнього (хімічного) тиску, аналогічного до зовнішнього (фізичного) тиску, описаного раніше [135-136]. Внутрішнє розупорядкування за рахунок

випадкового розподілення Se і Te між аніонними позиціями в кристалічній структурі зменшує чутливість $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ у порівнянні із FeSe до стехіометрії, а також до умов синтезу [145-147].

1.2.4 Внесення магнітних домішок в FeSe

З метою вплинути на магнітні флуктуації, що обумовлюють надпровідне спарювання, FeSe був допований купрумом [148]. Було показано, що внесення домішок Cu призводить до переходу метал–ізолятор, а електричний опір матеріалу зростає при збільшенні кількості внесеного купруму. Відповідно до структурних даних, йони Cu не входять у міжплощинний простір шаруватої структури, а займають позиції Fe. Виходячи з цього, DFT розрахунки показали, що допування Cu призводить до локалізації Андерсона у структурі [149], що узгоджується з експериментальними даними по електричному опору. Вимірювання магнітної сприйнятливості Cu-допованих зразків FeSe вказало на появу спінового скла за низьких температур. Таким чином, поява некомпенсованих магнітних моментів призводить до зниження T_c , а при внесенні більше 4 % купруму надпровідність зовсім зникає (Рис. 23).

Однак, при відносно невеликому тиску $\sim 1,5$ ГПа надпровідність в $\text{Cu}_{0,04}\text{Fe}_{0,97}\text{Se}$ відновлюється з $T_c = 6,6$ К [150]. При збільшенні тиску T_c зростає, досягаючи максимуму при 7,8 ГПа (31,3 К). Подальше збільшення тиску призводить до зниження T_c , та при 13,7 ГПа надпровідність в $\text{Cu}_{0,04}\text{Fe}_{0,97}\text{Se}$ повністю зникає. Таким чином, діаграма $T_c(p)$ для Cu-допованих зразків має куполоподібну форму, що нагадує таку для $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ (Рис. 24) [135]. В обох випадках зникнення надпровідності при високих тисках пов'язане із структурним фазовим переходом тетрагональної фази у гексагональну, однак цей перехід був прослідкований лише до ~ 14 ГПа, де обидві, β та δ , фази співіснують [150]. Окрім того, причина відновлення

надпровідності в $\text{Cu}_{0,04}\text{Fe}_{0,97}\text{Se}$ при малих тисках 1,5 – 7,8 ГПа також залишається невідомою.

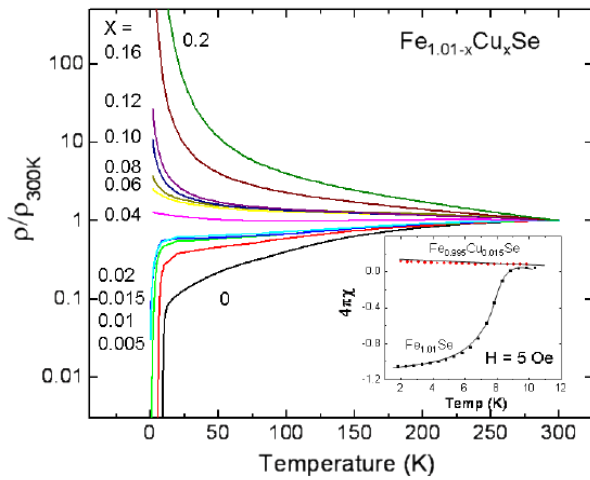


Рис. 23. Температурні залежності питомого електричного опору для $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$, визначена в різних $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1,01-x}\text{Se}$ за нормального тиску. На вставці – температурна залежність магнітної сприйнятливості для $x = 0,05$ [148].

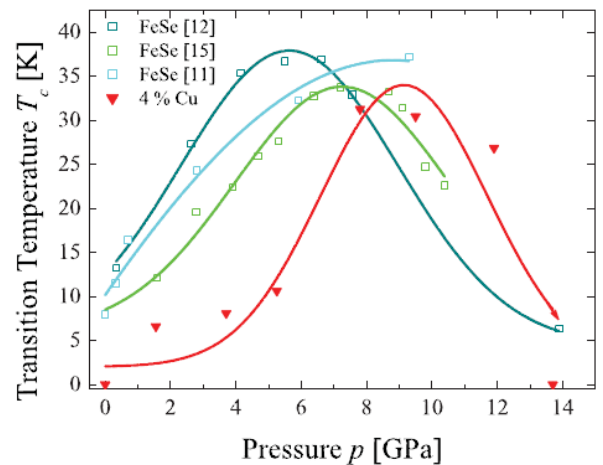


Рис. 24. Залежність T_c від тиску для дослідженнях, а також для $\text{Cu}_{0,04}\text{Fe}_{0,97}\text{Se}$ [150].

Дослідження Cu-допованих зразків FeSe методами ЯМР на ядрах ^{77}Se та ^{63}Cu показали, що інтенсивність магнітних спінових флуктуацій при збільшенні тиску не змінюється [151], на відміну від вихідного FeSe [139]. В інших дослідженнях надпровідні властивості халькогенідів феруму намагались покращити допуванням манганом [152], нікелем та кобальтом [153]. Проте, в усіх випадках внесення магнітних домішок призводило або до зниження T_c , або до зникнення надпровідності, як правило, асоційованого з переходом метал–діелектрик.

1.2.5 Фазова сегрегація в надпровідниках зі структурним типом ThCr_2Si_2

Взаємодією надпровідного FeSe з металічним калієм у різних співвідношеннях при 700 – 750 °C було одержано серію полікристалічних зразків складу $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($x = 0 \div 1$) [154]. Дані сполуки були віднесені до

структурного типу ThCr_2Si_2 , тобто шари FeSe розділені між собою шарами йонів калію. У всіх сполуках величина T_c була більшою у порівнянні із вихідним FeSe , однак найвища $T_c = 30,1 \text{ K}$ була зафіксована для фази складу $\text{K}_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$. Автори зазначають, що збільшення T_c може бути пов'язане або із внесенням в шари FeSe додаткових носіїв заряду (формальний ступінь окиснення феруму в $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ менше 2), або із структурними особливостями. Так, кут Se-Fe-Se є набагато ближчим до такого у правильному тетраедрі в $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$, а шари FeSe віддалені один від одного на $4,10 \text{ \AA}$ (проти $2,55 \text{ \AA}$ у FeSe).

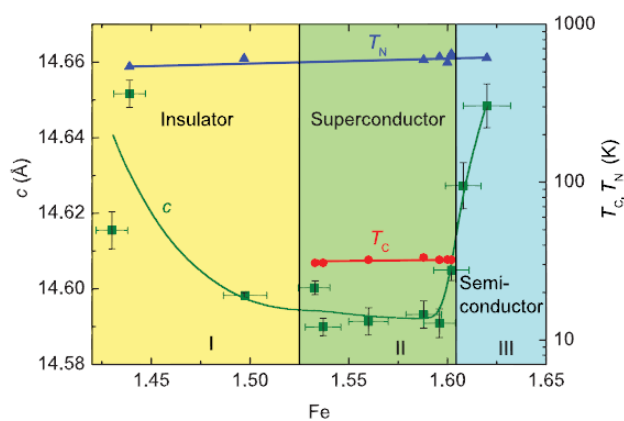


Рис. 25. Фазова діаграма $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, що показує залежність T_c , T_N , c від вмісту феруму $2-y$ [157].

закономірності утворення тих чи інших фаз та залежність T_c від складу та структурних параметрів (Рис. 25) [157]. Так, найвищу $T_c = 32,4 \text{ K}$ та найбільш різкий перехід у надпровідний стан має $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$, що став об'єктом наступних досліджень.

Загальною особливістю сполук складу $\text{A}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) є співіснування антиферромагнітного упорядкування ($T_N \sim 600 \text{ K}$) та надпровідності, що з точки зору уявлень про надпровідне спарювання носіїв заряду є неможливим [155-157]. Пояснення даного співіснування було запропоноване на основі структурних та ЯМР досліджень $\text{Rb}_{0,74}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$, які показали нанорозмірну фазову сегрегацію на надпровідну $\text{Rb}_{0,3}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ та

Аналогічним способом було одержано фазу $\text{Cs}_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_{1,96}$, що також має структурний тип ThCr_2Si_2 та $T_c = 27,4 \text{ K}$ [155]. Проте найбільшу T_c в цій серії має подвійний селенід феруму і рубідію. Так, для сполуки складу $\text{Rb}_{0,88}\text{Fe}_{1,81}\text{Se}_2$ було отримано $T_c = 32,1 \text{ K}$ [156]. Пізніше, Цуркан та ін. дослідили фазову діаграму для системи $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, встановивши

антиферромагнітну $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ «фазу» у межах однієї кристалічної структури (Рис. 26) [158]. Також факт фазової сегрегації був підтверджений в $\text{K}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ методами скануючої тунельної мікроскопії [159], рентгенівської дифракції високої роздільної здатності [160] та оптичними методами [161]. Безпосереднє кількісне спостереження фазової сегрегації було здійснено за допомогою Мессбауерівської спектроскопії на прикладі $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$. Було показано, що у структурі співіснують магнітна «фаза», що дає секстет у спектрі (88(1) % інтенсивності) та немагнітна, що дає дублет (12(1) % інтенсивності). Прикладення зовнішнього магнітного поля підтверджує антиферромагнітний тип упорядкування в одній із «фаз» (Рис. 27) [162].

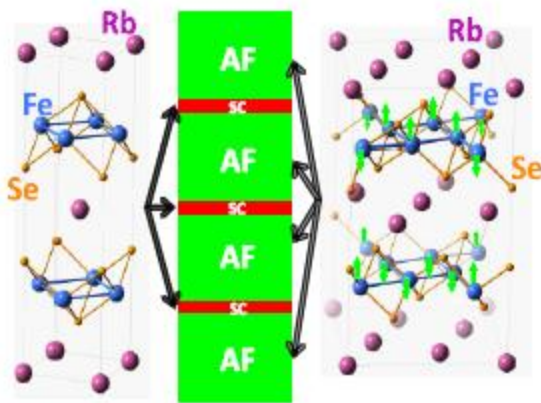


Рис. 26. Фазова сегрегація в структурі $\text{Rb}_{0,74}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$: антиферромагнітні та надпровідні шари чергуються між собою [158].

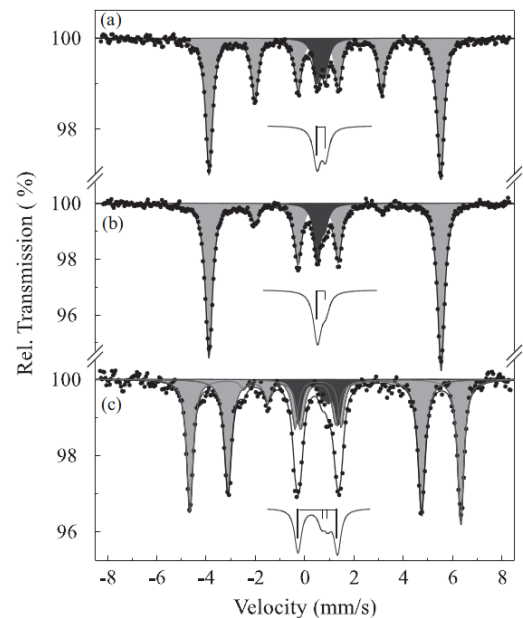


Рис. 27. Мессбауерівські спектри порошку (a) та монокристалу (b) в нульовому полі та порошку $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ в полі 50 кОе (c) [162].

Під тиском надпровідність в одній із «фаз» $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ зберігається, поки зберігається антиферромагнітне упорядкування в іншій «фазі». Однак, вище 5 ГПа відбувається руйнування ідеального упорядкування, і в структурі з'являються некомпенсовані магнітні моменти величиною $\sim 3\mu_B$ [163]. Їх поява призводить до зникнення надпровідності відповідно до теорії БКШ.

Використання в синтезі талію замість лужного металу призводить до одержання $\text{TlFe}_{1,6}\text{Se}_2$, що також має структуру типу ThCr_2Si_2 , однак, на відміну від сполук з K , Rb та Cs , не має фазової сегрегації та є повністю антиферомагнітним з $T_N = 450 \text{ K}$ [164].

1.2.6 ВТНП на основі інтеркальованого FeSe

Позитивний приклад фулеренів, інтеркальованих лужними металами [46-48], нашоухнув на ідею інтеркаляції надпровідного FeSe , з огляду на його шарувату структуру. Застосувавши амонотермальний прийом, що

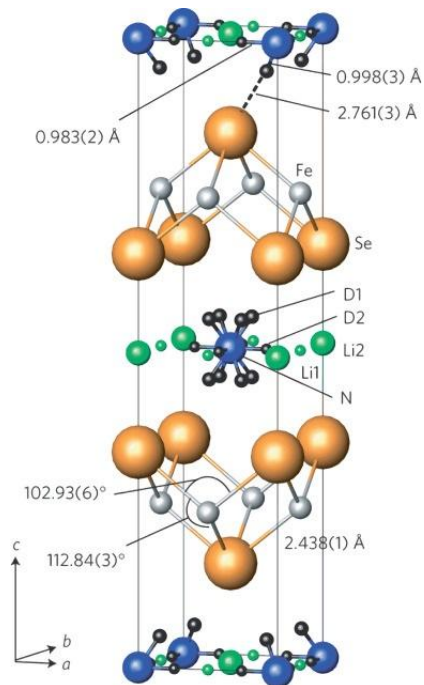


Рис. 28. Кристалічна будова $\text{Li}_x(\text{ND}_2)_y(\text{ND}_3)_{1-y}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [166].

полягає в обробці матеріалу свіжим розчином лужного металу в аміаку [165], було отримано сполуку $\text{Li}_x(\text{NH}_2)_y(\text{NH}_3)_{1-y}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($x \sim 0,6$; $y \sim 0,2$) з $T_c = 43(1) \text{ K}$ [166]. Вона представляє собою перший ВТНП на основі селеніду феруму. На відміну від сполук $\text{A}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), шари FeSe в інтеркальованій фазі мають незмінний склад, а лише розділені між собою шарами інтеркаляту, що складається з йонів Li^+ , NH_2^- та молекул аміаку. Кристалічна структура була уточнена методом нейтронографії на дейтерованому зразку (Рис. 28). Пізніше Седльмайер та ін. показали існування FeSe інтеркальованого двома шарами

$\text{Li}_x(\text{NH}_2)_y(\text{NH}_3)_{1-y}$ між шарами FeSe , однак визначити T_c через нестабільність сполуки не вдалось [167]. Нещодавно теоретичні розрахунки показали, що T_c в інтеркальованих матеріалах зростає за рахунок двох факторів: зміни топології поверхні Фермі, яка стає більш двовимірною, та підвищення електронної густини на атомах феруму [168].

Також високі T_c були повідомленні для FeSe, інтеркальованого розчином літію в етилендіаміні та піридині. Так, для $Li_x(en)_yFe_{2-z}Se_2$ була зафіксована $T_{onset} = 45$ К, проте перехід у надпровідний стан є плавним, а точний склад сполуки залишається невизначеним [169]. Більш різкий перехід з $T_c = 45$ К був спостережений для $Li_x(py)_yFe_{2-z}Se_2$; проте спроби отримати надійні відтворювані результати для FeSe, інтеркальованого Na, K чи Rb в піридині, не принесли бажаних результатів [170]. Так само, продукти інтеркаляції FeSe іншими лужними металами окрім літію у рідкому аміаку чи інших амінах є нестабільними та, як правило, не є ВТНП [171].

1.2.7 ВТНП в тонких плівках FeSe

Дослідження інтеркальованих халькогенідів феруму показало, що внесення додаткових носіїв заряду значно підвищує T_c . Тому іншим способом допування електронної густини в FeSe стало нанесення шару FeSe товщиною в одну елементарну комірку на поверхню SrTiO₃. За різними даними, такий композитний матеріал є надпровідним нижче $\sim 40 - 100$ К [172-176]. Механізм підсилення надпровідного спарювання за рахунок взаємодії електронів FeSe з електронами SrTiO₃ через поверхню контакту є не до кінця вивченим. Часто дані щодо T_c в таких композитних матеріалах є суперечливими; так, повідомлення про досягнення T_c понад 100 К на ізольованій ділянці поверхні FeSe [173] не знайшло підтвердження у наступних дослідженнях [174-175]. На сьогодні, у фізичному співтоваристві прийнято вважати, що надійною відтворюваною T_c в тонкій плівці FeSe, нанесеній на SrTiO₃, є 65 К [175]. Збільшення T_c майже в 10 разів, продемонстроване на прикладі FeSe, може бути запорукою досягнення надпровідності за кімнатної температури в інших надпровідниках, нанесених на електронодонорні субстрати [176].

1.3 Надпровідність в гідридних матеріалах під високим тиском

Відповідно до теорії БКШ, сполуки, що мають у своєму складі легкі елементи, потенційно можуть досягати високих температур надпровідності за рахунок високочастотних мод у фононному спектрі [177]. Ще у 1968 році Ашкрофт звернув увагу на водень, який у конденсованому стані має дуже високочастотний фононний спектр, а також сильну електрон-фононну взаємодію [178]. Пізніше було передбачено, що водень під тиском має перетворюватись на надплинну металічну рідину, що, ймовірно, є надпровідною [179]. Однак, експериментальні роботи не підтвердили металізацію водню під рекордно високим тиском до 300 ГПа та температур нижче 100 К [180-181]. Створюючи тиск у комірці високого тиску між двома діамантами за кімнатної температури Єремець та ін. продемонстрували, що вище 200 ГПа вібронні смуги у раманівському спектрі водню суттєво зсуваються у низькочастотну область та уширюються, вказуючи на сильну міжмолекулярну взаємодію [182]. При тиску вище 220 ГПа водень починає металізуватися, а при 260 ГПа з'являється повноцінна металічна провідність. Зворотній перехід відбувається при 200 ГПа, вказуючи на гістерезис фазового переходу першого роду величиною 60 ГПа. Сучасні обчислювальні можливості дозволили розрахувати, що металічний водень має перетворитися на надпровідник з T_c порядку 100 – 240 К для молекулярного H_2 , та з $T_c \sim 300 - 350$ К в атомарному стані при тиску 500 ГПа [183], однак дослідження електричних властивостей при таких тисках є надзвичайно ускладненим.

1.3.1 Надпровідні силан SiH_4 та фосфін PH_3

Квантово-механічні розрахунки передбачили, що не лише водень, а й інші сполуки з великим вмістом водню, зокрема гідриди елементів IVA підгрупи SiH_4 , SnH_4 , мають бути надпровідними під високим тиском [184].

Вони мають високі температури Дебая, а важкі елементи забезпечують наявність у фононному спектрі м'якої моди, що підсилює електрон-фононну взаємодію. Однак, лише у силані надпровідність була підтверджена експериментально при відносно невисокій $T_c = 17$ К та діапазоні тиску 96 – 120 ГПа [185]. Металізація силану починається вище 50 ГПа; при 65 ГПа SiH_4 стає надпровідним з $T_c = 7$ К; при подальшому збільшенні тиску T_c зростає, виходить на плато та вище 120 ГПа плавно знижується, однак надпровідний перехід стає більш різким (Рис. 29). Відповідно до структурних даних, металічний SiH_4 має гексагональну щільну упаковку, в якій атоми водню створюють тривимірний електропровідний каркас.

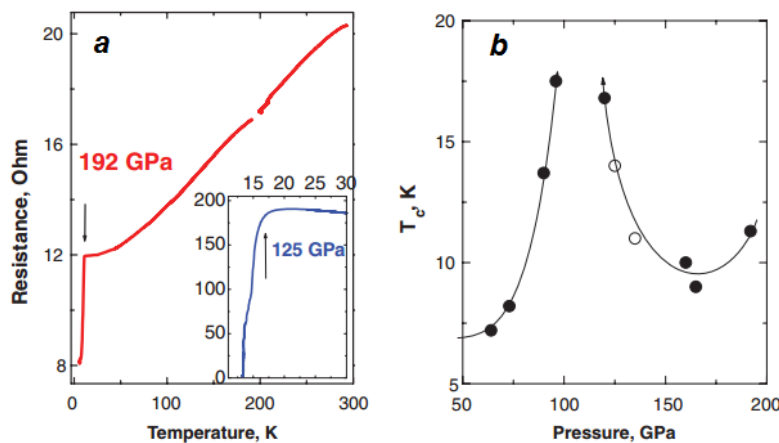


Рис. 29. Залежність електричного опору від температури при 192 ГПа та 125 ГПа (а) і фазова діаграма для SiH_4 (б) [185].

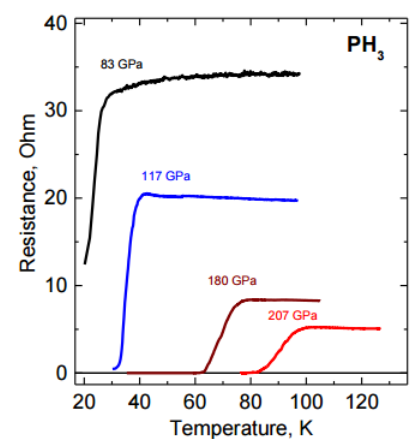


Рис. 30. Залежності опору від температури для PH_3 [186].

В одному з нещодавніх досліджень набагато вища температура надпровідності була зафіксована для фосфіну. Так, PH_3 був заряджений у комірці високого тиску між двома діамантами при ~ 200 К; підвищення тиску призводить до зсуву раманівської лінії, зменшенню її інтенсивності та повного зникнення раманівського спектра вище 25 ГПа за рахунок металізації [186]. При 30 ГПа фосфін починає набувати металічного типу провідності, при 35 ГПа з'являється характерний металічний блиск, а вище 80 ГПа метал переходить у надпровідний стан. Найвища $T_c = 103$ К була досягнута при тиску 207 ГПа (Рис. 30). Оптимізація структури PH_3 в

діапазоні тиску 100 – 200 ГПа показала, що в сполуці реалізуються контакти P – P, а фаза відповідає просторовій групі $C2/m$. Розрахунок фононної та електрон-фононної взаємодії показав, що PH_3 в металічному стані є надпровідником з $T_c = 83$ К при 200 ГПа [187], що узгоджується з експериментом.

Активний пошук нових надпровідників на основі гідридів важких елементів призвів до відкриття надпровідності в BaReH_9 під високим тиском з невеликою $T_c = 7$ К [188]. Інші гідриди, що були досліджені на сьогодні, AlH_3 [189] та $\text{V}_{10}\text{H}_{14}$ [190] металізуються при тиску вище 100 – 160 ГПа, проте не показують надпровідних властивостей вище 4 К.

1.3.2 Потенційні надпровідники на основі гідридів

Теоретичні розрахунки показують, що найрозповсюдженіша на планеті воднева сполука, H_2O , металізується при надзвичайно високому тиску 800 – 1200 ГПа [191]. Однак, її аналог, H_2S , має перетворюватись на метал при

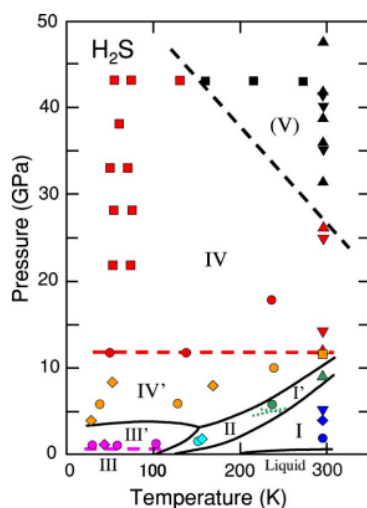


Рис. 31. Діаграма стану сірководню [193].

значно нижчому тиску ~ 100 ГПа та, окрім того, мати надпровідність з $T_c = 80$ К відповідно до представлених розрахункових даних [192]. Сірководень має багату фазову діаграму (Рис. 31) та при тиску вище 43 ГПа починає дисоціювати [193]. В іншому дослідженні за допомогою інфрачервоної спектроскопії було експериментально підтверджено, що при 96 ГПа H_2S металізується [194]. Було запропоновано, що виникнення металічної фази пов'язано із ймовірною дисоціацією з утворенням вищого гідриду сульфуру та елементарної сірки. Пізніше, Коментані та ін. показали, що сірка також металізується при 100 ГПа та є надпровідником з $T_c = 15$ К [195]. Ідея утворення вищого гідриду сульфуру була підтверджена в

експерименті, в якому суміш газів H_2S та H_2 стискали в комірці високого тиску. При 3,5 ГПа вони утворюють спільну кристалічну фазу, в межах якої реалізуються міжмолекулярні контакти $\text{H}_{(\text{H}_2)} - \text{S}_{(\text{H}_2\text{S})}$ [196].

Передбачено, що H_2Se під тиском 100 ГПа також є надпровідним з T_c , що перевищує 120 К [197]. За допомогою розрахунків, до потенційних надпровідних гідридів під високим тиском також було віднесено HBr ($T_c \sim 50$ К) [198], TiH_2 ($T_c \sim 7$ К) [199], SbH_4 ($T_c \sim 100$ К) [200], а для бінарної сполуки з гіпотетичною формулою MgH_6 при 300 – 400 ГПа надпровідність була передбачена при рекордно високій $T_c \sim 400$ К [201].

1.4 Короткі висновки та постановка задачі дослідження

Селенід феруму(II) та його похідні представляють собою молоду і перспективну родину надпровідних матеріалів через простоту їх синтезу, відтворюваність властивостей та можливість досягнення високих T_c за рахунок варіювання хімічного складу, створення високого тиску, наноорганізації на поверхні тощо. Збільшення T_c за рахунок таких модифікацій з 8 К для FeSe до 45 К для $\text{Li}_x(\text{py})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ і до ~ 65 К для тонких плівок FeSe , як правило, пояснюють реорганізацією поверхні Фермі, зміною електронної густини поблизу забороненої зони, підкріплюючи теоретичними розрахунками. Проте, важливою задачею є безпосереднє експериментальне спостереження зміни концентрації носіїв заряду при модифікації складу надпровідника. Мессбауерівська спектроскопія, що дає пряму інформацію про розподілення валентних електронів навколо ядра ^{57}Fe , може стати потужним методом для дослідження електронних ефектів в родині надпровідників на основі FeSe . Тому, нами було обрано тетрагональний FeSe , $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$, $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$, як типові представники халькогенідних надпровідників, а також нещодавно описаний продукт інтеркаляції – ВТНП $\text{Li}_x(\text{NH}_2)_y(\text{NH}_3)_{1-y}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, для дослідження термічної поведінки надтонких параметрів ^{57}Fe .

Оскільки халькогеніди феруму(II) є неklasичними надпровідниками, в яких феномен надпровідного спарювання пов'язують із наявністю магнітних флуктуацій, важливим питанням є природа флуктуаційних взаємодій: з однієї сторони, підсилення їх під тиском призводить до збільшення T_c , а внесення додаткових магнітних моментів, на прикладі $Cu_xFe_{1,01-x}Se$, веде до пригнічення надпровідності. Для встановлення ролі флуктуацій необхідним є детальне дослідження Мессбауерівських спектрів $Li_x(NH_2)_y(NH_3)_{1-y}Fe_2Se_2$ та $Cu_xFe_{1,01-x}Se$ в широкому діапазоні швидкостей, у тому числі під високим тиском.

На прикладі $FeSe$, а також купратної кераміки, було показано, що T_c значно збільшується при прикладенні тиску. Тому, цікавою дослідницькою задачею є вивчення електропровідних та магнітних властивостей інших халькогенідів під високим тиском, зокрема $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$, в якому вже існує внутрішній (хімічний) тиск, $TlFe_{1,6}Se_2$, що є за нормального тиску магнітним і, як наслідок, не надпровідним, та інтеркальованого $Li_x(NH_2)_y(NH_3)_{1-y}Fe_2Se_2$.

Для надпровідників складу $A_xFe_ySe_2$ ($A = K, Rb, Cs$) з порівняно високими T_c спостерігається фазова сегрегація на антиферромагнітну та надпровідну фази, що робить їх цікавими багатофункціональними матеріалами, які поєднують магнітні та надпровідні властивості. Важливим є зв'язок між магнітною та надпровідною фазами, за рахунок якого мінімальні зміни в одній фазі призводять до значних змін в іншій. Тому цікавою задачею є модифікація антиферромагнітного шару шляхом введення магнітних домішок або зміною стехіометрії та дослідження ефекту такої модифікації на надпровідні властивості спряженої фази.

Найвища на сьогодні температура надпровідності відома для купратної кераміки: 133 К за звичайного тиску та 164 К під високим тиском. Оскільки природа надпровідності в цих матеріалах й досі не до кінця зрозуміла (вони не є класичними надпровідниками), перспективи одержання вищих T_c в купратах не є очевидними. З іншої сторони, класична теорія надпровідності БКШ не обмежує величину T_c , що задається виразом:

$$T_c = 1,14 \cdot \Theta_D \cdot e^{-1/U \cdot D_F}. \quad (14)$$

Все, що необхідно для досягнення бажаної T_c , – це висока частота коливань фононів кристалічної решітки (виражена як температура Дебая, Θ_D), сильна електрон-фононна взаємодія (U) та висока густина станів поблизу рівня Фермі (D_F). Ці умови можуть бути виконані для металічного водню або ковалентних сполук з високим вмістом гідрогену, оскільки атоми Н забезпечують достатньо високочастотні моди у фононному спектрі, а також сильне електрон-фононне зв'язування. Численні розрахунки функціоналу густини вказують на потенційну надпровідність в багатьох гідридних сполуках при надзвичайно високому тиску, при якому останні перетворюються на метали. Особливий інтерес представляє H_2S , для якого була передбачена $T_c = 80$ К, та який металізується близько ~ 100 ГПа. Проте, експериментальних досліджень сірководню вище 100 ГПа на сьогодні не повідомлено.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Синтез надпровідних халькогенідів феруму(II)

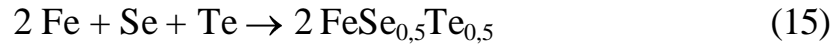
У якості вихідних речовин для вирощування монокристалів та одержання полікристалічних зразків халькогенідів феруму використовували: порошок заліза (чистоти 99,995 %, виробництва Alfa Aesar), порошок 95 % збагаченого заліза ^{57}Fe (99,9 %, Aldrich), порошок селену (99,99 %, Alfa Aesar), порошок телуру (99,95 %, Alfa Aesar), порошок сірки (99,98 %, Aldrich), металічний літій (99 %, Aldrich), металічний рубідій (99,75 %, Alfa Aesar), порошок міді (99,998 %, Alfa Aesar), гранули металічного талію (99,99 %, Aldrich), аміак (99,98 %, ВОО). Сірководень H_2S (99,5 %) та дейтерований сірководень D_2S (97 %) виробництва Aldrich використовувались для зарядження у комірки високого тиску без попереднього очищення.

2.1.1 Вирощування монокристалів халькогенідів феруму(II)

Монокристалічні зразки $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ (**M1**), $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ (**M2**), $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,56}\text{Cu}_{0,04}\text{Se}_2$ (**M3**), $\text{Rb}_{0,7}\text{Fe}_{1,4}\text{Se}_2$ (**M4**), $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ [$x = 0,5$ (**M5**); $0,9$ (**M6**); $1,0$ (**M7**); $1,1$ (**M8**); $2,0$ (**M9**)] та $\text{TlFe}_{1,6}\text{Se}_2$ (**M10**) були вирощені методом Бріджмена-Штокбаргера (методом направленої кристалізації). В варіанті печі, що використовувалась в синтезі, передбачено повільне протягування кварцової ампули з шихтою вихідних речовин через піч, що має нерівномірний розподіл температур по довжині. Ампула має загострений кінець для утворення мінімальної кількості зародків при охолодженні. Ампула з розплавом переміщується в печі з зони з максимальною температурою в зону з мінімальною температурою, при цьому обертаючись

навколо своєї вісі. Це призводить до утворення монокристалу, форма якого повторює форму ампули.

Синтез монокристалу **M1**, збагаченого ^{57}Fe (~ 20%), було здійснено за схемою:

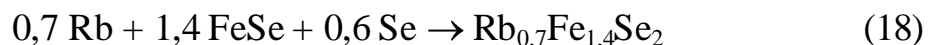


Для цього 12 ммоль порошку заліза (672 мг), 3 ммоль порошку ^{57}Fe (171 мг), 7,5 ммоль селену (593 мг) та 7,5 ммоль телуру (957 мг) ретельно перемішали та запаяли у кварцовій ампулі в атмосфері аргону. Ампулу з шихтою у пічці нагріли до 1100 °С до повного переходу усіх вихідних компонентів у розчин-розплав. З поступовою швидкістю 1 мм/год та швидкістю обертання 3 об/хв ампулу переміщували в холодну зону пічки з температурою 410 °С впродовж 70 годин. Після охолодження до кімнатної температури ампулу відкрили у сухому боксі з вмістом кисню та води менше 0,5 ppm та відрізали шматок монокристалу приблизно з його середньої частини довжиною 1 мм та площею поперечного перерізу 5 мм².

Монокристали **M2** були вирощені модифікацією методики, описаної раніше [157], за наступною схемою:



Для приготування шихти 5 ммоль FeSe (674 мг) та 2 ммоль Rb (171 мг) були запаяні у кварцовій ампулі. Шихту нагрівали до 1050 °С з наступним протягуванням вздовж печі Бріджмена зі швидкістю 3 мм/год впродовж 5 годин з обертанням зі швидкістю 3 об/хв. Для одержання монокристалу **M4** з меншим вмістом феруму була застосована та сама методика, але до шихти було додатково додано 1,5 ммоль Se (118,5 мг):



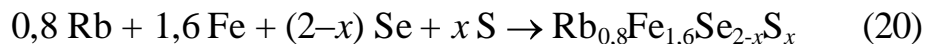
Монокристал **M3** було одержано виходячи із простих речовин:



Для цього 1 ммоль Rb (85,5 мг), 1,95 ммоль Fe (109 мг), 0,05 ммоль Cu (3,2 мг) та 2,5 ммоль Se (197 мг) були змішані та запаяні в ампулі Бріджмена.

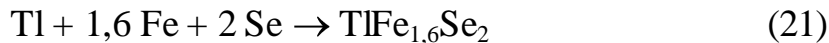
Суміш нагрівали до 1070 °С та переміщували в зону з температурою 410 °С впродовж 30 годин зі швидкістю 3 мм/год з обертанням 3 об/хв.

Монокристали **M5–M9** також були одержані виходячи із простих речовин за наступною схемою:



Шихту, що складалась із 1 ммоль Rb (85,5 мг), 2 ммоль Fe (112 мг), Se [1,875 ммоль, 148 мг (**M5**); 1,375 ммоль, 108 мг (**M6**); 1,25 ммоль, 99 мг (**M7**); 1,125 ммоль, 89 мг (**M8**); 0,625 ммоль, 39 мг (**M9**)] та S [0,625 ммоль, 20 мг (**M5**); 1,125 ммоль, 36 мг (**M6**); 1,25 ммоль, 40 мг (**M7**); 1,375 ммоль, 44 мг (**M8**); 2,5 ммоль, 80 мг (**M9**)] змішали в сухому боксі в ампулі, запаяли в аргоні, нагріли до 900 °С та охолоджували протягуванням через піч Бріджмена зі швидкістю 2 мм/год з обертанням 3 об/хв впродовж 48 годин в зону з температурою 350 °С.

Кристали **M10**, збагачені ^{57}Fe (~ 20%), були синтезовані виходячи з простих речовин:



Один ммоль Tl (204 мг), 1,28 ммоль Fe (71,7 мг), 0,32 ммоль ^{57}Fe (18,2 мг) та 2 ммоль Se (158 мг) були запаяні в атмосфері аргону під тиском 0,2 атм. Ампулу нагрівали до 1070 °С та повільно охолоджували до 460 °С протягуванням через піч впродовж 400 годин. Декілька пластинчатих кристалів було виділено з ампули товщиною 0,5 – 0,6 мм.

Елементний склад одержаних монокристалічних зразків був встановлений за допомогою електронно-зондового рентгеноспектрального мікроаналізу (Табл. 2). Концентрації Rb, Tl, Fe, Cu були нормовані, приймаючи до уваги, що вміст Se (або сума вмісту халькогенів) дорівнює двом атомам на одну формульну одиницю (або одному для **M1**). Стандартні відхилення, що дані у дужках, були розраховані за допомогою методу найменших квадратів.

Таблиця 2. Елементний склад **M1–M10**.

Зразок	Rb	Tl	Fe	Cu	Se	Te	S
M1	–	–	0,992(9)	–	0,491(9)	0,509(9)	–
M2	0,80(3)	–	1,600(8)	–	2,00(3)	–	–
M3	0,73(2)	–	1,43(2)	–	2,00(3)	–	–
M4	0,80(3)	–	1,560(3)	0,040(2)	2,00(3)	–	–
M5	0,80(3)	–	1,600(9)	–	1,50(2)	–	0,50(2)
M6	0,80(3)	–	1,596(9)	–	1,10(3)	–	0,90(3)
M7	0,80(2)	–	1,602(7)	–	1,00(3)	–	1,00(3)
M8	0,80(3)	–	1,593(8)	–	0,89(4)	–	1,11(4)
M9	0,80(3)	–	1,602(9)	–	–	–	2,00(3)
M10	–	0,982(8)	1,603(8)	–	2,00(5)	–	–

2.1.2 Одержання полікристалічних зразків халькогенідів феруму(II)

Порошки надпровідних β -FeSe (**П1**) та $\text{Cu}_{0,04}\text{Fe}_{0,97}\text{Se}$ (**П4**) були одержані методом твердофазного синтезу, а порошки $\text{Li}_{0,6}(\text{NH}_2)_{0,2}(\text{NH}_3)_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (**П2**) та $\text{Li}_{0,6}(\text{H}_{2-\delta}\text{O})\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (**П3**) – методом амонотермальної інтеркаляції з наступним гідролізом відповідно.

Оскільки надпровідність в β -FeSe є надзвичайно чутливою до умов його синтезу [127-129], методика синтезу **П1** була модифікована наступним чином. Дрібнодисперсні порошки заліза (5 ммоль, 279,3 мг) та селену (4,95 ммоль, 390,0 мг) у співвідношенні, що відповідає складу $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$, ретельно перемішали та запаяли в атмосфері аргону в кварцовій ампулі. Шихту нагріли до 700 °C зі швидкістю 2 °C/хв, витримали при 700 °C впродовж 48 годин, охолодили до 400 °C зі швидкістю 4 °C/хв з наступним різким охолодженням зануренням ампули в холодну воду. Чистота продукту була підтверджена методом рентгенівської дифракції, а якість – дослідженням магнітної сприйнятливості.

Зразок **П2** був одержаний модифікацією описаної раніше методики [166]. Для цього 1 ммоль **П1** (135 мг) та 0,5 ммоль металічного літію (3,5 мг) були поміщені у сухому боксі в посуд Шленка з магнітним ярцем. Суд

Шленка з даною сумішшю та посуд Шленка з рідким аміаком були під'єднані до лінії Шленка. При закритому посуді Шленка з аміаком в системі було створено вакуум, а посуд з сумішшю FeSe та Li охолоджено до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ на бані сухий лід/ізопропанол. Суд з рідким аміаком було відкрито, що призвело до конденсації аміаку в холодному посуді. Реакційну суміш перемішували при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 1 години, після чого суміш відігріли до кімнатної температури до повного випаровування аміаку. Утворений порошок **П2** було перепаковано в сухому боксі, охарактеризовано структурно та за допомогою елементного аналізу: розраховано – N, 4,82; H, 0,97; знайдено – N, 4,77; H, 1,00.

Зразок **П3** було одержано частковим гідролізом **П2**. Для цього 30 мг **П2** (0,1 ммоль) було поміщено в атмосферу сухого гелію при кімнатній температурі. Газ було відкачано та замінено вологим гелієм з вмістом водяної пари $\sim 0,1\%$. Через 24 години газ було знову замінено сухим гелієм. Продукт було охарактеризовано структурно та за допомогою елементного аналізу: знайдено – N, 0,03; H, 0,51, що відповідає складу $\text{Li}_{0,6}(\text{H}_{2-\delta}\text{O})_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($\delta = 0,2$).

Порошок **П4**, збагачений ^{57}Fe ($\sim 20\%$), було одержано за методикою, схожою до методу одержання **П1**. Шихту, приготовану в сухому боксі ретельним змішуванням порошку заліза (3,8 ммоль, 223,4 мг), порошку ^{57}Fe (1 ммоль, 57,0 мг), порошку міді (0,2 ммоль, 12,7 мг) та порошку селену (4,95 ммоль, 390,0 мг), запаяли в кварцову ампулу. Шихту нагріли до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, витримали при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 48 годин, охолодили до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ з наступним різким охолодженням зануренням ампули в холодну воду. Чистота фази була підтверджена методом порошкової дифракції.

2.2 Рутинні методи дослідження надпровідників

Для характеристики одержаних монокристалічних та полікристалічних халькогенідних надпровідників було застосовано ряд стандартних методів дослідження: рентгенівська дифракція, рентгеноспектральний мікроаналіз, елементний аналіз, дослідження магнітної сприйнятливості, інфрачервона спектроскопія.

2.2.1 Порошкова рентгенівська дифракція

Дифрактограми записувались з порошків одержаних зразків за допомогою дифрактометра PW1730 виробництва Philips за кімнатної температури з використанням $\text{CuK}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ рентгенівського випромінювання в діапазоні кутів дифракції $2\theta = 5\div 80^\circ$. Зразки, полікристалічні та монокристали, подрібнювались за допомогою агатової ступки в сухому боксі з вмістом кисню та води менше 0,5 ppm. Для запобігання окиснення зразків порошки поміщувались в кварцовий капіляр діаметром 0,2 мм та запаювались. Час накопичення дифрактограм складав 2 години (з метою підтвердження чистоти фази) або 24 години (з метою дослідження кристалічної структури). Дифрактограми будувались за допомогою програмного забезпечення DiffractWD [202], а аналізувались за методом Рігвельда за допомогою Profex [203].

2.2.2 Рентгеноспектральний мікроаналіз

Для встановлення елементного складу халькогенідних надпровідників широко використовуються методи енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та атомно-емісійний аналіз [142]. Оскільки в нашому дослідженні була необхідна висока точність визначення складу зразків, було застосовано електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз. Метод

полягає у реєстрації рентгенівської флуоресцентної лінії того чи іншого хімічного елемента в зразку за допомогою електронного мікроскопа, устаткованого електронно-зондовим аналізатором. Для аналізу монокристалічний зразок поміщувався в камеру мікроскопа Camesa SX50, в якій створювався глибокий вакуум. Час пробопідготовки складав ~ 1 хв, щоб запобігти окисненню на повітрі чи гідролізу. Номінальна точність визначення вмісту елементів складає 0,5 % для Fe, Rb, Tl, Cu, Te та 1 % для Se та S. Вміст елементів визначався в десяти точках на поверхні зрізу монокристалів в межах зони площею $0,1 \times 0,1$ мм.

2.2.3 Дослідження магнітної сприйнятливості

Вивчення магнітної сприйнятливості проводилось за допомогою надпровідного квантового інтерферометру («СКВІД») – надчутливого магнітометра, призначеного для визначення дуже слабких магнітних полів. Метод полягає у реєстрації інтерференції струмів Джозефсона, що виникають у надпровідному кільці з двома контактами Джозефсона, через яке проходить зразок речовини, що досліджується та створює магнітне поле. Дослідження проводились на СКВІДі MPMS-XL-5 виробництва Quantum Design в режимі проходження постійного струму через контакти Джозефсона. Прилад був оснащений надпровідним електромагнітом з максимальною індукцією магнітного поля 5 Тл та кріостатом з номінальним робочим інтервалом температур 1,8 – 400 К. Транспорт зразку через надпровідне кільце забезпечувався за допомогою поршневого механізму (держатель зразку RSO MPMS, що забезпечує точність визначення магнетизації до $5 \cdot 10^{-9}$ см³Oe).

Для дослідження надпровідних халькогенідів, зразок масою близько 10 мг запаковувався у кварцову ампулу в сухому боксі та поміщувався в кріостат інтерферометра, де утримувався впродовж дослідження в атмосфері гелію під тиском 0,1 атм, що забезпечує високу швидкість теплообміну.

Зразок охолоджувався до 3 К без магнітного поля з наступним ввімкненням магнітного поля індукцією 20 Ое. При нагрівання зразка зі швидкістю 0,5 К/хв вимірювалась його магнетизація кожні 0,5 – 1 К зі стабілізацією температури в кожній точці. Для деяких зразків (**М1**, **П2**, **П3**) також був записаний і зворотній хід залежності магнетизації від температури з тим самим кроком і швидкістю охолодження. Магнітна сприйнятливість розраховувалась за формулою:

$$\chi = \frac{M - M_q}{m \cdot B}, \quad (22)$$

де M – магнетизація зразка, M_q – магнетизація пустої кварцової ампули, m – маса зразка, B – індукція зовнішнього магнітного поля.

2.2.4 Аналітичні методи

Елементний аналіз (С, Н, N) було проведено спалюванням зразків надпровідників з наступним аналізом утвореної газової суміші за допомогою аналізатора Vario EL III. Аналіз проводився двічі з усередненням значення вмісту елементів для кожного зразку. Інфрачервоні спектри записувались за допомогою спектрометра Perkin-Elmer ВХ II в таблетках КВг в діапазоні частот 4000 – 400 см⁻¹.

2.3 Методи дослідження під високим тиском

Магнітні, електричні, спектроскопічні та структурні дослідження Fe-вмісних надпровідників також були досліджені під високим тиском. Тиск створювався за допомогою комірок високого тиску, які підбиралися в залежності від об'єкту та методу дослідження. На Рис. 32 наведені комірки (зліва направо): для дослідження магнітної сприйнятливості під тиском від 0,5 ГПа (запірний тиск) до 8 ГПа; для магнітних досліджень під невисоким

тиском від 1 атм до 1 ГПа; для магнітних досліджень до ~ 200 ГПа; для Мессбауерівських досліджень від 0,5 ГПа (запірний тиск) до 20 ГПа.



Рис. 32. Фотографії комірок високого тиску для магнітних та спектроскопічних досліджень.

2.3.1 Синхротронні структурні дослідження

Висока роздільна здатність та висока інтенсивність рентгенівського синхротронного випромінювання дозволяє досліджувати зразки низької якості або дуже малі кількості речовини, наприклад, у комірках високого тиску. Синхротронне випромінювання виникає внаслідок відхилення пучку заряджених частинок (електронів) у магнітному полі, внаслідок чого електрони набувають прискорення в напрямку, перпендикулярному до траєкторії їх руху, й породжують інтенсивне електромагнітне випромінювання. Останнє за допомогою системи кристалів-монокроматорів розкладається в спектр. Залежність дифракційної картини від тиску для **M1** досліджувалась на довжині хвилі $0,5629 \text{ \AA}$ на Європейському Синхротроні (ESRF) на лінії ID09.

Перед створенням тиску шматочок монокристалу подрібнювався за допомогою агатової ступки в сухому боксі з вмістом води та кисню нижче 0,1 ppm. Тиск створювався в комірці виробництва ESRF, пристосованій до

структурних досліджень на ID09. Комірка була устаткована двома алмазними ковадлами з діаметром площини останніх 0,45 мм та вольфрамовою прокладкою з діаметром порожнини для зразку 0,15 мм. За допомогою оптичного мікроскопа ця порожнина була заповнена порошком зразку у силіконовому маслі, що додавалось для покращення передачі тиску та його однорідності. Вольфрамова прокладка стискалась між двома діамантами. Сила стиснення регулювалась гвинтами в металічній частині комірки. Тиск в зразку контролювався за допомогою лінії флуоресценції від декількох мікроскопічних шматочків рубіну, що були попередньо рівномірно розподілені по зразку.

2.3.2 Магнітні дослідження під тиском

Температурна поведінка магнітної сприйнятливості **M1** була досліджена за допомогою СКВІД магнітометра як описано в розділі 2.2.3, проте під високим тиском. Для цього використовувалась комерційно доступна комірка [121], виготовлена із загартованого сплаву мідь-титан з мінімальною магнітною сприйнятливістю, в якій тиск створюється між двома кристалами з карбїду силіцію SiC. Діаметр активної площі кристалів складав 0,8 мм, а діаметр порожнини в вольфрамовій прокладці – 0,3 мм. Шматок монокристалу **M1** був попередньо подрібнений в агатовій ступці, змішаний з синтетичною олією Daphne та декількома кристаликами рубіну для контролю тиску та поміщений в отвір у прокладці. Прокладка зі зразком була стиснута між двома кристалами SiC до запірною (мінімально можливого) тиску 0,5 ГПа, якого достатньо, щоб уникнути контакту **M1** з повітрям. Після запису залежності сприйнятливості від температури тиск у комірці було збільшено до 2,0 ГПа. Зміна тиску контролювалась за допомогою спектрометра Zeiss, оснащеного зеленим лазером, за батохромним зсувом лінії флуоресценції рубіну. Уширення лінії при подальшому підвищенні тиску свідчить, що негомогенність розподілення тиску в комірці становила ~ 0,5 ГПа. Критична

температура T_c визначалась як точка перетину двох відрізків, що є екстраполяціями лінійних ділянок залежності магнетизації від температури вище і нижче T_{onset} .

2.3.3 Дослідження електричного опору під тиском

Комірка високого тиску для дослідження надпровідності в **П2** та **М10** складалась з двох алмазів з поверхнею діаметром 0,5 мм та вольфрамової прокладки з отвором для зразку діаметром 0,2 мм. Прокладка була покрита нітридом бору BN для її електричної ізоляції. Між одним з алмазів та прокладкою були розміщені чотири платинові електроди за схемою ван дер Пау. Порожнина у прокладці була заповнена порошком **П2** або подрібненим сколом **М10** та закрита іншим алмазом всередині комірки. Різниця потенціалів вимірювалась між парою електродів під час пропускання постійного струму між другою парою електродів за допомогою омметра ISO-Tech, устаткованого кріостатом CryoVac. Температура контролювалась за допомогою напівпровідникового Si діоду, під'єданого до металевого корпусу комірки з точністю 0,1 К. Тиск вимірювали за положенням лінії флуоресценції рубіну, декілька мікрокристалів якого були розподілені по об'єму зразка так, щоб не заважати проходженню електричного струму. Температурну залежність електричного опору записували в режимі нагрівання зі швидкістю 1 К/хв, попередньо охолодивши комірку високого тиску в кріостаті до 2 К. Величину T_c визначали як точку перетину двох відрізків, що є продовженнями лінійних ділянок залежності $R(T)$.

2.4 ^{57}Fe -Мессбауерівська спектроскопія

Принциповим методом дослідження усіх одержаних Fe-вмісних надпровідних халькогенідів **М1–М10**, **П1–П4** стала Мессбауерівська спектроскопія, або спектроскопія ядерного гамма резонансу (ЯГР), на ядрах

^{57}Fe . Прилад, на якому проводились дослідження, а також умови запису спектрів варіювались в залежності від об'єкту, який вивчався (полі- або монокристалічний зразок), поставлених задач, необхідності досягнення низьких температур чи високих тисків тощо.

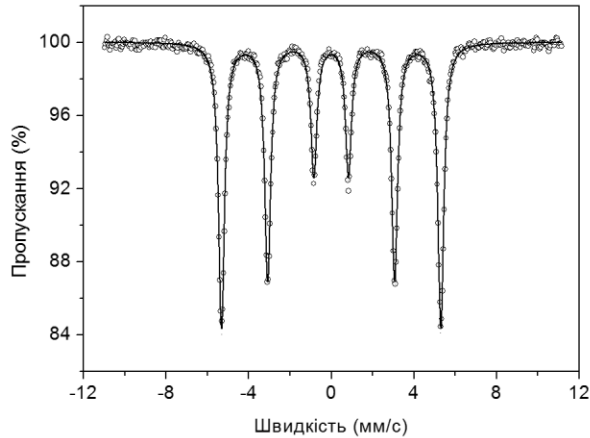


Рис. 33. Мессбауерівський спектр альфа-заліза при 293 К, використаний для калібрування шкали швидкостей.

Експериментальні дані оброблювались за допомогою програмного забезпечення Recoil [204]. Розраховані ізомерні зсуви для усіх сполук наведені відносно альфа-заліза (фольга товщиною 0,025 мм) за температури 293 К (Рис. 33).

Температура джерела гамма-випромінювання також складала 293 К. Для серії низькотемпературних досліджень **M10** під високим тиском

через особливості конструкції спектрометра температура джерела складала 4,2 К; для компенсації зсуву положення лінії джерела ізомерні зсуви для **M10** наведені відносно альфа-заліза при 4,2 К. Стандартні відхилення надтонких параметрів, що приводяться у дужках, розраховані за методом найменших квадратів.

2.4.1 Дослідження за нормального тиску

Для приготування поглиначів для запису Мессбауерівських спектрів по 30 мг полікристалічних порошків **П1–П3** поміщувались у кювети діаметром 1,6 см, виготовлені з поліметилметакрилату, прозорого для гамма-випромінювання. Кювети зі зразками заклеювались ціанакрилатним клеєм для запобігання контакту з повітрям. Через використання збагаченого ^{57}Fe заліза для синтезу, поглинач для **П4** готувався нанесенням порошку тонким шаром на каптонову стрічку, щоб запобігти надмірне резонансне поглинання.

Усі процедури по пробопідготовці проводились у сухому боксі із вмістом кисню та води нижче 0,5 ppm.

Спектри **П1–П4** записувались в геометрії пропускання за допомогою модифікованого Мессбауерівського спектрометра, що обладнаний гелієвим заливним кріостатом CryoVac. Спектрометр було зібрано з джерела руху марки Wissel та аргонового пропорційного лічильника гамма-випромінення. Електронна схема спектрометру включала блок керування рухом радіоактивного джерела MR-260 виробництва Wissel, спектроскопічний підсилювач Canberra 2010 та багатоканальний аналізатор CMCA-550. Під час досліджень зразок знаходився у кріостаті в атмосфері гелію за тиску 1 атм. Температура на зразку визначалась за допомогою напівпровідникового кремнієвого діоду, що був попередньо прокалібрований по трьом точкам: 4,22 К (в рідкому гелії), 77,35 К (в рідкому азоті) та 293 К (за кімнатної температури, встановленої за допомогою ртутного термометра). Контроль температури зразку здійснювався за рахунок нагрівального елемента потужністю 0,05 – 50 Вт, прикріпленого до тримача зразку, та температурного контролеру виробництва Warner Instruments. У якості джерела гамма-випромінювання використовувався радіоактивний ^{57}Co у родієвій матриці, що забезпечує вузьку Мессбауерівську лінію з напівшириною $\Gamma = 0,097$ мм/с. Активність джерела складала ~ 50 мКі при дослідженні зразка **П1**, ~ 30 мКі – для зразків **П2** та **П3**, ~ 10 мКі – для **П4** (зниження активності пов'язане з радіоактивним розпадом).

Кріостат CryoVac забезпечував найнижчу температуру на зразку 4,7 К, з якої починались дослідження **П1–П4**. В режимі нагрівання для зразків було записано по серії спектрів за різних температур до кімнатної включно. Час накопичення одного спектру складав 24 години. Для **П4** було додатково записано спектр при субгелієвій температурі; для цього, до ємності з рідким гелієм в кріостаті було під'єднано мембранний насос з манометром, та зниженням тиску гелію до 0,2 атм вдалось досягти температури на зразку 2,5 К.

Поглиначі **M2** та **M3** були приготовані шляхом подрібнення шматочків монокристалів по ~ 30 мг в агатовій ступці у сухому боксі. Отримані порошки були поміщені в кювети для Мессбауерівської спектроскопії та заклеєні, аналогічно до поглиначів **П1–П4**. Поглиначі **M4–M10** готувались нанесенням шарів монокристалів на каптонову стрічку таким чином, щоб текстура монокристалу зберігалась у поглиначі. За рахунок шаруватої структури ці кристали легко розділяються вздовж напрямку *c* так, що кристалографічна площина *ab* співпадає з площиною стрічки і тримача зразку. Для **M1** було приготовано два поглиначі – з подрібненого монокристалу та цілого, нанесеного на стрічку.

Мессбауерівські спектри **M1–M10** записувались в геометрії пропускання за допомогою спектрометра, обладнаного азотним проточним кріостатом виробництва Oxford Instruments в діапазоні температур 80 – 293 К. Спектрометр було зібрано з джерела руху Wissel та ксенонового пропорційного лічильника. Електронна схема складалась з контролера джерела руху MDU 1000, підсилювача Cav-N-1 виробництва Elscint та аналізатора СМСА-550. Під час досліджень зразок знаходився в атмосфері гелію під тиском 0,1 атм (для температур нижче кімнатної) для забезпечення найкращого теплообміну або 1 атм (при 293 К). Температура на зразку та на охолоджуючому елементі визначалась за допомогою прокаліброваних напівпровідникових кремнієвих діодів. Контроль температури здійснювався шляхом зміни швидкості проходження азоту через охолоджуючий елемент та за рахунок нагрівального елемента потужністю 0,05 – 50 Вт, прикріпленого до охолоджуючого елемента. Потужність нагрівального елемента керувалась через контролер виробництва Warner Instruments. У якості джерела гамма-випромінювання використовувався $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ з $\Gamma = 0,099$ мм/с активністю від ~ 50 мКі (для **M1–M4**) до ~ 30 мКі (для **M5–M10**). Контроль за стабільною шириною Мессбауерівської лінії впродовж усього експерименту здійснювався за спектрами комплексних сполук феруму(II) з вузькими власними лініями (Додаток А).

2.4.2 Дослідження під високим тиском

Гідростатичний тиск для Мессбауерівських досліджень **П4**, **М1**, **М10** створювався за допомогою комірки високого тиску (Рис. 32), що складається з двох діамантів, прокладки з вольфраму з отвором 0,2 мм та металевого масивного корпусу. Три гвинти в корпусі комірки регулюють силу, з якою діаманти стискають вольфрамову прокладку та її вміст. Поглиначі готувались шляхом заповнення отвору прокладки подрібненими зразками надпровідників у силіконовому маслі для однорідності передачі тиску з додаванням декількох мікрочастин рубіну для контролю тиску. Початковий тиск в комірці створювався на рівні не менше 0,5 ГПа, щоб запобігти контакту зразку з повітрям.

Спектри записувались за допомогою Мессбауерівського спектрометра в геометрії пропускання, зібраного з джерела руху Wissel та ксенонового пропорційного лічильника. У якості контролера джерела використовувався комплекс Wissel MR-250, спектроскопічного підсилювача – комплекс Ortec 550, аналізатора – блок СМСА-550. Спектрометр був обладнаний гелієвим кріостатом виробництва Janis. Під час досліджень комірка знаходилась повністю в рідкому гелії разом із джерелом або на повітрі в пустому кріостаті. Через це, дослідження під високим тиском було можливим лише при 4,2 К та 293 К. Точкове джерело $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ з $\Gamma = 0,100$ мм/с мало активність ~ 50 мКі під час проведення вимірювань.

Час накопичення одного спектру складав 7 діб. Для **П4** та **М1** було записано по серії спектрів при 293 К в інтервалі тисків від 1,5 до 21,2 ГПа та від 0,5 до 15,7 ГПа відповідно. Для **М10** було записано дві серії спектрів – при 4,2 та 293 К в інтервалі тисків від 0,5 до 15,8 ГПа. Поступове збільшення тиску в комірці здійснювали після запису кожного спектру; величину тиску вимірювали за положенням лінії флуоресценції рубіну за допомогою спектрометра виробництва Zeiss.

2.4.3 Синхротронні Мессбауерівські дослідження

Дослідження малих кількостей зразків **П2**, **П4** та **М9** під високим тиском, а також Мессбауерівські дослідження у магнітному полі було проведено з використанням Синхротронного Мессбауерівського джерела (СМД) на Європейському синхротроні на лінії ID18 [205]. В основі принципу роботи СМД лежить використання системи монохроматорів синхротронного рентгенівського випромінювання (Рис. 34).

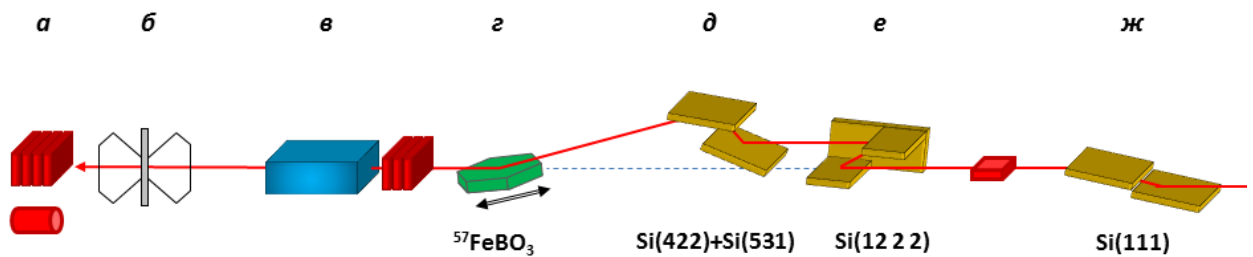


Рис. 34. Оптична схема СМД, що включає: детектор гамма-випромінювання (**а**), комірку високого тиску зі зразком (**б**), рентгенівські дзеркала Кіркпатріка (**в**), кристал-монохроматор $^{57}\text{FeBO}_3$ (**г**), дефлектор (**д**) та попередні монохроматори (**е**, **ж**), виготовлені з монокристалів кремнію.

За рахунок ефекту Мессбауера СМД випромінює монохроматичний резонансний пучок з енергією фотонів 14,4 кеВ з шириною лінії 15 неВ. Рухаючи кристал-монохроматор енергія пучку варіюється в інтервалі $\pm 0,6$ μeV .

Комірки високого тиску, виготовлені з берилієвої бронзи, створювали гідростатичний тиск за допомогою двох алмазів з діаметром площин 0,3 мм. Порошки **П2** та **П4** поміщувались в порожнину вольфрамової прокладки діаметром 0,1 мм, що стискалась між двома алмазами. У якості середовища передачі тиску використовувалось силіконове масло, а величину тиску контролювали за флуоресценцією рубінів. Під час запису спектрів комірки зі зразками утримували в атмосфері гелію при тиску 0,1 атм в гелієвому кріостаті за температури 3 К. Параметри пучку (енергія, інтенсивність, діаметр) налаштовувались перед кожним записом спектру за допомогою

обертання рентгенівських дзеркал та попередніх монохроматорів. Пучок фокусувався в точку діаметром 0,01 мм приблизно в середині порожнини в вольфрамівій прокладці. Час запису кожного спектру складав 2 – 3 години, після чого комірку відігрівали до кімнатної температури, вилучали з кріостату та змінювали в ній тиск.

Аналогічним способом було записано Мессбауерівський спектр **M9**. Для цього, від монокристалу було відділено сколок розміром $\sim 0,1 \times 0,1 \times 0,05$ мм та закрито між двома алмазами в комірці високого тиску разом із мікрочастинкою рубіну у силіконовому маслі. Тиск було одразу піднято до 15,0 ГПа та записано одиничний спектр.

Спектр **P2** при $T = 3$ К за нормального тиску у зовнішньому магнітному полі був записаний за допомогою СМД. Для цього ~ 10 мг порошку **P2** було поміщено в кювету з поліметилметакрилату діаметром 1,0 мм у сухому боксі з вмістом кисню та води менше 0,1 ppm. Допускаючи мінімальний контакт зразку із повітрям, кювету швидко перенесли в холодний кріостат, встановили магнітне поле індукцією 6 Т та записали спектр впродовж 10 хв без попереднього налаштування пучку.

2.5 Методологія одержання та дослідження H_2S під високим тиском

Для проведення вимірювань електропровідності та магнітної сприйнятливості під дуже високим тиском (до ~ 200 ГПа) було розроблено дві комірки високого тиску. Зарядка сірководню у комірки проводилась при 200 К. Для цього пуста комірка поміщувалась у герметичну камеру кріостата, охолоджувалась, після чого камера заповнювалась H_2S (або D_2S), який конденсувався в комірці. Подальші дії залежали від мети експерименту.

2.5.1 Дослідження електропровідності

Для вимірювання опору використовувалась комірка з берилієвої бронзи, в якій тиск створювався двома діамантами з діаметром поверхні 0,2 мм. Прокладка товщиною 0,25 мм виготовлена із нержавіючої сталі Т301, що мала отвір для зразку діаметром близько 0,05 мм, була покрита шаром тефлону для електричної ізоляції. Покрита прокладка була декілька раз спресована під тиском 17 – 20 ГПа до постійної товщини $\sim 0,003 - 0,005$ мм в околі отвору для зразку. Встановлено, що більша товщина прокладки призводить до подальшої нестабільності зразку (зміщення чи зникнення з комірки). В результаті стиснення прокладки, діаметр її отвору зменшувався до $\sim 0,01 - 0,03$ мм. Прокладка була закріплена до одного з діамантів, а на інший діамант були нанесені чотири титанові електроди шляхом напилення та покриті тонким шаром золота, щоб уникнути їх можливого окиснення. Діамант з електродами був встановлений назад у комірку так, щоб відстань між поверхнями двох діамантів складала близько 0,1 мм. Зібрана комірка поміщувалась у кріостат, охолоджувалась до 200 К (температура рідкого H_2S), після чого вся камера заповнювалась сірководнем. Рідкий H_2S , що потрапив у отвір в прокладці, закривався та стискався між двома діамантами шляхом зміщення поршня, до якого закріплений один з діамантів. Поршень рухався за рахунок обертання гвинтів в металевому корпусі комірки, до яких був доступ ззовні кріостата. Після цього температура в камері піднімалась до 220 К (вище кипіння H_2S) та залишковий газ відкачувався. Подальше підвищення тиску в комірці здійснювалось при 100 К, а величина тиску визначалась за допомогою раманівського спектрометра-мікроскопа DXR 2xi за положенням смуги алмазу в спектрі [206]. Спектрометр був обладнаний азотним термостатом та лазером He-Ne з довжиною хвилі 632,8 нм.

Температурні залежності електричного опору H_2S у комірці високого тиску були записані за методом ван дер Пау (Рис. 35) при пропусканні електричного струму 0,01 – 10 мА між парою електродів та вимірюванням

різниці потенціалів між другою парою за допомогою універсального омметра Keithley 6517B. Під час досліджень комірка знаходилась у кріостаті виробництва CryoVac. Залежності були записані в режимі нагрівання зі швидкістю 1 К/хв. В діапазоні тисків 107 ГПа – 200,8 ГПа було одержано 15 залежностей $R(T)$. В окремому експерименті, під тиском 195 ГПа, додатково було записано 5 залежностей $R(T)$ в різних магнітних полях (від 0 до 7 Т) за допомогою системи PPMS 6000 виробництва Quantum Design, обладнаної гелієвим кріостатом (робочий інтервал 1,8 – 400 К) та надпровідним електромагнітом до 7 Тл.

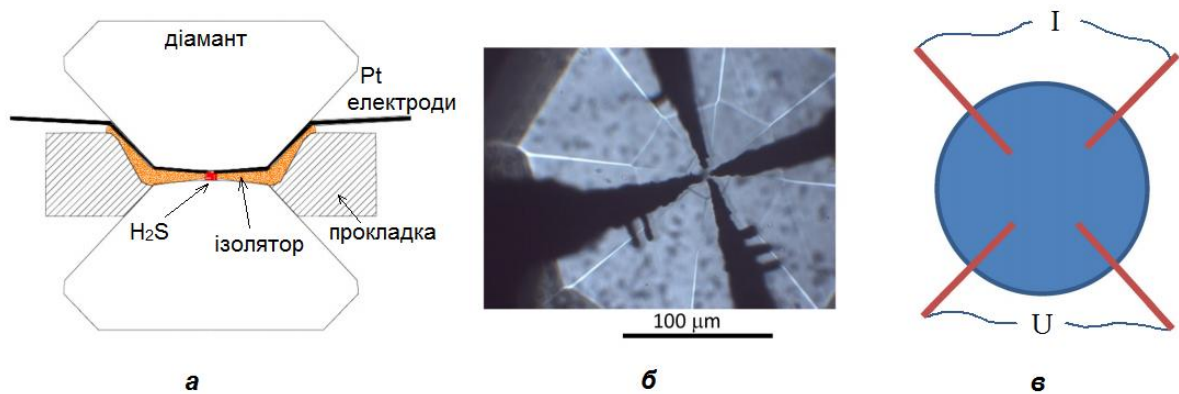


Рис. 35. Дослідження електричного опору H_2S : схематичний малюнок алмазної комірки високого тиску з підведеними платиновими електродами до напилених на діаманті титанових електродів (а), фотографія напилених електродів (б), схема чотирьохконтактного методу ван дер Пау (в).

Аналогічним способом було створено початковий тиск 20 ГПа в іншій комірці високого тиску з H_2S , проте після відігріву до 220 К тиск було піднято до 145 ГПа. Електричний опір в інтервалі температур 3 – 300 К було виміряно тричі в режимі нагрівання зі швидкістю 1 К/хв. Такий самий експеримент було відпрацьовано повторно для H_2S (тиск 141 ГПа) та дейтерованого сірководню D_2S (тиск 155 ГПа).

2.5.2 Дослідження магнітних властивостей

Для дослідження магнетизації мікроскопічних кількостей сірководню було розроблено мініатюрну комірку високого тиску, склад сплаву якої було попередньо підібрано комбінацією міді, титану та берилію. Головними вимогами до сплаву були лінійна поведінка магнетизації від температури в діапазоні 100 – 300 К та величина намагніченості в малих полях близька до нуля. Бажані магнітні властивості показала суміш 94 % міді, 4 % титану та 2 % берилію (Рис. 36), з якої було виготовлено сплав та сконструйовано комірку (Рис. 37).

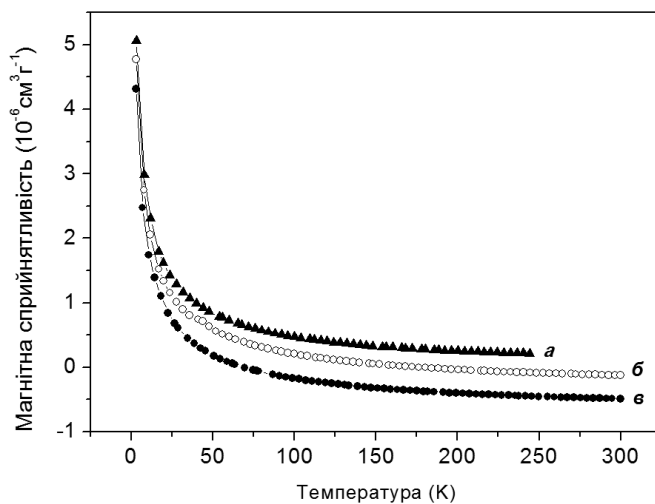


Рис. 36. Обрані залежності $\chi(T)$ для сумішей Cu з 2 % Be та 6 % (a), 4 % (б), 0,5 % (в) Ti в полі 500 Oe.



Рис. 37. Креслення комірки високого тиску для магнітних досліджень H_2S .

Зарядження H_2S та D_2S в комірку відбувалось аналогічно до описаного в Розділі 2.5.1, але без титанових електродів та з використанням прокладки, виготовленої з ренію. Після створення запірного тиску порядку декількох ГПа комірку відігрівали до 220 К, тиск поступово збільшували до 155 ГПа (H_2S) або до 150 ГПа (D_2S) впродовж 2 годин, потім відігрівали до кімнатної температури зі швидкістю 1 К/хв.

Дослідження магнетизації проводили за допомогою СКВІД магнітометра MPMS-XL-5 виробництва Quantum Design в інтервалі

температур 100 – 250 К в магнітних полях 2 Ое, 10 Ое, 20 Ое в режимах нагрівання (ZFC) та охолодження (FC). Дослідження залежності магнетизації від поля проводили в інтервалі магнітних полів від –5000 до 5000 Ое за різних температур (50 – 210 К). Експериментальні дані приведені після віднімання фону комірки, записаного при 250 К.

РОЗДІЛ 3

НЕКЛАСИЧНА НАДПРОВІДНІСТЬ В ХАЛЬКОГЕНІДАХ ФЕРУМУ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ

3.1 Ефект інтеркаляції на надпровідність FeSe

У результаті інтеркаляції надпровідного β -FeSe (**П1**) було одержано два продукти складу $\text{Li}_{0,6}(\text{NH}_2)_{0,2}(\text{NH}_3)_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (**П2**) і $\text{Li}_{0,6}(\text{H}_{2-\delta}\text{O})\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (**П3**), дифрактограми яких наведені на Рис. 38 [207]. Віднесення рефлексів **П2** дозволило встановити для даної фази структурний тип ThCr_2Si_2 з об'ємцентрованою тетрагональною елементарною коміркою ($a = 3,785(2)$ Å; $c = 16,914(9)$ Å). Інтеркаляція призводить до значного збільшення параметру c у порівнянні із вихідним FeSe ($c = 5,5229(1)$ Å), у той час як параметр a практично не змінюється ($a = 3,7747(1)$ Å 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 ($a = 3,8572(2)$ Å; $c = 16,011(2)$ Å) у порівнянні з **П2** в результаті заміни NH_2^- і NH_3 на OH^- і H_2O . Внаслідок часткового розкладу зразку в дифрактограмі **П3** може бути знайдена невелика домішка тетрагонального FeSe (на рівні $\sim 5\%$).

У відповідності з численними дослідженнями, **П1** показує надпровідний перехід при 8 К [124-129]. Температурна поведінка магнітної сприйнятливості свідчить, що перехід **П2** у діамангнітний надпровідний стан відбувається при 42 К (Рис. 39), що узгоджується із попередніми даними для інтеркальованого FeSe [166]. Модифікація хімічного складу інтеркальованого шару призводить до значного зниження T_c до 12 К в **П3**. Окрім того, дослідження сприйнятливості вказують на зменшення частки надпровідної фази **П3** нижче T_c у порівнянні із **П2** (Рис. 39).

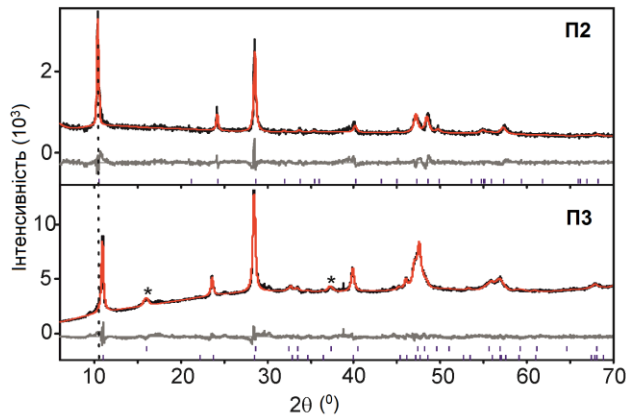


Рис. 38. Дифрактограми **П2** та **П3** (експериментальні дані та симуляція). Сірі криві відображають помилку симуляція. Через зірочки позначені рефлекси фази β -FeSe.

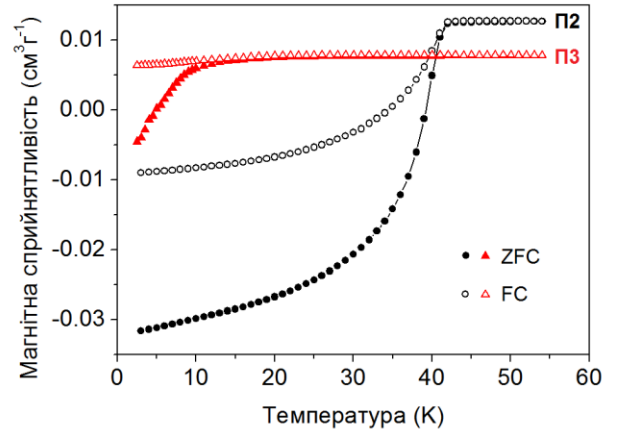


Рис. 39. Залежності питомої магнітної сприйнятливості від температури для **П2** та **П3**, записані в режимі ZFC/FC, відображають надпровідний перехід з $T_c = 42$ та 12 К відповідно.

3.1.1 Особливості поведінки надтонких параметрів FeSe та його інтеркалятів

Мессбауерівські спектри **П1–П3**, записані при 100 К, зображені на Рис. 40, а розраховані в результаті симуляції надтонкі параметри (ізомерний зсув δ , константа квадрупольного розщеплення ΔE_Q , ширина лінії Γ) наведені в Таблиці 3. Спектри усіх трьох надпровідників показують єдиний парамагнітний дублет з малою шириною лінії, що вказує на одну позицію Fe в кристалічних структурах **П1–П3**. Відносно невелика величина ΔE_Q для **П1** відображає тетрагональне викривлення поліедра FeSe_4 , а значення δ відповідає низькоспіновому стану ($S = 1$) феруму(II) з електронною конфігурацією $(e)^4(t_2^*)^2$. Надтонкі параметри інтеркальованих надпровідників **П2** та **П3** вказують на суттєві зміни електронної густини на ядрах феруму (δ) та градієнту електричного поля (ΔE_Q). Приймаючи до уваги, що шари FeSe не змінюються під час інтеркаляції, та перша координаційна сфера феруму залишається постійною, різниця в δ говорить про зростання густини d -електронів в **П3** та, особливо, в **П2**. Дійсно, враховуючи хімічний склад **П2**,

формальний ступінь окиснення феруму може бути розрахований як +1,8 (у порівнянні із +2 для **П1**), тобто процес інтеркаляції відновлює ферум в шарах FeSe. Аналогічне відновлення спостерігається і у випадку **П3**, величина δ для якого приймає проміжне значення між **П1** і **П2**. 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.

Таблиця 3. Надтонкі параметри **П1–П3** при 100 К.

Зразок	δ (мм/с)	ΔE_Q (мм/с)	Γ (мм/с)
П1	0,557(2)	0,286(3)	0,181(4)
П2	0,641(2)	0,396(4)	0,178(4)
П3	0,579(3)	0,337(6)	0,179(5)

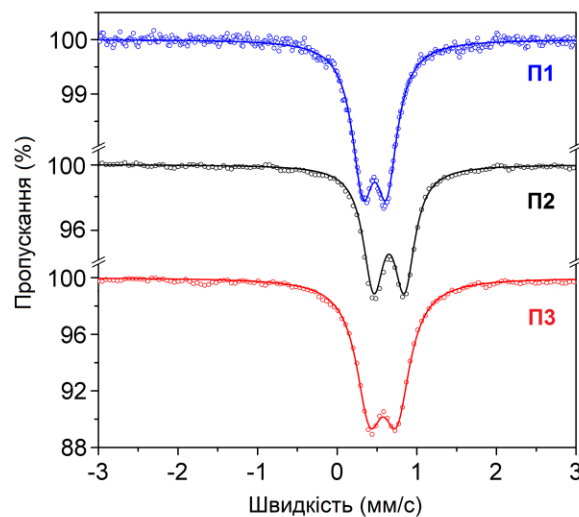


Рис. 40. Мессбауерівські спектри **П1–П3**, записані при 100 К в інтервалі швидкостей ± 3 мм/с.

Додаткова інформація про властивості **П1–П3** була одержана з термічної поведінки їх надтонких параметрів в діапазоні 4,7–290 К. Зниження δ із збільшенням температури для усіх трьох надпровідників (Рис. 41, **a**) пов'язано із доплерівським зсувом другого порядку. Використання наступної моделі [208] для симуляції залежностей $\delta(T)$:

$$\delta(T) = \delta(0) - \frac{9k_B T^4}{2\Theta_D^3 M c} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (23)$$

дозволило оцінити величини температур Дебая $\Theta_D = 390(5)$ К, $365(5)$ К, $420(5)$ К для **П1–П3** відповідно. Розрахунок Θ_D з використанням рівняння (23) відображає не повну температуру Дебая кристалічної ґратки, а лише часткову Θ_D , що враховує тільки коливання, в яких задіяні атоми Fe. Через це Θ_D , визначена із залежності $\delta(T)$ для **П1**, є більшою за $\Theta_D = 285$ К, визначену для FeSe за допомогою методу ядерного непружного розсіювання в попередній роботі [138]. Порівняння Θ_D для **П1–П3** вказує на помітне пом'якшення мод у фононному спектрі **П2** та їх зміцнення у **П3** відносно вихідного **П1**. Поява м'якої моди в **П2** може розглядатися як альтернативна причина порівняно високої T_c .

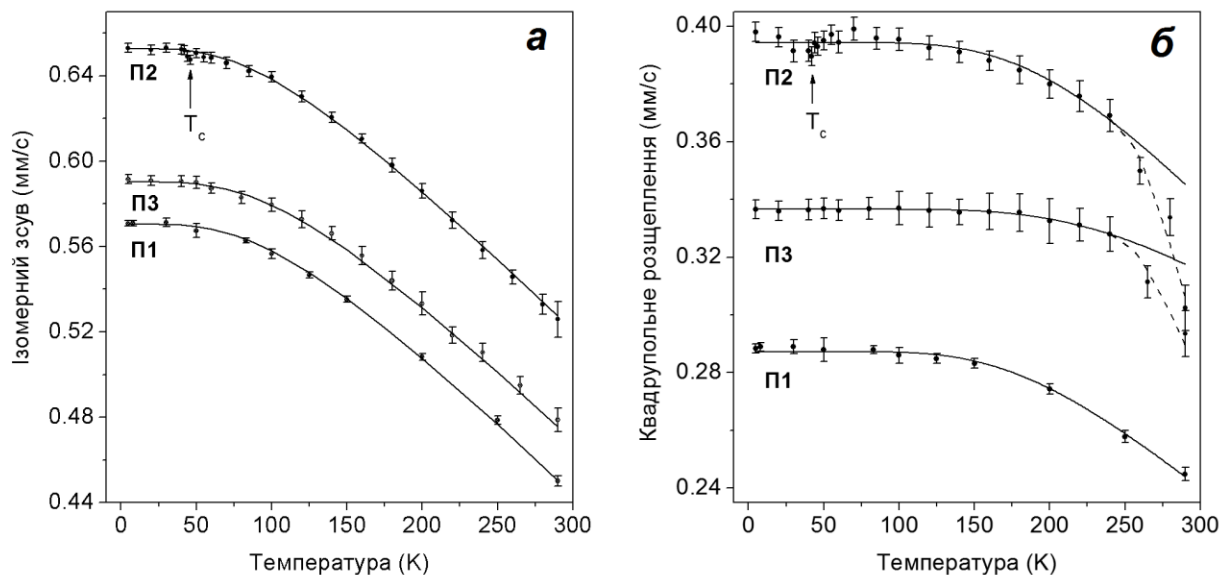


Рис. 41. Температурні залежності надтонких параметрів δ (а) та ΔE_Q (б) для **П1–П3**.

Збільшення ΔE_Q на $\sim 40\%$ для **П2** у порівнянні із **П1** свідчить про значне зростання градієнту електричного поля після інтеркаляції. Така поведінка узгоджується із кристалічною структурою [166], відповідно до якої тетраедри FeSe_4 у **П2** є більш викривленими (параметр викривлення $\sigma_\theta^2 = 32,56$) за тетраедри у **П1** ($\sigma_\theta^2 = 22,49$). Однак, така значна різниця в ΔE_Q може мати й інші причини, на що вказує температурна поведінка ΔE_Q . Залежності $\Delta E_Q(T)$ для **П1–П3** наведені на Рис. 41, б. Помірне збільшення ΔE_Q при

охолодженні є типовим для низькоспінових сполук Fe(II) у тетраедричному оточенні лігандів [209] та може бути описано виразом [93]:

$$\Delta E_Q(T) = \Delta E_Q(0) \cdot \frac{(1 + e^{-2E_1/k_B T} + e^{-2E_2/k_B T} - e^{-E_1/k_B T} - e^{-E_2/k_B T} - e^{-(E_1+E_2)/k_B T})^{0.5}}{1 + e^{-E_1/k_B T} + e^{-E_2/k_B T}}, \quad (24)$$

де E_1 та E_2 – енергії розщеплення рівнів Fe у кристалічному полі. Однак, приймаючи до уваги, що **П1–П3** мають тетрагональну симетрію, модель може бути спрощена з урахуванням $E_1 = E_2 = E_0$:

$$\Delta E_Q(T) = \Delta E_Q(0) \cdot \frac{1 - e^{-E_0/k_B T}}{1 + 2e^{-E_0/k_B T}}. \quad (25)$$

Знайдено, що величини розщеплення E_0 складають 0,072(2) еВ, 0,078(2) еВ та 0,089(2) еВ для **П1**, **П2** та **П3** відповідно.

Хоча рівняння (25) задовільно описує поведінку $\Delta E_Q(T)$ для **П1** в усьому температурному інтервалі, аномальне зниження ΔE_Q спостерігається для **П2** та **П3** вище 240 К. Це зниження є повністю оборотним та не має термічного гістерезису. В той самий час, δ та Γ не показують жодних особливостей в діапазоні 240 – 290 К, що свідчить про відсутність будь-яких фазових переходів. Це дозволяє зробити висновок, що різке зниження ΔE_Q вище 240 К пов'язано із термічною активацією руху йонів Li^+ в **П2** та **П3**. Відповідно до попередніх структурних даних [166], йони Li^+ в інтеркальованому FeSe розподілені між двома позиціями ($2b$, $4c$ для $I4/mmm$), відстань між якими складає менше 2 Å, а заселеність позицій $\sim 0,25$. Великий розмір еліпсоїдів Li у структурі також свідчить про швидкий обмін між цими позиціями за кімнатної температури. За низької температури йони Li^+ упорядковані в міжшаровому просторі та займають регулярні позиції по аналогії зі схожими Li-вмісними сполуками [210], тим самим роблячи внесок в градієнт електричного поля. При нагріванні рух йонів Li^+ поступово розморозується та вище 240 К стає достатнім для спостереження за допомогою Мессбауерівської спектроскопії (час життя збудженого $^{57}\text{Fe} \sim 10^{-8}$ с). Швидкий рух йонів призводить до усереднення градієнту поля та, як наслідок, зниження експериментальної ΔE_Q . Припускаючи, що вектор

зумовленого рухом Li^+ градієнту електричного поля прещесує між двома значеннями із протилежним знаком, теоретична модель [211] була застосована для математичного опису поведінки ΔE_Q в діапазоні 240 – 290 К:

$$\Delta E_Q^{Li}(T) = \Delta E_Q(T) \cdot \frac{1 - e^{-E_a/k_B T}}{1 + e^{-E_a/k_B T}}, \quad (26)$$

де $\Delta E_Q(T)$ – це величини квадрупольного розщеплення, розраховані з використанням рівняння (25) (суцільна крива на Рис. 41, б), а E_a – енергія активації теплового руху йонів Li^+ , що складає 0,050(14) еВ для **П2** та 0,058(7) еВ для **П3**.

Іншою особливістю на температурній залежності ΔE_Q для **П2** є зменшення розщеплення поблизу T_c , що, однак, є невеликим по амплітуді та близьким до похибки експерименту. Так, ΔE_Q досягає свого мінімального значення 0,390(3) мм/с точно при $T_c = 42$ К, у той час як при 100 К і при 20 К $\Delta E_Q = 0,396(3)$ мм/с. Невелике зменшення ΔE_Q може бути проявом появи магнітних флуктуацій в надпровіднику [139]. Окрім того, δ для **П2** також незначно знижується поблизу T_c , у той час як для низькотемпературних **П1** та **П3** жодних аномалій надтонких параметрів не спостерігається. Схожа поведінка $\delta(T)$ та $\Delta E_Q(T)$ була повідомлена для надпровідного $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ нижче T_c [212], однак остаточна інтерпретація експериментальних даних залишається дискусійною.

3.1.2 Спостереження магнітних флуктуацій в $\text{Li}_{0,6}(\text{NH}_2)_{0,2}(\text{NH}_3)_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$

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. 42). Особливістю цього магнітного підспектру є його динамічна природа, тобто він не може бути описаний за допомогою шести лоренціанів у співвідношенні 3:2:1:1:2:3. Тому, для його симуляції була застосована Мессбауерівська динамічна модель. Величина надтонкого

магнітного поля $B_{\text{HT}} = 277$ Ое була визначена зі спектру при 4,7 К та використана як фіксований параметр для розрахунку спектрів при вищих температурах.

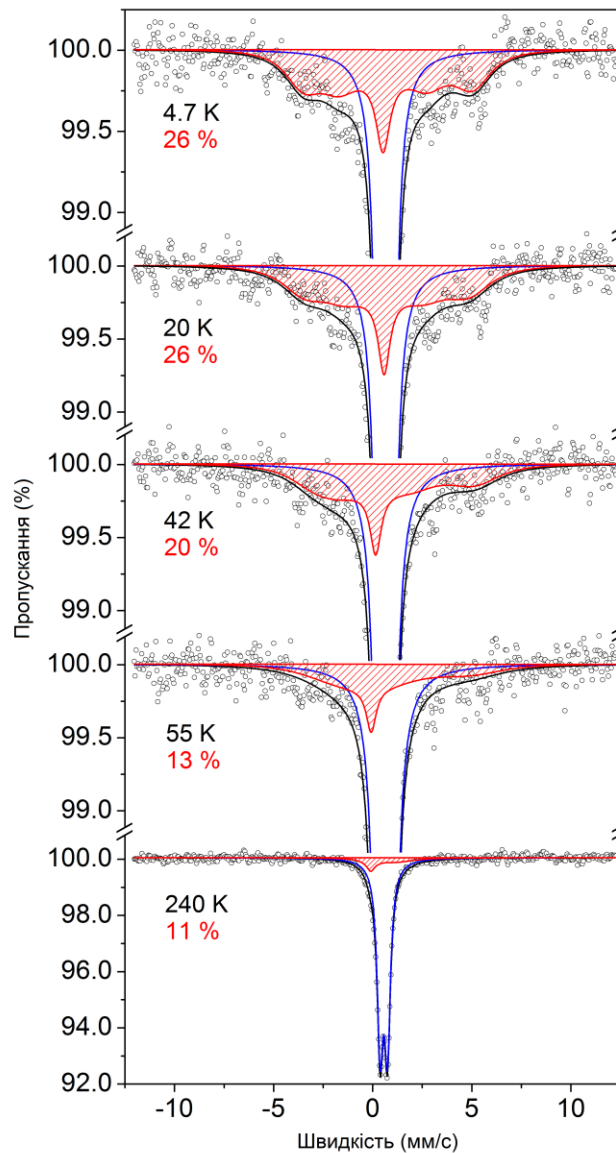


Рис. 42. Обрані Мессбауерівські спектри **П2**, що показують наявність магнітної фракції (заштриховано) та її інтенсивність (%).

Оскільки відповідно до структурних даних зразок **П2** є монофазним, було зроблено висновок що парамагнітні та магнітні центри співіснують в межах однієї фази, а, враховуючи динамічну природу магнітного підспектру, ці центри не є фіксованими. Таким чином, в **П2** в усьому дослідженому температурному інтервалі існують магнітні флуктуації при відсутності статичного магнетизму. Цю ідею підтверджує Мессбауерівський спектр **П2**

при 3 К у зовнішньому магнітному полі (Рис. 43). Він може бути описаний статичним «секстетом» з відсутніми другою та п'ятою лініями, оскільки

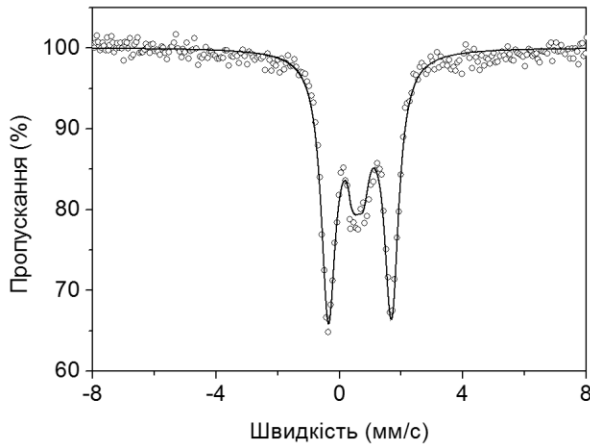


Рис. 43. СМД спектр **П2** при 3 К у зовнішньому магнітному полі 6 Т.

вектор поляризації гамма-квантів СМД є паралельним до ліній індукції зовнішнього магнітного поля. Надтонкі параметри спектру $\delta = 0,65(1)$ мм/с; $\Delta E_Q = 0,19(2)$ мм/с; $B_{\text{нт}} = 60(1)$ кОе вказують, що лише зовнішнє магнітне поле (6 Тл) робить внесок в магнітне розщеплення основного дублету (у випадку магнітного упорядкування у зразку

розщеплення б складалось із зовнішнього та внутрішнього полів). Через флуктуативну природу магнітного підспектру у зовнішньому полі його лінії уширюються настільки, що не спостерігаються у спектрі.

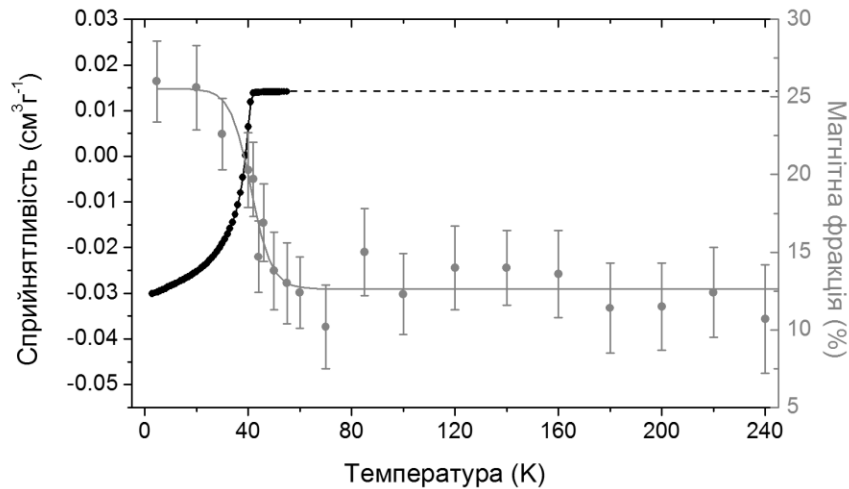


Рис. 44. Залежність інтенсивності магнітних флуктуацій, що виражена як відносна частка магнітної фракції в спектрах **П2** (сірі точки), та магнітної сприйнятливості (чорні точки) від температури.

Температурна залежність відносної інтенсивності магнітного підспектру разом із температурною залежністю сприйнятливості, що відображає надпровідний перехід **П2**, зображені на Рис. 44. При

температурах вище 46 К відносна частка магнітної фракції складає 10 – 15 %. При охолодженні нижче 44 К спостерігається поступове збільшення частки магнітних флуктуацій, що при 20 К досягає 26 %. Таким чином, ріст інтенсивності флуктуацій майже точно описує надпровідний перехід у **П2**, причому починається на декілька градусів вище T_c . Тобто можна зробити висновок про безпосередню роль магнітних флуктуацій у надпровідному спарюванні та про неklasичну природу надпровідності в інтеркальованому FeSe у відповідності із ЯМР дослідженнями на вихідному FeSe [139]. Термічна поведінка частоти флуктуацій (Рис. 45), визначена з Мессбауерівських спектрів **П2**, вказує на зниження швидкості магнітного обміну нижче ~ 50 К, та може бути описана напівемпіричною моделлю:

$$\omega = 9(1) \cdot e^{T/71(9)}. \quad (27)$$

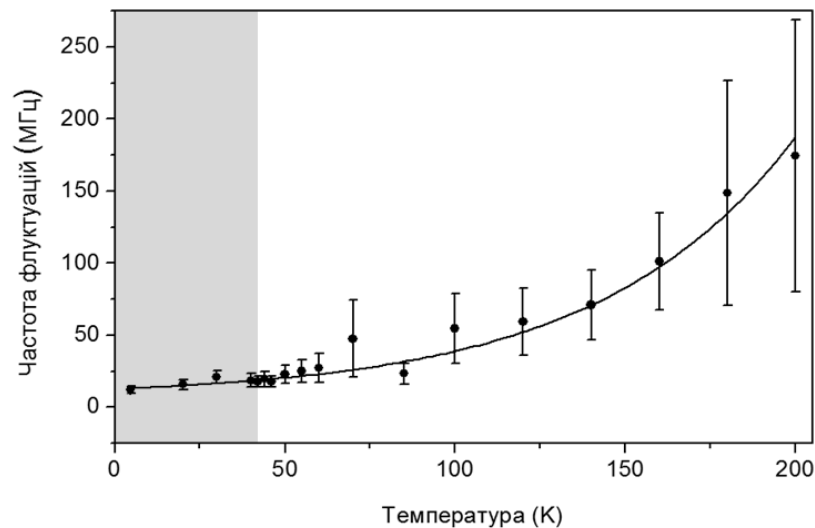


Рис. 45. Залежність частоти магнітних флуктуацій **П2** від температури.

Надпровідний регіон ($T_c = 42$ К) позначено сірим.

3.1.3 Надпровідність та магнітні флуктуації в $Li_{0,6}(NH_2)_{0,2}(NH_3)_{0,8}Fe_2Se_2$ під високим тиском

Температурні залежності електричного опору **П2** під тиском представлені на Рис. 46. При початковому тиску 0,8 ГПа при високих температурах зразок поводить себе як «поганий» метал, показуючи нелінійну

залежність $R(T)$. При $T_c = 40$ К спостерігається різке падіння опору, пов'язане із переходом у надпровідний стан. Величина R не досягає нуля через існування опору між окремими зернами зразку, що суттєво зростає при дуже низьких температурах. Через це, при охолодженні нижче 25 К макроскопічний опір починає зростати. При тиску 1,7 ГПа перехід у надпровідний стан 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. Залежність $R(T)$ вище T_c є практично лінійною, що свідчить про металізацію зразку. Подальше збільшення тиску до 7,2 ГПа призводить до зникнення надпровідності і типової металічної провідності до низьких температур.

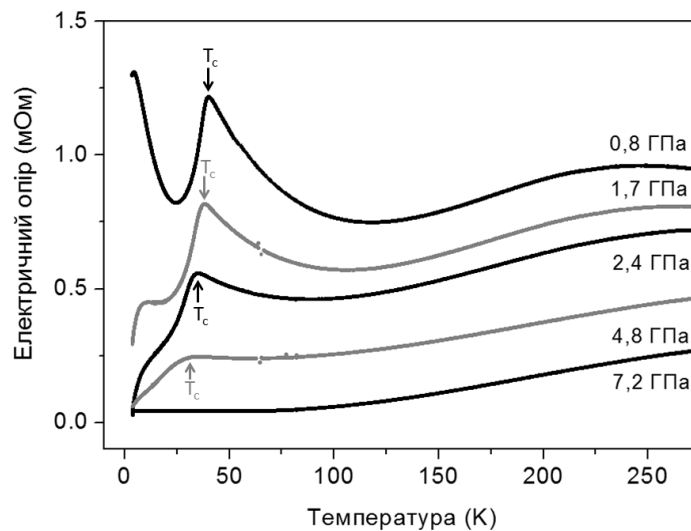


Рис. 46. Криві залежності електричного опору від температури для **П2**, що показують надпровідний перехід в діапазоні тиску 0,8 – 4,8 ГПа. Крива $R(T)$ при 7,2 ГПа свідчить про звичайну металічну провідність.

Фрагменти Мессбауерівських спектрів (СМД) **П2** під тиском в широкому інтервалі швидкостей наведені на Рис. 47 (повні спектри – у Додатку Б). При 0,5 ГПа спектр є подібним до такого при атмосферному тиску, тобто складається з основного парамагнітного квадрупольного дублета з $\delta = 0,621(7)$ мм/с, $\Delta E_Q = 0,187(12)$ мм/с та додаткового магнітного «секстета» (6 ліній не спостерігаються через динамічну природу підспектра) з $B_{\text{нт}} = 278(5)$ кОе. Відносна інтенсивність магнітного підспектра складає 23

%, а частота флуктуацій ~ 10 МГц. Збільшення тиску до 2,1 ГПа призводить до зменшення ізомерного зсуву до $\delta = 0,59(1)$ мм/с через збільшення густини речовини під тиском і, як наслідок, збільшенню s -електронної густини на ядрах ^{57}Fe . Природа магнітного підспектру при 2,1 ГПа стає більш динамічною ($\omega \sim 25$ МГц), а його відносна інтенсивність знижується до 17 %. Подальше збільшення тиску асоційоване із подальшим зниженням δ та зменшенням частки магнітної фракції у спектрі (Рис. 48). Лінійна поведінка $\delta(p)$ вказує на відсутність будь-яких структурних перетворень в **П2** під тиском до 13,3 ГПа.

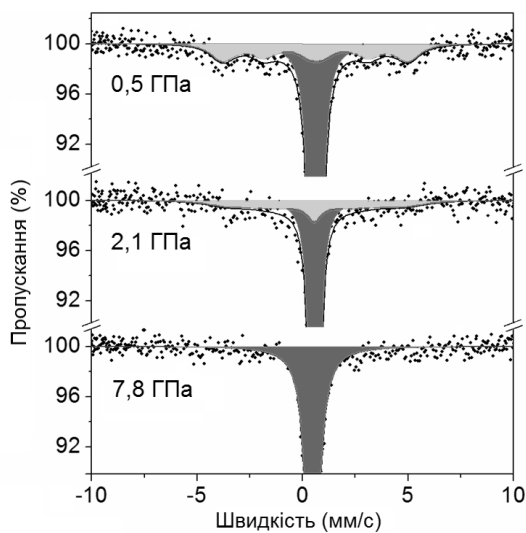


Рис. 47. Вибрані СМД спектри **П2** під тиском при 3 К, що показують парамагнітний (темно-сіре) і магнітний (світло-сіре) підспектри.

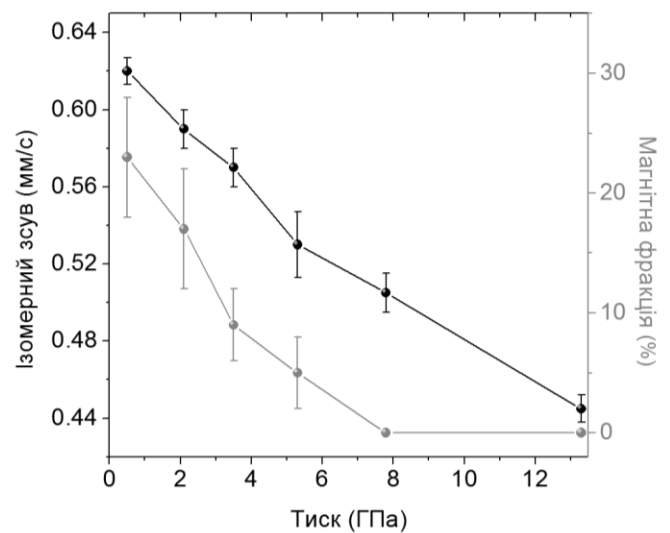


Рис. 48. Залежності δ (чорні точки) та відносної інтенсивності магнітного підспектру (сірі точки) від тиску для **П2** при 3 К.

На відміну від FeSe, для якого T_c під тиском суттєво зростає [135], для інтеркальованого **П2** спостерігається зниження T_c із збільшенням тиску. Одночасно із цим, інтенсивність магнітних флуктуацій, визначена із Мессбауерівських спектрів, також зменшується з тиском. При 7,2 ГПа надпровідність в **П2** остаточно зникає, а в спектрі при 7,8 ГПа відсутня динамічна магнітна складова. Сукупність експериментальних даних дозволяє зробити висновок про безпосередню роль спінових флуктуацій у

надпровідному спарюванні в **П2**, що узгоджується з численними теоретичними розрахунками для Fe-вмісних надпровідників [24-26].

3.2 *Механізм надпровідності в $Cu_{0,04}Fe_{0,97}Se$ під високим тиском*

Хоча $Cu_{0,04}Fe_{0,97}Se$ (**П4**) був одержаний у вигляді полікристалічного порошку, методика приготування Мессбауерівського поглинача призвела до появи текстури з кристалографічною віссю c орієнтованою переважно перпендикулярно до площини поглинача. У результаті Мессбауерівський спектр виявився асиметричним з відношенням відносних інтенсивностей компонентів основного дублету $\sim 1,1$. Виходячи з цього, можна зробити висновок про негативний знак градієнту електричного поля V_{zz} та абсолютної величини ΔE_Q .

3.2.1 *Термічна поведінка надтонких параметрів*

Мессбауерівські спектри за різних температур, записані для **П4** в широкому інтервалі швидкостей, представлені на Рис. 49. За кімнатної температури спектр складається лише з парамагнітного квадрупольного дублету з відносно невеликою шириною лінії ($\Gamma = 0,170(2)$ мм/с), що свідчить про гомогенність зразку та єдину позицію Fe у структурі. Величина $\Delta E_Q = 0,265(2)$ мм/с підтверджує тетрагональне викривлення та низькоспіновий стан Fe(II). Однак, ΔE_Q для **П4** є відчутно більшою у порівнянні із розщепленням у незаміщеному **П1** ($\Delta E_Q = 0,244(2)$ мм/с при 290 K), що вказує на зростання градієнту електричного поля за абсолютною величиною при допуванні йонами Cu^{2+} . Це спостереження добре узгоджується зі структурними даними, які свідчать про збільшення кристалографічного параметру a та зменшення міжплощинного параметру c , коли Fe частково заміщається на Cu [148]. Іншими словами, допування Cu^{2+} призводить до збільшення кристалографічного кута Se – Fe – Se та до подовження зв'язків

Fe – Se, тобто стиснення тетраєдрів FeSe_4 та, як наслідок, збільшення $\Delta E_Q = e^2 Q V_{zz} / 2$. З іншої сторони, $\delta = 0,456(2)$ мм/с для **П4** є близьким до $\delta = 0,450(2)$ мм/с для **П1**, тобто зміна електронної густини на ядрах ^{57}Fe при внесенні 4 % Cu є незначною.

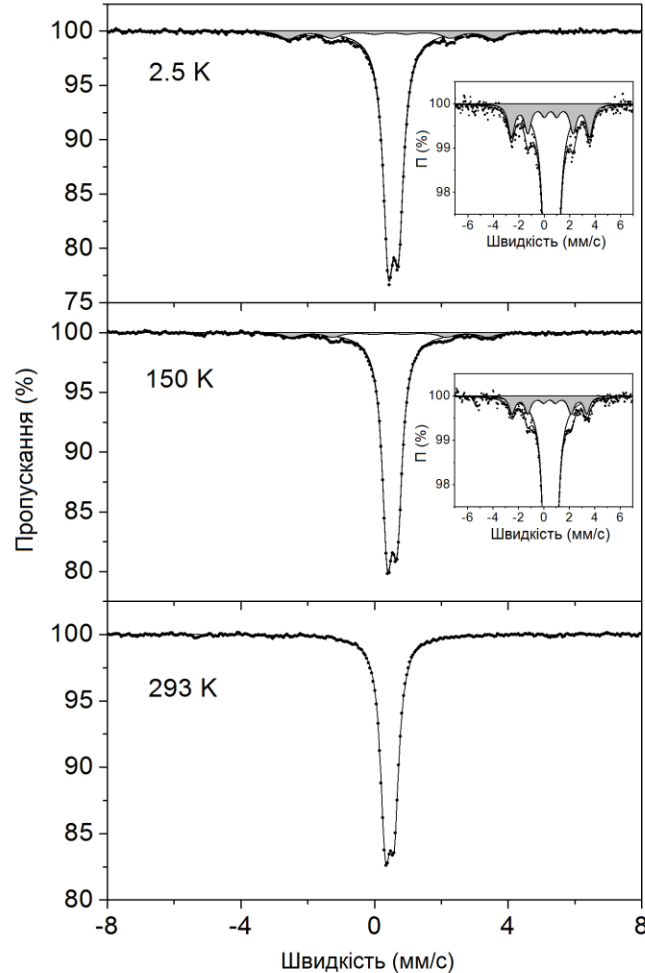


Рис. 49. Мессбауерівські спектри **П4** при атмосферному тиску, що показують наявність парамагнітного дублету та магнітного секстету (сірим). На вставках зображено збільшені фрагменти спектрів при 2,5 К та 150 К.

Непряма інформація про фонову структуру **П4** може бути отримана із температурних залежностей ΔE_Q та δ , що наведені на Рис. 50. Зростання δ при охолодженні пов'язане із зсувом Доплера другого порядку та може бути описане рівнянням (23) з коефіцієнтами $\delta(0) = 0,450(2)$ мм/с та $\Theta_D = 410(5)$ К. Слід зазначити, що визначена температура Дебая є дещо вищою за $\Theta_D = 390(5)$ К для **П1**, вказуючи на помірне «зміцнення» фонованого спектру у результаті часткового заміщення Fe на Cu. Пригнічення низькочастотних

фононних мод узгоджується із зникненням надпровідності в Cu-заміщеному FeSe при атмосферному тиску [148-149].

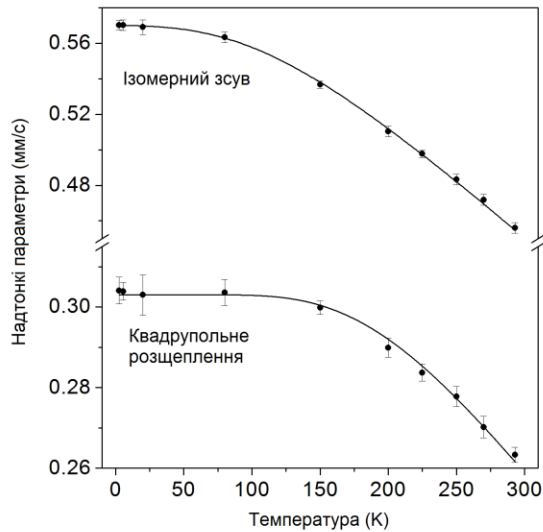


Рис. 50. Залежності $\delta(T)$ та $\Delta E_Q(T)$ для основного дублету **П4**.

E_0 також є порівняно вищою для Cu-заміщеного зразка.

Окрім основного квадрупольного дублету, при низьких температурах в Мессбауерівських спектрах **П4** може бути знайдений магнітний секстет. При охолодженні зразку до 2,5 К, 13(1) % атомів Fe в структурі **П4** є магнітно упорядкованими. Приймаючи до уваги, що відношення інтенсивностей компонентів секстету є близьким до 3:2:1:1:2:3, та ширина ліній $\Gamma = 0,30(3)$ мм/с є достатньо малою, даний підспектр відповідає статичним магнітним моментам на атомах Fe, а не магнітним флуктуаціям, як у випадку надпровідного **П2**. Поява статичного магнетизму в Cu-допованому FeSe є безпосередньою причиною зникнення надпровідності за атмосферного тиску. Таким чином, Мессбауерівська спектроскопія дозволяє передбачити властивості Fe-вмісного надпровідника без проведення вимірювань електричного опору. Відносна інтенсивність магнітного секстету та його надтонке поле $B_{\text{нт}}$ поступово зменшуються із підвищенням температури. Так, при 2,5 К, $B_{\text{нт}} = 191(2)$ кОе, що є значно меншим за поле в δ -FeSe, $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) та інших халькогенідах [126, 162]. Вище 200 К магнітні

Температурна поведінка ΔE_Q для **П4** є типовою для Fe(II) у несферично симетричному лігандному оточенні та легко описується моделлю для тетрагонального викривлення (рівняння (25)). Розраховані параметри моделі складають $\Delta E_Q(0) = 0,303(1)$ мм/с та $E_0 = 0,076(1)$ еВ. Так само як і експериментальні значення розщеплення, параметр $\Delta E_Q(0)$ для **П4** є вищим за $\Delta E_Q(0)$ для **П1**. Величина розщеплення рівня e_g^* у кристалічному полі лігандів

моменти зникають повністю, та лише парамагнітний дублет присутній у спектрах **П4**, проте надпровідне спарювання при таких температурах в халькогенідах феруму є нереальним.

3.2.2 Магнетизм та фазова трансформація під високим тиском

Мессбауерівські спектри **П4** під високим тиском, одержані з використанням СМД, представлені на Рис. 51. При початковому тиску 1,3 ГПа та $T = 3$ К спектр є схожим до такого при атмосферному тиску. Величина $\delta = 0,52(1)$ мм/с для основного парамагнітного дублету є відчутно меншою за δ при 1 атм, а розщеплення $\Delta E_Q = 0,41(1)$ мм/с навпаки є вищим. Зниження δ очевидно пов'язане із збільшенням s -електронної густини на ядрах Fe під тиском, у той час як ΔE_Q зростає через збільшення викривлення тетраєдрів $FeSe_4$. Експериментальна інтенсивність основного дублету є дещо меншою (82(1) %), ніж при атмосферному тиску (87(1) %), що, однак, пов'язано з величезним резонансним поглинанням, що досягає 100 % у випадку зразку в комірці високого тиску. Залишкова спектральна інтенсивність (18(1) %) припадає на магнітний секстет, що при 1,3 ГПа має надтонке поле $B_{нт} = 175(3)$ кОе. Тобто некомпенсовані магнітні моменти на атомах Fe є частково пригніченими порівняно із атмосферним тиском. Дійсно, при такому відносно невеликому тиску Cu -допований FeSe починає переходити у надпровідний стан, однак падіння опору є все ще плавним та не досягає нуля [150].

Спектр **П4** при 3 К та тиску 4,0 ГПа також складається з основного дублету та додаткового секстету, однак останній може бути описаний лише з використанням динамічної моделі для магнітних моментів. Відносна інтенсивність магнітного підспектру є значно меншою і складає 8(1) %; надтонке поле 170(2) кОе та частота 0,10(5) МГц були розраховані зі спектру при 4,0 ГПа. При цьому тиску T_c для Cu -допованого зразку складає близько 8 К [150], у той час як для вихідного FeSe $T_c = 22$ К [135]. Таким чином,

магнітні моменти, створені в FeSe внесенням 4 % Cu, не є повністю пригніченими при 4 ГПа, а тому зразок надпроводить при значно нижчій температурі, аніж чистий FeSe за того ж самого тиску.

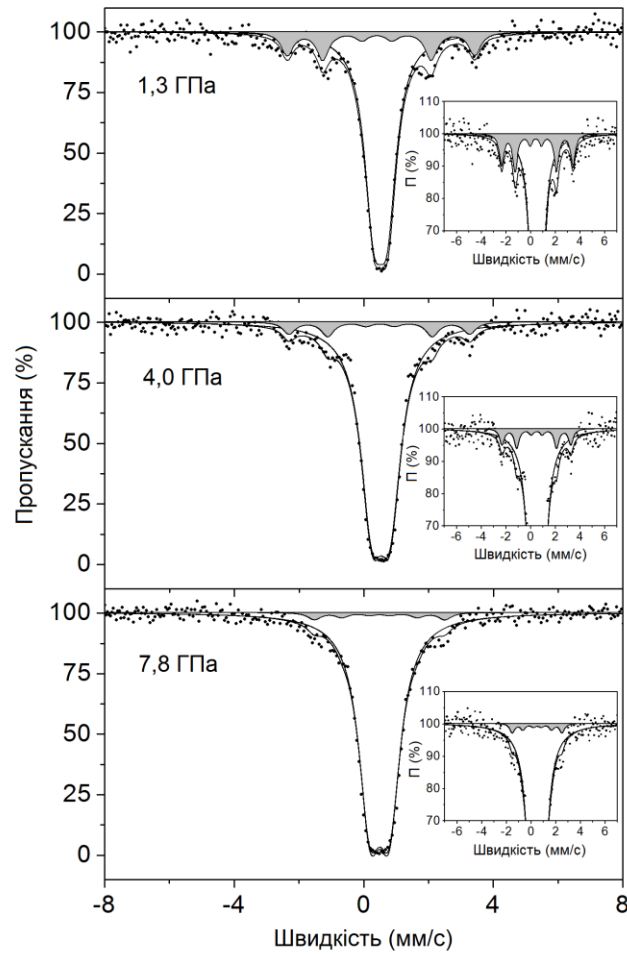


Рис. 51. Мессбауерівські спектри **П4** при $T = 3$ К під високим тиском, що показують наявність основного парамагнітного дублету та додаткового магнітного секстету (зафарбовано сірим).

Підвищивши тиск у комірці до 7,8 ГПа, що відповідає $T_c = 31$ К, було записано спектр, який на перший погляд складається лише з основного парамагнітного дублету. Однак, два піки на плечах дублету, що відповідають першій і шостій лініям секстету, можуть бути знайдені та описані за допомогою динамічної моделі, аналогічно до спектру при 4,0 ГПа. Надтонкі параметри $\omega = 0,25(5)$ МГц, $B_{\text{нт}} = 120(20)$ кОе та відносна інтенсивність секстету 3(1) % вказують на ефективне пригнічення магнітних моментів, внесених в зразок при допуванні Cu. Оскільки статичний магнетизм при

високому тиску зникає, T_c для Cu-допованого FeSe досягає значень, близьких для вихідного FeSe при ~ 8 ГПа. Таким чином, можна впевнено стверджувати, що некомпенсовані магнітні моменти, внесені в FeSe разом із магнітними домішками (Cu^{2+}) пригнічують надпровідність, проте зникають під високим тиском, і надпровідність відновлюється.

Більш детальні Мессбауерівські дослідження **П4** були проведені за кімнатної температури без використання СМД і діапазоні тиску 1,5 – 21,2 ГПа (Рис. 52). При тиску до 6,2 ГПа спектри можуть бути описані за допомогою єдиного квадрупольного дублету аналогічно до спектру при атмосферному тиску. При 8,0 ГПа в спектрі **П4** з'являється нова позиція феруму(II) з $\delta = 0,57(3)$ мм/с, $\Delta E_Q = 0,46(4)$ мм/с з відносною інтенсивністю 28(10) %. Відповідно до попередніх структурних досліджень [150], цей дублет може бути віднесений до гексагональної фази $\text{Cu}_{0,04}\text{Fe}_{0,97}\text{Se}$ зі структурним типом NiAs. Її ΔE_Q є суттєво вищим, аніж для тетрагональної фази, та відображає значне зростання градієнту електричного поля при фазовому переході $\beta\text{-П4} \rightarrow \delta\text{-П4}$. Хоча детальні структурні дані для Cu-допованого FeSe не повідомлені, викривлення FeSe_4 поліедру для $\delta\text{-FeSe}$ є вищим, аніж для $\beta\text{-FeSe}$ ($\sigma_0^2 = 24,5$ та $22,5$ відповідно [135-136]). Допускаючи, що викривлення для поліедрів **П4** є схожими, збільшення ΔE_Q при фазовому переході є очікуваним. Окрім того, δ гексагональної фази при 8,0 ГПа є також вищим, що вказує на менший внесок ковалентності зв'язку Fe – Se. При 10,2 ГПа співіснування тетрагональної й гексагональної фаз також спостерігається з відносною інтенсивністю в спектрі 40(7) % та 60(10) % відповідно. Подальше підвищення тиску призводить до завершення фазового переходу, та при 17,5 й 21,2 ГПа лише дублет гексагональної фази присутній у спектрах при 293 К. Таким чином, можна зробити висновок, що зникнення надпровідності в Cu-допованому FeSe вище 13,7 ГПа [150] викликане структурним фазовим переходом у ненадпровідну фазу.

Поведінка ізомерного зсуву під тиском (Рис. 52) відображає стиснення кристаліної ґратки. Для тетрагональної фази δ монотонно зменшується при

підвищенні тиску так, що тиск скорочує не лише відстань між шарами в структурі, а й довжини зв'язків Fe – Se в межах шарів. Різке збільшення δ при фазовому переході компенсує цей процес. Залежність $\delta(p)$ для гексагональної фази є менш різкою через її вищу густину та вищу резистентність до дії тиску.

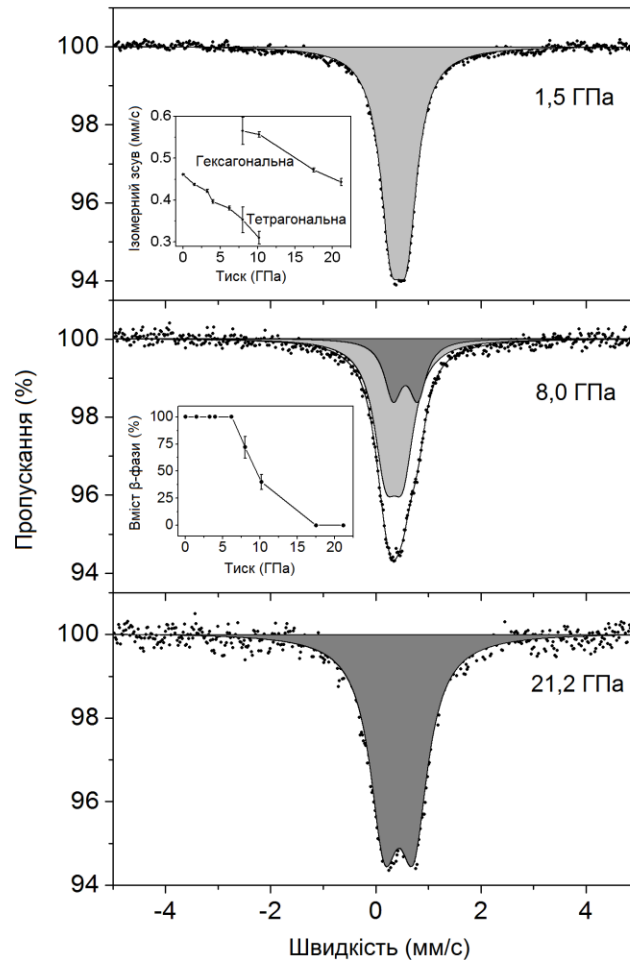


Рис. 52. Обрані Мессбауєрівські спектри **ПЗ** при $T = 293$ К під високим тиском. Дублети тетрагональної та гексагональної фаз зафарбовано в світло- та темно-сірий відповідно. На вставках зображено залежності δ для двох фаз та відносного вмісту тетрагональної фази від тиску.

Підсумовуючи, допування надпровідного FeSe йонами Cu^{2+} вже на рівні 4 % призводить до появи статичних магнітних моментів на атомах Fe та, як наслідок, зникнення надпровідності. При тиску ~ 4 ГПа надпровідність починає відновлюватись [150], магнітні моменти на Fe стають динамічними, а їх відносна інтенсивність зменшується. Дійсно, магнітні флуктуації можуть

співіснувати із надпровідним станом, а в деяких випадках навіть грають важливу роль у надпровідному спарюванні [24, 139]. Збільшення тиску призводить до пригнічення магнетизму, внаслідок чого при 7,8 ГПа сполука досягає максимального значення T_c . Вище 8 ГПа, T_c починає зменшуватись, і відбувається повільний фазовий перехід у ненадпровідну фазу.

3.3 Надпровідність в $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ під високим тиском

Використання монокристалічного зразку $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$ (**M1**) для дослідження його Мессбауерівського спектру призвело до одержання асиметричного квадрупольного дублету з відношенням інтенсивностей його компонентів $\sim 2,1$ (Рис. 53, **a**), що дозволяє зробити висновок про негативний знак градієнту електричного поля V_{zz} та абсолютної величини константи квадрупольного розщеплення [213]. Розраховані надтонкі параметри $\delta = 0,463(1)$ мм/с та $\Delta E_Q = 0,283(2)$ мм/с за кімнатної температури є близькими до

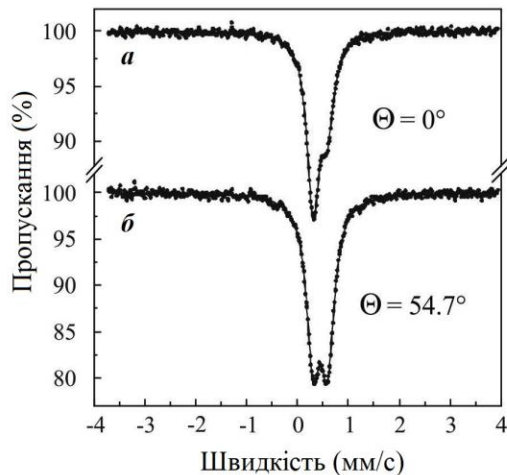


Рис. 53. Мессбауерівські спектри **M1** при $T = 293$ К та 1 атм, записані у стандартній геометрії (**a**) та під магічним кутом (**b**).

квадрупольний дублет з тими самими надтонкими параметрами, проте з відношенням інтенсивностей його компонентів 1:1.

таких для **III** та вказують на низькоспіновий стан $Fe(II)$ в тетрагональному халькогенідному оточенні. Асиметрія дублета **M1** пов'язана виключно з його монокристалічністю і текстурою поглинача (а не з наявністю домішкових позицій феруму), про що свідчить Мессбауерівський спектр, записаний після повертання поглинача на кут $54,7^\circ$ («магічний кут») по відношенню до напрямку гамма квантів. Одержаний спектр при $T = 293$ К (Рис. 53, **b**) показує

3.3.1 Загальна характеристика монокристалічного надпровідника $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ за атмосферного тиску

Мессбауерівські спектри **М1**, записані в широкому інтервалі швидкостей, в діапазоні температур 5 – 293 К складаються з єдиного парамагнітного квадрупольного дублету. Залежності розрахованих зі спектрів надтонких параметрів від температури приведені на Рис. 54. Приймаючи до уваги відносно велику товщину поглинача та 20 % вміст ізотопу ^{57}Fe в **М1**, дублети були описані профілем Фогта (добуток

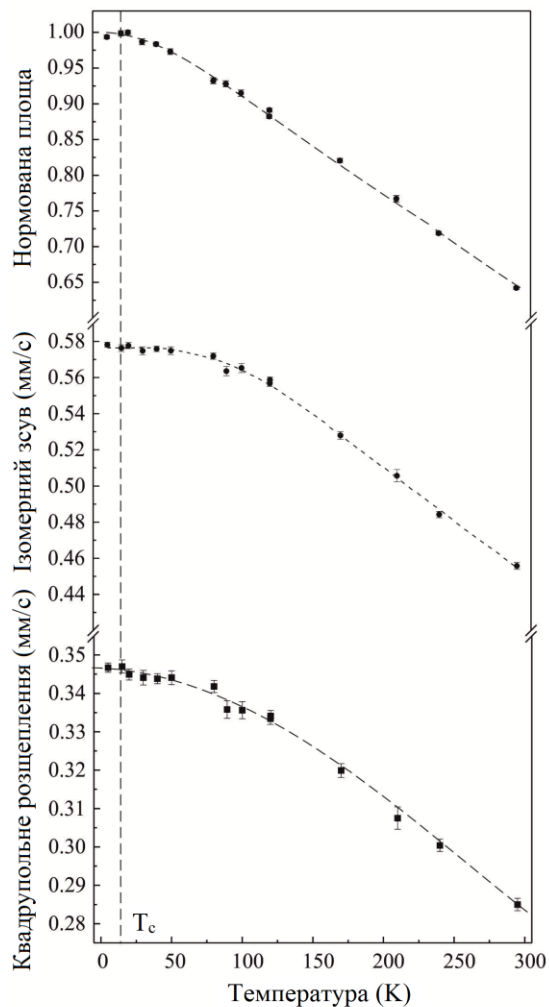


Рис. 54. Температурні залежності спектральної площі, δ та ΔE_Q для **М1** за тиску 1 атм.

розподілень Лоренца та Гауса) для врахування вторинного резонансного поглинання. Експериментальні дані не показують аномальної поведінки спектральної площі поблизу T_c та не підтверджують припущення про те, що надпровідність в системі $FeSe_{1-x}Te_x$ пов'язана із появою м'якої моди у фононному спектрі [147]. Поступове зниження δ із підвищенням температури є наслідком зсуву Доплера другого порядку та описується моделлю Дебая (рівняння (23)), що дає значення часткової температури Дебая $\Theta_D = 380(5)$ К, близької до Θ_D для **П1–П4**. Температурна поведінка ΔE_Q є також типовою для інших халькогенідів феруму(II) та може бути описана моделлю для тетрагонального викривлення (рівняння (25)).

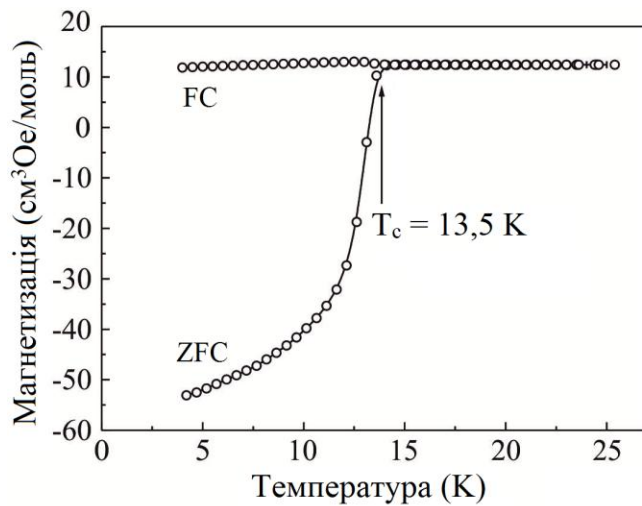


Рис. 55. Надпровідний перехід в **M1** за атмосферного тиску.

магнетизації, оскільки вихори магнітного поля проникають в речовину і «заморожуються» у надпровідному стані. У порівнянні із описаними раніше полікристалічними зразками [141-143], перехід в **M1** є більш різким, хоча й відбувається за тієї ж самої температури.

3.3.2 Магнітні властивості під тиском

Температурні залежності магнетизації **M1** у комірці високого тиску зображені на Рис. 56. Оскільки маса комірки, виготовленої з берилієвої бронзи, на декілька порядків перевищує масу зразку, оцінити абсолютну величину магнетизації **M1** під високим тиском неможливо. Через температурний гістерезис намагніченості комірки, викликаний магнітними домішками, представлені лише криві ZFC в зовнішньому магнітному полі 20 Oe (в меншому полі збільшується відношення сигнал/шум, а більше поле суттєво намагнічує комірку). При початковому тиску 0,5 ГПа надпровідний перехід на кривій ZFC спостерігається при $T_c = 14,5$ К, трохи вищій, аніж за атмосферного 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

Дослідження магнетизації **M1** в режимах ZFC/FC вказують на надпровідний перехід у сполучі з $T_c = 13,5$ К (Рис. 55): при нагріванні в полі 20 Oe відбувається поступовий перехід з діамagnetного (ефект Мейснера) у парамагнітний стан зі звичайною металічною провідністю. Охолодження зразку в тому ж полі не призводить до зміни

пригнічення надпровідності, оскільки T_c знижується до 17,2 К. При 7,6 ГПа крива ZFC поводить себе практично лінійно до 2 К, що свідчить про зникнення надпровідного стану **M1**. Фазова діаграма, побудована на основі досліджень магнетизації, представлена на Рис. 57 в координатах $T(p)$.

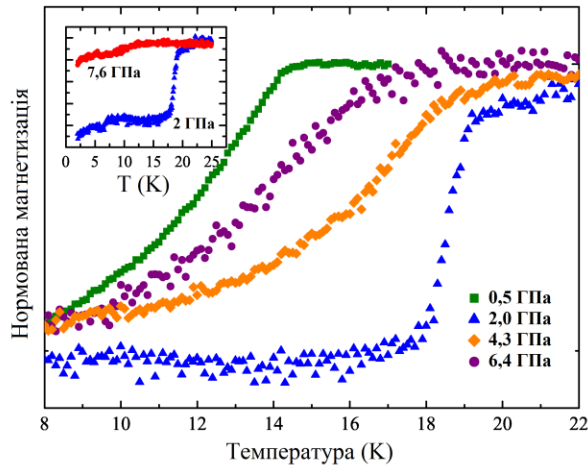


Рис. 56. Вибрані криві магнетизації **M1**, одержані в полі 20 Ое в режимі ZFC. Дані нормовані відносно максимальної магнетизації в кожному експерименті.

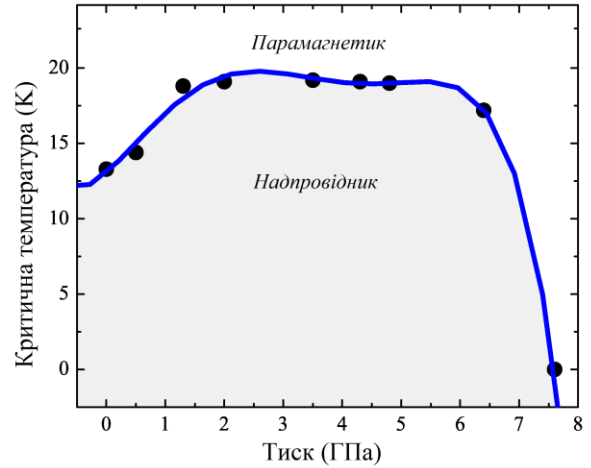


Рис. 57. Залежність критичної температури T_c , визначеної з залежностей магнетизації, від тиску. Зафарбована ділянка відповідає надпровідному стану **M1**.

Надпровідність в **M1** після збільшення T_c на 6,5 К під тиском зникає при відносно невисоких тисках у порівнянні із **П2**, **П4** та описаним раніше ізоструктурним FeSe [135, 136, 139]. Це викликано тим, що через малий об'єм зразку у комірці високого тиску не вдається спостерігати зміну магнетизації на малій кількості надпровідної фракції. Тому представлені значення T_c і фазова діаграма є справедливими для масивної надпровідності у монокристалі **M1**.

3.3.3 Структурний фазовий перехід під тиском

Порошкові дифрактограми **M1**, записані з використанням синхротронного рентгенівського випромінювання, при найнижчому тиску 0,4 ГПа за кімнатної температури можуть бути проіндексовані в тетрагональній

сингонії (просторова група $P4/mmm$, структурний тип анти-PbO) з параметрами комірки $a = 3,788 \text{ \AA}$ та $c = 5,884 \text{ \AA}$, що добре узгоджується із структурними даними за атмосферного тиску [143]. Дифрактограми під високим тиском показують, що даний структурний тип зберігається до тиску 6,2 ГПа, оскільки набір рефлексів не змінюється. Подальше підвищення тиску призводить до початку структурного фазового переходу (Рис. 58). Представлена дифрактограма при 7,2 ГПа ілюструє співіснування вихідної $P4/mmm$ та нової фаз. Суперпозиція двох наборів рефлексів зберігається до 11,7 ГПа, а дифрактограма, записана при 19,0 ГПа, може бути проіндексована лише одним набором рефлексів, що відповідає гексагональній фазі (просторова група $P6_3/mmc$, структурний тип NiAs), схожої до $\delta\text{-FeSe}$ під тиском вище ~ 15 ГПа [135-136].

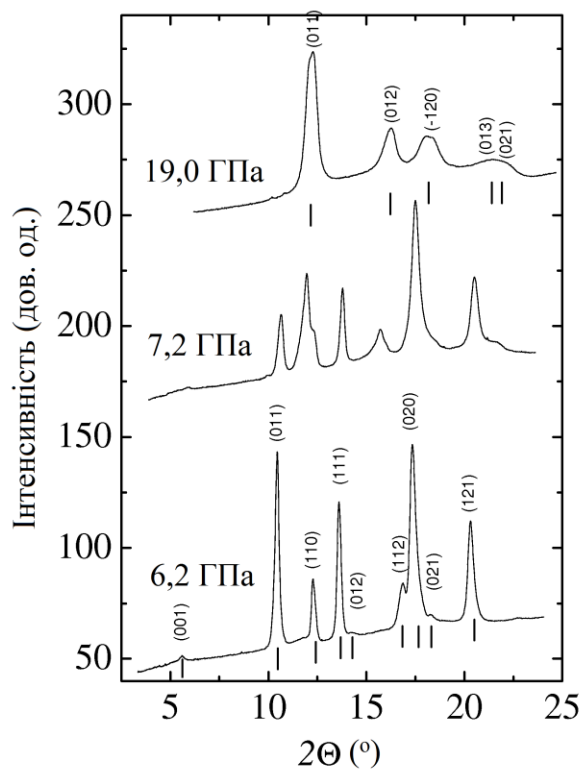


Рис. 58. Обрані синхротронні порошкові дифрактограми **M1**, записані за кімнатної температури та тиску 6,2 ГПа (тетрагональна фаза), 7,2 ГПа (співіснування фаз) та 19,0 ГПа (гексагональна фаза).

Аналогічно до FeSe, фазовий перехід в **M1** супроводжується відчутним скороченням (15 %) об'єму елементарної комірки. Таким чином, фазовий

перехід з тетрагональної в гексагональну фазу $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ починається з 7,2 ГПа та закінчується при 19,0 ГПа, що, однак, не узгоджується із попередніми структурними дослідженнями нестехіометричного $\text{Fe}_{1,03}\text{Se}_{0,57}\text{Te}_{0,43}$, для якого порівняно невеликий тиск 3,0 ГПа призводив до початку плавного переходу в моноклінну фазу [214].

^{57}Fe -Мессбауерівські спектри **М1** під високим тиском до 15,7 ГПа показані на Рис. 59. Нижче 5,5 ГПа лише один квадрупольний дублет присутній у спектрах, що відповідає тетрагональній фазі **М1**. Аналогічно до надпровідного FeSe [135] та Cu -заміщеного **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 структурних даних, має бути віднесений до гексагональної фази **М1**. Суперпозиція двох позицій феруму спостерігається до 10,5 ГПа, а при вищих тисках лише один дублет від гексагональної фази присутній у спектрах.

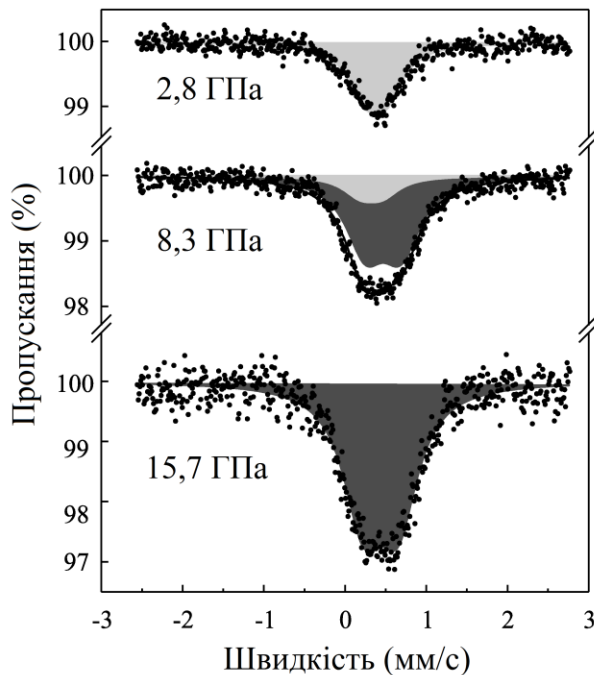


Рис. 59. Обрані Мессбауерівські спектри **М1** при $T = 293$ К, що показують існування тетрагональної та гексагональної фази (світло- та темно-сірим відповідно).

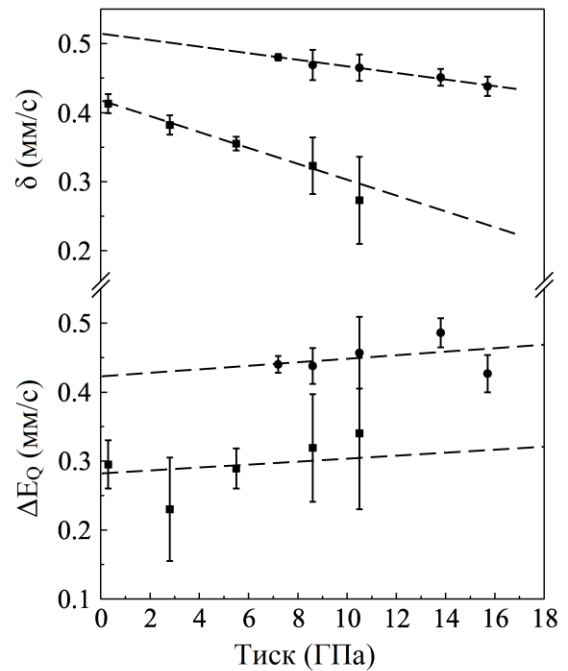


Рис. 60. Залежності надтонких параметрів від тиску для тетрагональної (квадрати) та гексагональної (кружки) фаз **М1**.

Залежності δ та ΔE_Q від тиску для обох дублетів в спектрах **M1** за кімнатної температури наведені на Рис. 60. Швидкість зміни надтонких параметрів у тетрагональній фазі складає $(\partial\delta/\partial p) = -0,011(3)$ мм/(с·ГПа) та $(\partial\Delta E_Q/\partial p) = 0,002(1)$ мм/(с·ГПа). Ці величини є близькими до таких у FeSe: $(\partial\delta/\partial p) = -0,015(3)$ мм/(с·ГПа) та $(\partial\Delta E_Q/\partial p) = 0,001(4)$ мм/(с·ГПа). В гексагональній фазі **M1** залежність надтонких параметрів від тиску може бути описано лінійною апроксимацією з $(\partial\delta/\partial p) = -0,004(7)$ мм/(с·ГПа) та $(\partial\Delta E_Q/\partial p) = 0,002(5)$ мм/(с·ГПа). Величини надтонких параметрів у гексагональній фазі відповідають низькоспіновому Fe(II) з меншим внеском ковалентності у зв'язки Fe – Se, Fe – Te, аналогічно до **П4**.

Як і в надпровідному FeSe, викривлення локального оточення Fe в **M1** є вищим у гексагональній фазі. Зниження тиску у комірці після переходу у гексагональну фазу показує наявність гістерезису структурної трансформації шириною 3,3 ГПа, вказуючи на фазовий перехід першого роду. При зменшенні тиску до атмосферного зразок повертається у вихідну тетрагональну фазу без будь-яких залишкових фаз. Порівняно незначна варіація надтонких параметрів обох фаз із тиском вказує на невеликі зміни в локальному оточенні атомів Fe. Зниження δ із збільшенням тиску є наслідком росту s -електронної густини на ядрі через те, що остання є у першому наближенні обернено пропорційною до об'єму речовини: $|\psi_s(0)|^2 \propto 1/V$ [91]. З іншої сторони, збільшення ΔE_Q пов'язане з ростом викривлення поліедрів у кристалічній структурі під тиском.

Таким чином, Мессбауерівські дослідження доповнюють синхротронні структурні дослідження **M1** під високим тиском та вказують на фазовий перехід першого роду із тетрагональної ($P4/mmm$) у гексагональну ($P6_3/mmc$) фазу, що починається вище ~ 7 ГПа. Одночасно із цим, дослідження магнетизації свідчать про підйом T_c з 13,5 К (1 атм) до ~ 20 К (1,3 – 4,8 ГПа) з наступним зниженням T_c і зникненням масивної надпровідності вище 7,6 ГПа. Сукупність експериментальних даних дозволяє зробити висновок, що надпровідною є лише тетрагональна фаза **M1**, а фазовий перехід

асоційований із пригніченням надпровідності. Враховуючи, що порівняно висока T_c в даній системі не може бути пояснена виходячи із класичної теорії БКШ [24], **M1** є неklasичним надпровідником, в якому спарювання, ймовірно, пов'язано із магнітними флуктуаціями. Останні не спостерігаються у Мессбауерівських спектрах через, напевно, частоту, що перевищує c/t^* , де $t^* \sim 10^{-8}$ – час життя ^{57}Fe у збудженому стані.

3.4 Дослідження фазової сегрегації в монокристалах $\text{Rb}_n\text{Fe}_m\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$

Співіснування двох нанорозмірних «фаз» в $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ призводить до появи одночасно антиферромагнітних та надпровідних властивостей в даній сполуці, що взаємопов'язані між собою [158, 162]. Тому для того, щоб вплинути на рівновагу між двома «фазами» було синтезовано Cu-заміщений зразок $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,56}\text{Cu}_{0,04}\text{Se}_2$ (**M3**), нестехіометричний зразок з дефіцитом феруму $\text{Rb}_{0,7}\text{Fe}_{1,4}\text{Se}_2$ (**M4**), серію S-вмісних $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ (**M5**), $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{1,1}\text{S}_{0,9}$ (**M6**), $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{1,0}\text{S}_{1,0}$ (**M7**), $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{0,9}\text{S}_{1,1}$ (**M8**), $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{S}_2$ (**M9**), а також референтний, описаний раніше [162], зразок $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ (**M2**).

3.4.1 Ефект допування та нестехіометрії

^{57}Fe -Мессбауерівський спектр, записаний з подрібненого монокристалу **M2** при температурі 227 К, представлений на Рис. 61 [215]. Спектр складається з основного магнітного секстету з відносною спектральною інтенсивністю 88(1) % від усіх позицій феруму та немагнітного квадрупольного дублету з 12(1) % інтенсивністю. Надтонкі параметри обох підспектрів ($\delta = 0,65(1)$ мм/с; $\Delta E_Q = 1,10(2)$ мм/с; поле $B_{\text{нт}} = 268,5(1)$ кОе для секстету та $\delta = 0,62(1)$ мм/с; $\Delta E_Q = 0,27(2)$ мм/с для дублету) є близьким до параметрів цієї сполуки, повідомлених при 4,2 К [162]. Основний магнітний секстет відповідає атомам феруму, що, згідно із структурними даними [158],

займають кристалографічні позиції $16i$ (просторова група $I4/mmm$). Додатковий немагнітний дублет може бути віднесено або до атомів феруму у формально пустих позиціях $4d$, або до іншої Fe-вмісної фази. Враховуючи, що зразок є надпровідним, а надпровідність не може співіснувати з магнетизмом в межах однієї фази, можна зробити висновок про існування 12(1) % іншої фази. Єдиний можливий сценарій такого співіснування є мікрофазова сегрегація шаруватої структури **M2** на антиферомагнітну та парамагнітну (або діамагнітну нижче T_c) «фази» в межах однієї кристалічної структури, що була припущена на основі інших експериментів раніше [159-161].

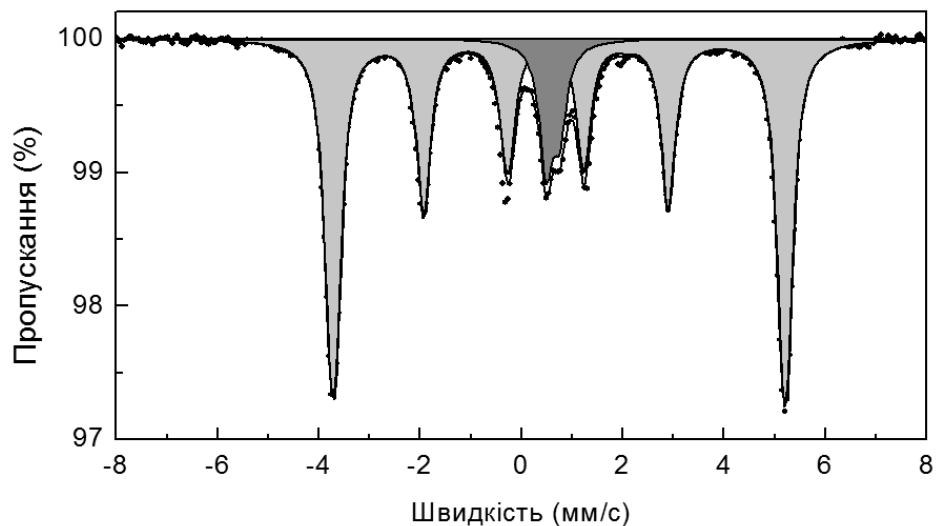


Рис. 61. Мессбауерівський спектр **M2** при $T = 227$ К, що складається з 88(1) % антиферомагнітного секстету (світло-сірий) та 12(1) % немагнітного дублету (темно-сірий), що відповідає надпровідній «фазі».

Таким чином, добре розділений Мессбауерівський спектр **M2** безпосередньо демонструє фазову сегрегацію сполуки. Магнітні позиції можуть бути добре описані статичною моделлю з неколінеарними магніт-дипольною та квадрупольною взаємодіями через те, що поглинач **M2** має часткову текстуру. Через це додатковий дублет також є асиметричним, відношення ліній якого вказує на позитивний знак абсолютної величини квадрупольного розщеплення, на відміну від **П4** та **M1**.

На Рис. 62 наведено Мессбауерівський спектр **M3**, записаний при 180 К в широкому інтервалі швидкостей. Він складається з магнітного секстету з $\delta = 0,63(3)$ мм/с; $\Delta E_Q = 1,10(3)$ мм/с; $B_{\text{нт}} = 271,7(1)$ кОе та квадрупольного дублету з $\delta = 0,57(3)$ мм/с; $\Delta E_Q = 0,30(3)$ мм/с. Відношення інтенсивностей ліній в секстеті $\sim 3:1,2:1:1:1,1:3$ свідчить про текстуру поглинача, що був приготований шляхом подрібнення монокристалу **M3**. Надтонкі параметри секстету і дублету є близькими до параметрів недопованого зразку **M2**, проте співвідношення їх інтенсивностей суттєво відрізняється для **M2** та **M3**. У результаті Cu-допування кількість антиферомагнітної «фазі» зросла до 95(1) %, а частка квадрупольного дублету знизилась до 5(1) %. Такі зміни вказують на те, що Cu заміщує Fe переважно в немагнітній «фазі», тим самим знижуючи відносний вміст Fe в ній майже в 2,5 рази. Через заміщення Fe у «фазі», відповідальній за надпровідні властивості речовини, надпровідність має зникнути. Дійсно, магнітні властивості **M3** підтверджують Мессбауерівські дані й вказують на відсутність діамагнітного переходу при охолодженні до $T = 2$ К. Таким чином, внесення купруму в немагнітну нанорозмірну «фазу» призводить, ймовірно, до її переходу провідник \rightarrow ізолятор, аналогічно до Cu-допованого FeSe [148-149].

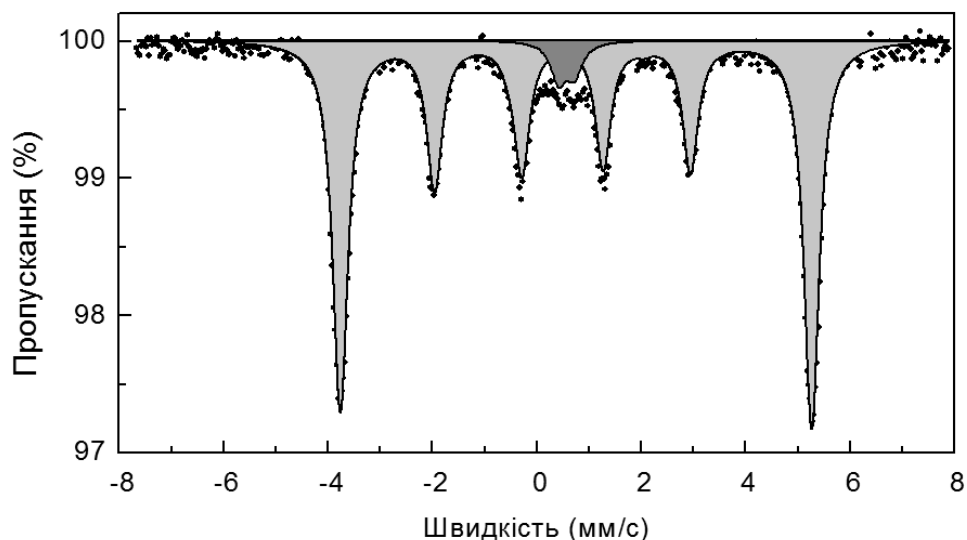


Рис. 62. Мессбауерівський спектр ненадпровідного **M3** при $T = 180$ К, що складається з 95(1) % антиферомагнітного секстету (світло-сірий) та 5(1) % немагнітного дублету (темно-сірий).

Спосіб приготування Мессбауерівського поглинача **M4** призвів до спектральної картини, типової для монокристалів. Спектри **M4**, записані за різних температур, представлені на Рис. 63. Вони були симульовані з використанням моделі повного Гамільтоніану для мозаїчного кристалу, оскільки у даному випадку кристалографічна вісь c була орієнтована паралельно до напрямку гамма-квантів, а вісі a і b – розподілені в площині поглинача, тобто перпендикулярно напрямку гамма-квантів.

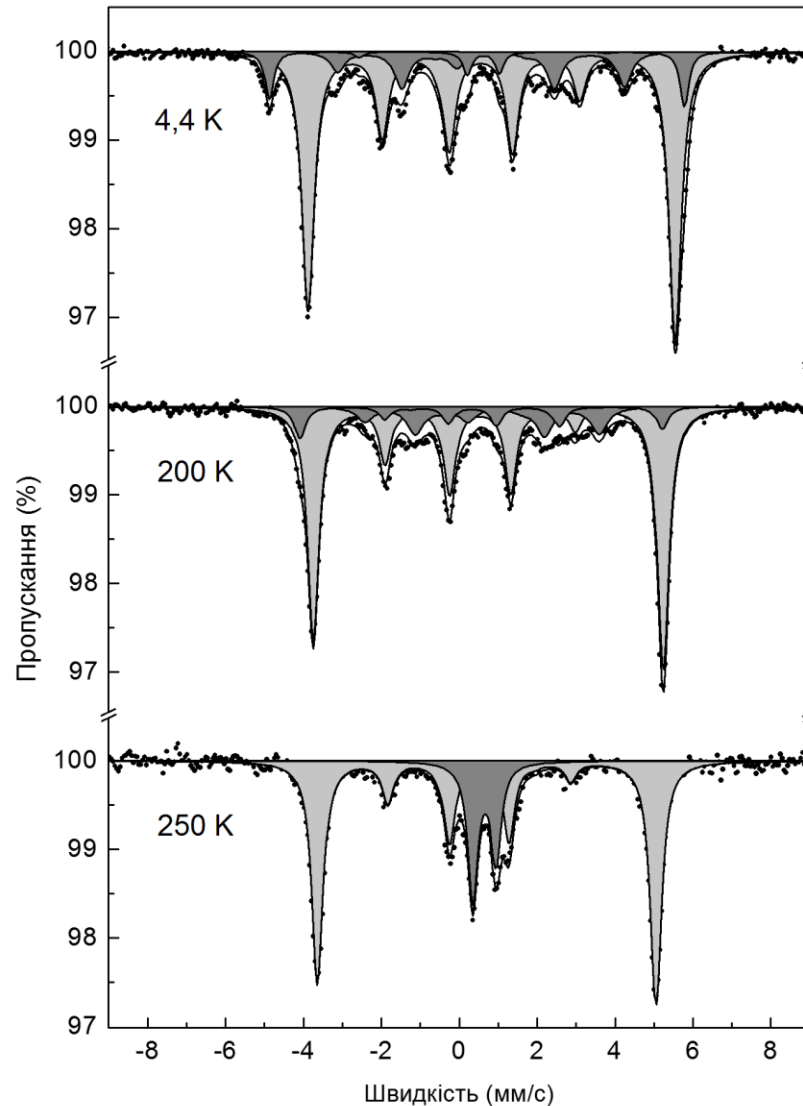


Рис. 63. Обрані Мессбауерівські спектри **M4**, що показують магнітне упорядкування між 200 та 250 К. Світло-сірим зображена основна антиферомагнітна матриця (B_1); темно-сірим – додаткові позиції Fe (B_2 , B_3).

При низькій температурі (4,4 К) спектр **M4** може бути описаний за допомогою трьох магнітних секстетів. Їх параметри вказують на високий

ступінь орієнтації магнітних моментів феруму вздовж кристалографічної осі c (зокрема, про це свідчать занижені інтенсивності другої та п'ятої ліній). Основний секстет має ті самі надтонкі параметри ($\delta = 0,69(1)$ мм/с; $\Delta E_Q = 1,22(2)$ мм/с; $B_1 = 281,4(2)$ кОе), що й основні секстети **M2** та **M3**, та відповідає атомам феруму у позиціях 16i антиферомагнітної матриці. Несиметричність інтенсивностей спектральних ліній **M4** вказує на неколінеарність векторів квадрупольної та магнітної надтонких взаємодій.

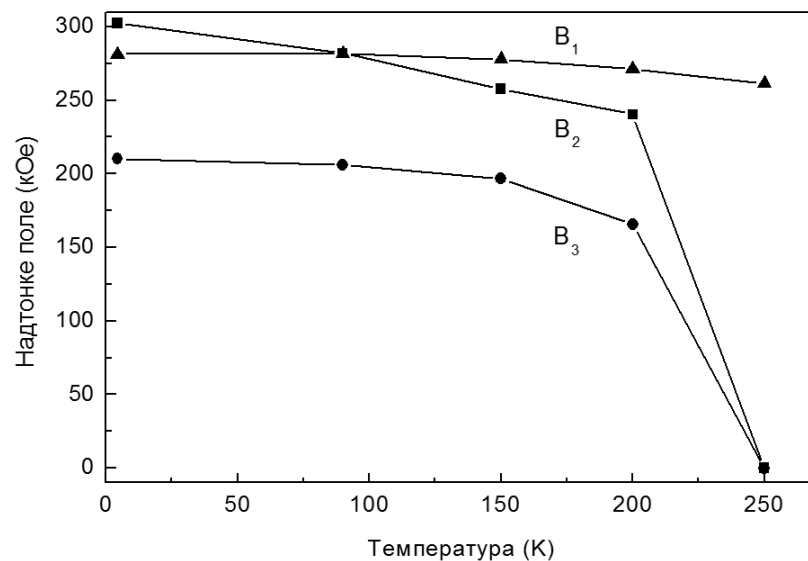


Рис. 64. Залежність надтонких полів основної (B_1) та додаткових (B_2 , B_3) позиції феруму від температури для **M4**.

Температурна поведінка надтонких полів трьох позицій феруму в **M4** наведена на Рис. 64. При нагріванні до 250 К два додаткові секстети з відносними інтенсивностями 15(2) % (B_2) та 11(2) % (B_3) трансформуються в один квадрупольний дублет з $\delta = 0,64(1)$ мм/с та $\Delta E_Q = 0,60(2)$ мм/с. Асиметрія ліній дублету вказує, з однієї сторони, на мозаїчну структуру поглинача **M4**. З іншої сторони, аналогічно до надпровідної фази в **M2**, вона підтверджує, що дві додаткові позиції феруму разом із основною антиферомагнітною матрицею утворюють єдину структуру з фазовою сегрегацією. Таким чином, в **M4** в інтервалі температур 200 – 250 К відбувається магнітне упорядкування в додатковій «фазі» з утворенням двох магнітних підрешіток з різними надтонкими полями та співвідношенням

інтенсивностей, близьким до 1:1. Відносна частка квадрупольного дублету при 250 К складає 24(2) %, у той час як із хімічної формули **M4** може бути розрахований відносний вміст тривалентного феруму 28(5) %. На основі цих даних можна припустити, що частина Мессбауерівського спектру, яка трансформується між 200 та 250 К, відповідає позиціям Fe(III), у той час як Fe(II) в позиціях 16i є незмінним. Враховуючи, що основний секстет **M4** змінився у результаті порушення стехіометрії та має ті ж надтонкі параметри, що й **M2** і **M3**, Fe(III) займає позиції у додатковій, парамагнітній за високої температури, «фазі». Порівнюючи із стехіометричним **M2**, Fe-дефіцитний **M4** при 4,4 К не має немагнітних позицій феруму та є повністю упорядкованим. Через це, **M4** не повинен мати і не має надпровідного переходу.

Підсумовуючи, Мессбауерівські спектри монокристалічних **M3** та **M4** показують існування основної антиферромагнітної матриці та додаткової немагнітної фази, яка у випадку **M4** упорядковується при охолодженні. В обох випадках основний секстет має ті самі параметри, що і основний секстет в надпровідному **M2**. Ця «фаза» утворюється незалежно від внесення Cu або порушення стехіометрії по Fe («внесення Fe(III)»). В той же час, немагнітна надпровідна «фаза» є чутливою до таких модифікацій хімічного складу. Йони Cu^{2+} або Fe^{3+} заміщують переважно Fe^{2+} саме в цій «фазі», внаслідок чого надпровідність зникає. Таким чином, питання вибіркової модифікації антиферромагнітної матриці з метою регулювання надпровідних властивостей в спряженій «фазі» залишається відкритим.

3.4.2 Ефект заміщення халькогену

Альтернативною ідеєю стало варіювання аніонного складу подвійних халькогенідів феруму(II) та рубідію. Так, було одержано серію нових S-вмісних надпровідників складу $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ (**M5–M9**) у вигляді монокристалів. Сполуки із частково заміщеним селеном на сульфур показали

надпровідний перехід в температурному інтервалі 10 – 29 К, про що свідчать криві магнетизації **M5–M8**, записані в режимі ZFC (Рис. 65). Зразок із повністю заміщеним селеном (**M9**) виявився ненадпровідним, оскільки для нього ефект Мейснера не спостерігався.

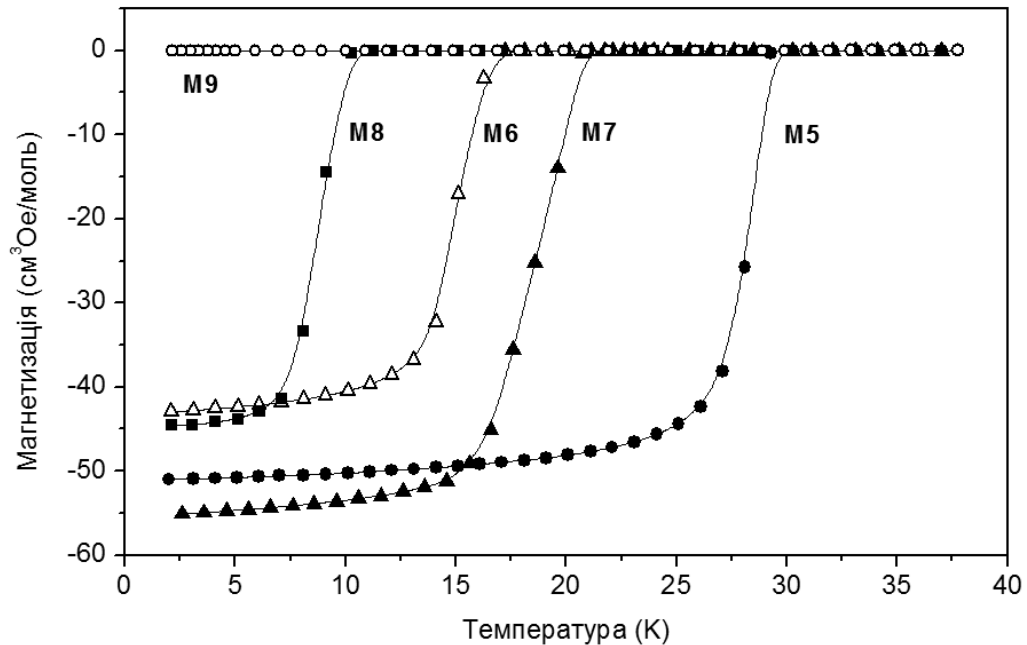


Рис. 65. Температурні залежності магнетизації монокристалів **M5–M9**, одержані в режимі ZFC в полі 20 Ое, що показують надпровідний перехід.

Зразок із співвідношенням селену до сульфуру 1:1 (**M7**) переходить у надпровідний стан при 20,5 К. Його Мессбауерівський спектр показує наявність двох позицій феруму, оскільки складається із магнітного секстету та квадрупольного дублету. Секстет в спектрі **M7**, записаного в нормальній геометрії, має значне відхилення відносних інтенсивностей ліній від стандартних значень через монокристалічність поглинача. Він може бути описаний виключно з використанням моделі повного Гамільтоніана [204]. 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 в антиферомагнітній матриці при заміщенні халькогену. Надтонке поле величиною $B_{\text{нт}} = 290,6(1)$ кОе утворює кут $\theta_{Bq} = 45,0(1)^\circ$ з вектором градієнту електричного поля, який, в свою чергу, утворює кут $\theta_{\gamma q} = 53,1(6)^\circ$ з

напрямок 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* (та, як наслідок, *a* і *b*). Розрахована зі спектру величина $\eta = 0,019(6)$ є близькою до нуля і свідчить про тетрагональне викривлення оточення феруму (тензори електричного поля $V_{xx} = V_{yy}$).

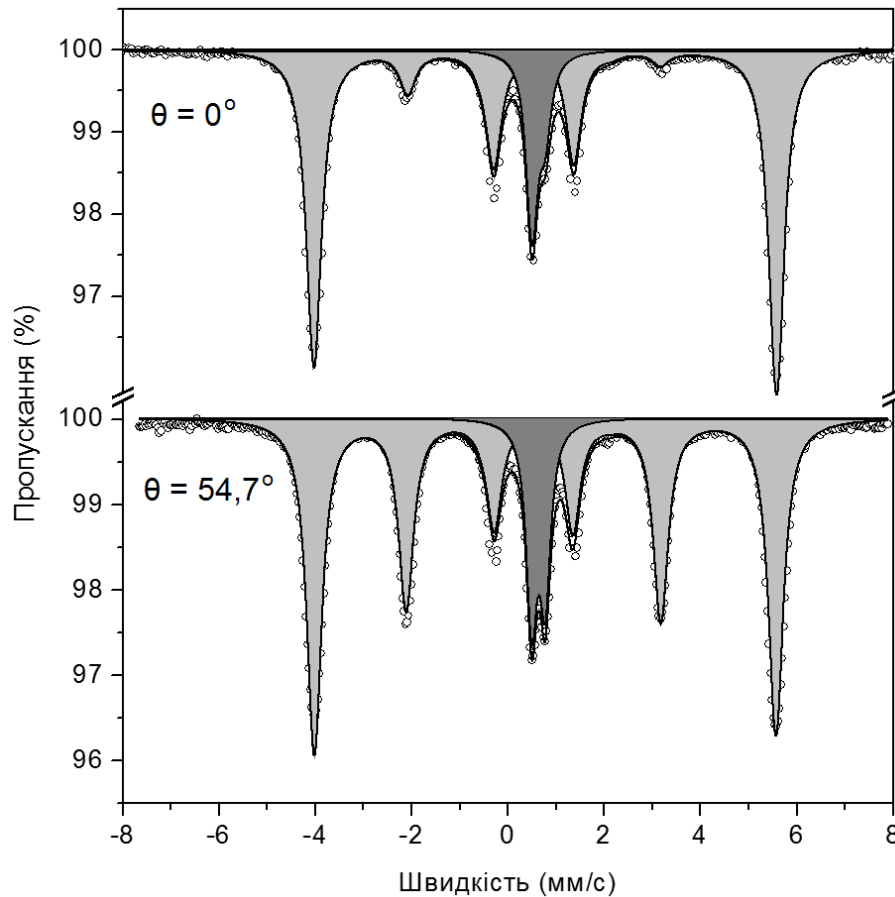


Рис. 66. Мессбауерівські спектри **M7** при $T = 85$ К, записані в нормальній геометрії та під магічним кутом, показують фазову сегрегацію на антиферомагнітну матрицю (світло-сірий секстет) та надпровідну «фазу» (темно-сірий дублет).

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 FeSe_{0,5}Te_{0,5}. Цікаво, що знак квадрупольного розщеплення надпровідної фази також є негативним, у той

час як для антиферомагнітної матриці абсолютна величина ΔE_Q є позитивною. Відносна частка надпровідного дублету складає 17(1) %, що порівняно вище такої (12(1) %) для незаміщеного **M2**. Через це електропровідні характеристики S-заміщеного зразку мають бути кращими у надпровідному стані, проте, з іншої сторони, введення сульфуру призводить до відчутного зниження T_c .

Мессбауерівський спектр **M7**, записаний під магічним кутом, має типове співвідношення ліній у секстеті $\sim 3:2:1:1:2:3$ та майже симетричний дублет (Рис. 66). Він був описаний за допомогою моделі повного Гамільтоніану з тими ж надтонкими параметрами. Величина кута $\theta_{Bq} = 43,3(7)^\circ$ підтверджує попередні висновки, а $\theta_{\gamma q} = 111,1(3)^\circ$ збільшується на величину магічного кута у порівнянні зі спектром у нормальній геометрії. Нормальна ширина ліній дублету $\Gamma = 0,135(1)$ мм/с та секстету $\Gamma = 0,187(1)$ мм/с вказує на однофазність **M7** та однорідне розупорядкування селену та сульфуру у структурі.

Монокристалічні зразки **M6** та **M8** з відхиленням вмісту сульфуру відносно селену на 10 % в меншу і більшу сторони відповідно показали нижчі $T_c = 16$ К (**M6**) та 10 К (**M8**). Їх Мессбауерівські спектри, записані в нормальній геометрії, можуть бути розраховані з величинами θ_{Bq} та $\theta_{\gamma q}$, близькими до кутів в **M7**, та підтверджують величину кута 45° між вектором намагніченості та градієнтом електричного поля в даному сімействі сполук. Значення $\eta \sim 0$ вказують на тетрагональний характер викривлення оточення феруму. Аналогічно до **M7**, спектри **M6** та **M8**, записані під магічним кутом, мають стандартні відношення інтенсивностей ліній у секстеті (Рис. 67). Значення $\delta = 0,652(1)$ (**M6**) та $0,659(1)$ (**M8**) мм/с для секстету є типовими, а дещо знижені у порівнянні із **M7** величини $\Delta E_Q = 0,930(5)$ та $0,937(6)$ мм/с вказують на неістотне зниження тетрагонального викривлення. Параметри надпровідного дублету також є схожими до таких в **M7**: $\delta = 0,641(3)$ та $0,650(3)$ мм/с; $\Delta E_Q = 0,303(5)$ та $0,275(6)$ мм/с. З іншої сторони, суттєвих змін при варіюванні складу надпровідника зазнає співвідношення спектральних

інтенсивностей секстету і дублету. Так, збільшення частки дублету в **M6** до 26,5(10) % асоційоване із зниженням T_c до 16 К, а зниження частки дублету до 10,6(9) % (**M7**) призводить до пониження T_c до 10 К.

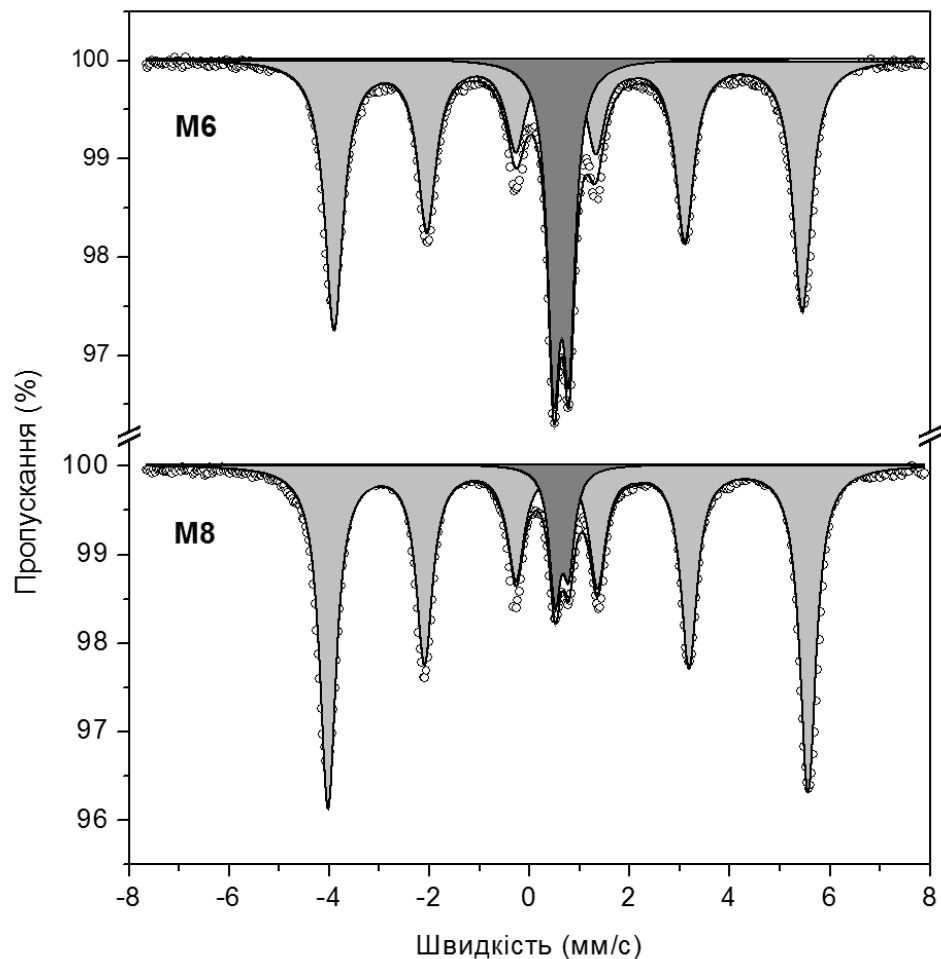


Рис. 67. Мессбауерівські спектри **M6** та **M8** при $T = 85$ К, записані під магічним кутом. Антиферомагнітна матриця (секстет) та надпровідна «фаза» (дублет) показані світло- та темно-сірим відповідно.

Мессбауерівські спектри монокристалів **M5** та **M9** наведені на Рис. 68. В спектрі **M5**, що має порівняно високу $T_c = 29$ К, співіснують антиферомагнітний секстет та парамагнітний квадрупольний дублет у співвідношенні 87,3(5):12,7(5). Тобто заміщення 25 % селену на сульфур призводить до незначного зниження T_c та незначних змін у фазовій сегрегації сполуки. Надтонкі параметри секстету для **M5** $\delta = 0,662(1)$ мм/с, $\Delta E_Q = 0,956(5)$ мм/с, $B_{\text{нт}} = 287,5(1)$ кОе, $\theta_{\text{вq}} = 41,4(1)^\circ$, $\theta_{\text{γq}} = 48,6(7)^\circ$, $\eta = 0,0(1)$ вказують на єдину позицію феруму(II) в антиферомагнітній матриці у

тетрагональному оточенні, вектор намагніченості якої співпадає з кристалографічним напрямком c . Аналогічно до **M6–M8**, повертання тримача зразку **M5** під час запису спектру на магічний кут призводить до стандартного співвідношення компонентів секстету та дублету.

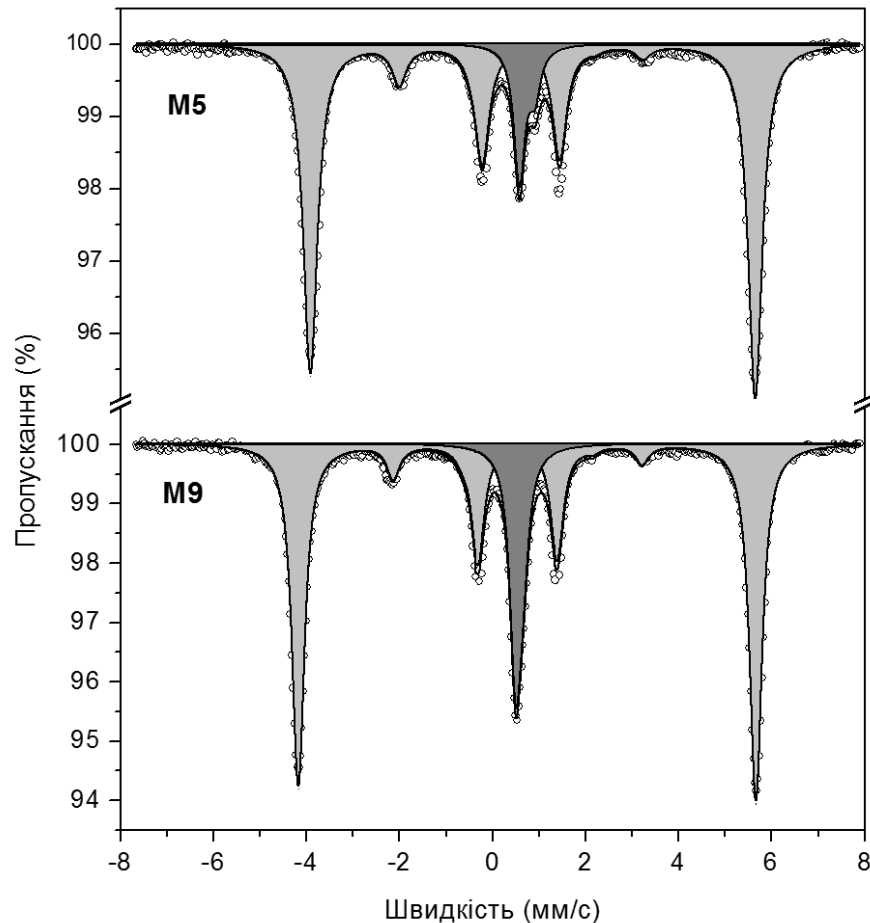


Рис. 68. Мессбауерівські спектри **M5** та **M9**, записані при $T = 85$ К в нормальній геометрії, що показують фазову сегрегацію в сполуках.

Єдиний ненадпровідний в даній серії зразок із повністю заміщеним селеном на сульфур (**M9**) має схожу Мессбауерівську картину та, аналогічно до **M5–M8**, показує фазову сегрегацію. Однак, антиферромагнітна матриця в **M9** має значно більше надтонке поле $B_{\text{нт}} = 294,5(1)$ кОе та розщеплення $\Delta E_Q = 1,305(3)$ мм/с. Збільшення $B_{\text{нт}}$, очевидно, викликане сильнішим магнітним обміном через зв'язки Fe – S – Fe у порівнянні із Fe – Se – Fe, а зростання ΔE_Q – із зменшенням радіусу халькогену (аналогічні закономірності відомі для бінарних сполук FeS й FeSe [209]). Інші параметри секстету є типовими для всієї серії: $\delta = 0,642(1)$ мм/с, $\theta_{\text{Bq}} = 49,6(1)^\circ$, $\theta_{\gamma\text{q}} = 53,2(9)^\circ$. Додатковий

дублет в **M9** має інтегральну інтенсивність 18,2(7) %, що є в межах значень для надпровідних **M2**, **M5–M8**. Однак, величина $\delta = 0,585(2)$ говорить про високу *s*-електронну густину на ядрах ^{57}Fe , викликану зниженням *d*-електронної густини за рахунок ефекту орбітального екранування, а отже і меншу густину станів поблизу рівня Фермі. Через це **M9** втрачає надпровідність за атмосферного тиску. Квадрупольний дублет також має низьке розщеплення $\Delta E_Q = 0,167(7)$, що лежить поза зоною типових значень для надпровідних халькогенідів феруму(II). Величини T_c , встановлені для даної серії, а також відносна частка надпровідної «фази» зведені в Таблиці 4 та показані на фазовій діаграмі (Рис. 69, *a*).

Таблиця 4. Властивості надпровідних халькогенідів $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$. Для **M2** значення T_c взято з літературних даних [156-157].

Зразок	Вміст S (<i>x</i>)	T_c (К)	Інтенсивність дублету (%)
M2	0	32	12(1)
M5	0,5	29	12,7(5)
M6	0,9	16	26,5(10)
M7	1,0	20,5	17(1)
M8	1,1	10	10,6(9)
M9	2,0	–	18,2(7)

Таким чином, поступове заміщення селену на сульфур в системі $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ призводить до зниження T_c , але зі збереженням фазової сегрегації на антиферромагнітну матрицю та додаткову парамагніту «фазу», частка якої варіюється від 10,6 до 26,5 %. Локальний максимум на залежності T_c від вмісту сульфору спостерігається для **M7**, в якому співвідношення Se:S складає 1:1. Аналогічне явище відоме для системи $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, в якій найвищу T_c має сполука з $x = 0,5$ за рахунок, як вважають, більшої однорідності розподілення халькогенів в кристалічній структурі [141].

Оскільки **M9** формально має ті самі «фази», що й аналоги, він може бути потенційно надпровідним. Так, під високим тиском 15,0 ГПа його

Мессбауерівський спектр показує єдину позицію феруму(II), що є немагнітною внаслідок пригнічення антиферомагнітного упорядкування при скороченні зв'язків під тиском (Рис. 69, б). Оцінка його електропровідності показує, що під тиском виникає металічний тип провідності і, ймовірно, надпровідність (Додаток В); дане спостереження потребує подальших досліджень під високим тиском.

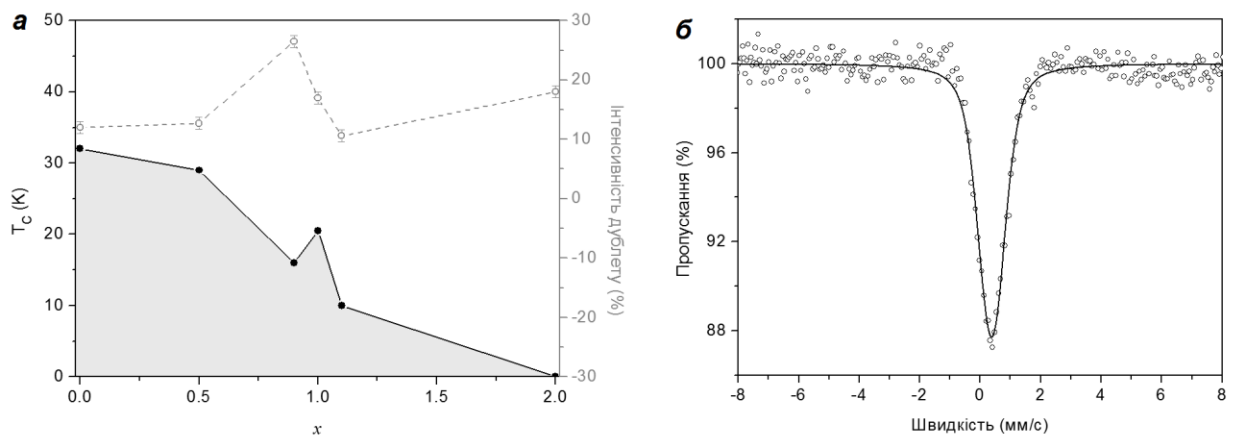


Рис. 69. Фазова діаграма системи $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ в координатах $T_c(x)$ та залежність інтенсивності дублету від T_c для **M2**, **M5–M9** (а); Мессбауерівський спектр **M9** під тиском 15,0 ГПа при $T = 3$ К (б).

3.5 Металізація та надпровідність $\text{TlFe}_{1,6}\text{Se}_2$ під високим тиском

На основі рентгеноспектрального мікроаналізу було встановлено елементний склад одержаного монокристалу **M10**, що відповідає складу $\text{TlFe}_{1,6}\text{Se}_2$. У відповідності з літературними даними [164, 217], зразок має металічний тип провідності та типовий для структурного типу ThCr_2Si_2 набір дифракційних рефлексів (Додаток Г). Мессбауерівський спектр за атмосферного тиску та кімнатної температури показує монокристалічність **M10** (Рис. 70, а), тому для його симуляції була використана модель повного Гамільтоніану. В спектрі може бути знайдений лише один секстет, що відповідає єдиній кристалографічній позиції Fe. Відповідно до попередніх досліджень магнетизації [164], даний секстет має антиферомагнітне походження. Таким чином, на відміну від сполук складу $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$,

ізоструктурний **M10** не має фазової сегрегації і, як наслідок, є ненадпровідним за атмосферного тиску. Аналогічно до **M5–M9**, напрямок вектору надтонкого магнітного поля в **M10** не співпадає з напрямком градієнту електричного поля. Атоми Fe в позиціях $16i$ мають $\delta = 0,54(1)$ мм/с та $\Delta E_Q = 1,13(2)$ мм/с; величина δ вказує на формальний ступінь окиснення Fe менший за +2, що узгоджується з елементним складом. 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. З відносних інтенсивностей другої та п'ятої ліній кут між тензором V_{zz} та кристалографічним напрямком c (що співпадає з напрямком гамма квантів) складає $\theta_{\gamma q} = 47(3)^\circ$. Спектр **M10** в комірці високого тиску при заірному $p = 0,5$ ГПа показаний на Рис. 70, **б**. Він має ті ж надтонкі параметри, що і при 1 атм, проте відображає порушення монокристалічності за рахунок механічного подрібнення.

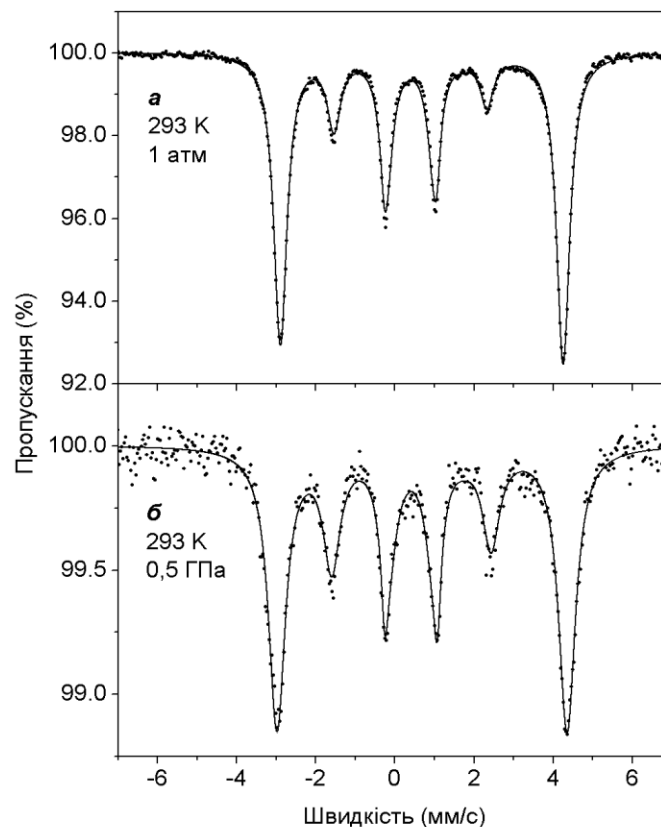


Рис. 70. Мессбауерівські спектри збагаченого ^{57}Fe **M10** при $T = 293$ К за атмосферного тиску (**а**) та в комірці високого тиску при 0,5 ГПа (**б**).

3.5.1 Поява надпровідного переходу з $T_c = 15$ K

Температурні залежності питомого електричного опору **M10** під високим тиском наведені на Рис. 71. Нижче 7 ГПа сполука має напівпровідникові властивості, показуючи типові залежності $\rho(T)$. В цілому, підвищення тиску призводить до зниження електричного опору, а кут нахилу залежностей $\rho(T)$ зменшується, що свідчить про зменшення ширини забороненої зони із тиском.

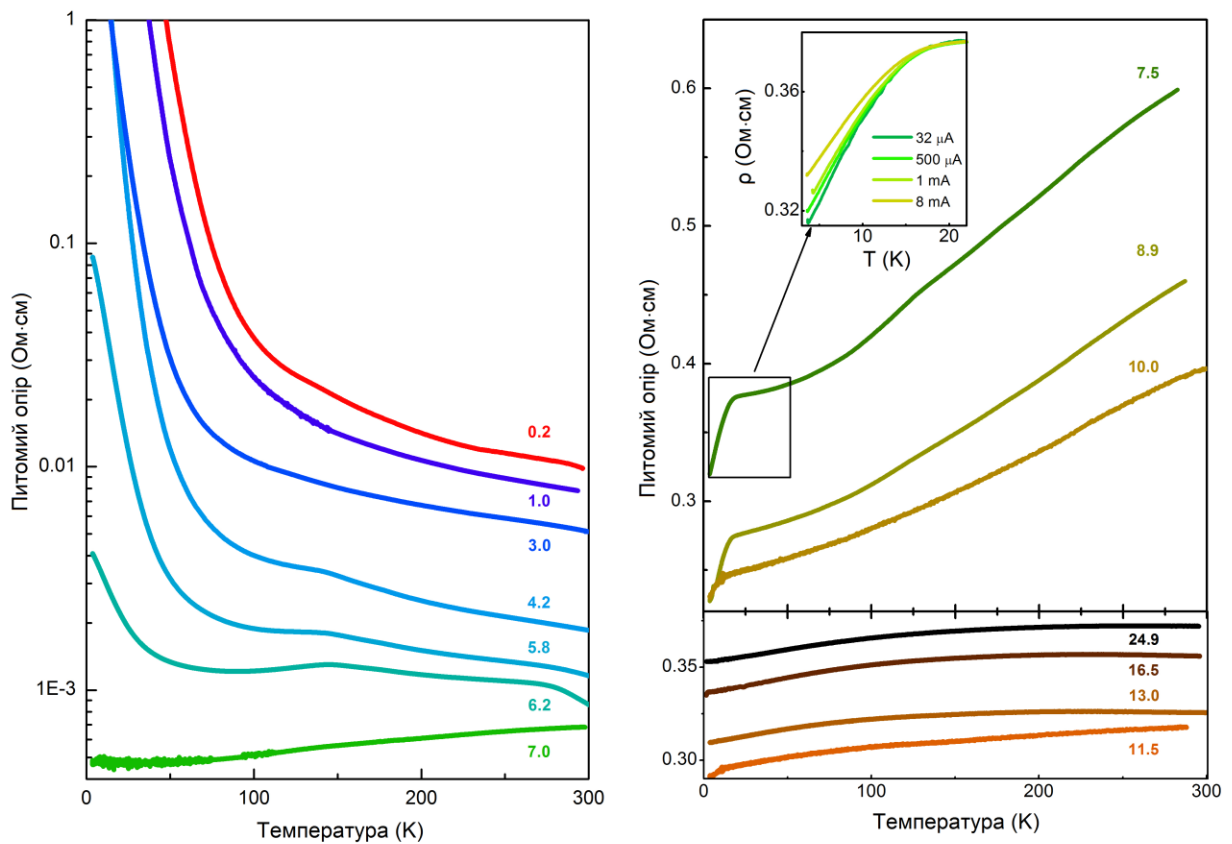


Рис. 71. Температурні залежності питомого електричного опору **M10** під високим тиском 0,2 – 24,9 ГПа. На вставці зображені залежності питомого опору від температури, визначені пропусканням струму різної сили.

При 7 ГПа характер поведінки питомого опору змінюється: зниження температури призводить до монотонного зменшення ρ , що характерно для металів. Після перетворення на метал, при подальшому підвищенні тиску до 7,5 ГПа спостерігається поява різкого падіння питомого опору при 15 K. Така поведінка асоційована із надпровідним переходом, хоча й нульовий опір не

досягається до 2 К. Залежність величини питомого опору від густини струму нижче 15 К, продемонстрована пропусканням струму різної сили (0,032 – 8 мА), підтверджує припущення про надпровідний перехід в **M10** під високим тиском. Підвищення тиску до 8,9 ГПа призводить до подальшого падіння питомого опору, тобто більш глибокої металізації зразку, а величина T_c залишається на рівні 15 К. При 10,0 ГПа надпровідний перехід стає більш плавним з $T_c \sim 10$ К, а в діапазоні тиску 11,5 – 24,9 ГПа **M10** поводить себе як типовий метал.

3.5.2 Зникнення магнітного упорядкування

На Рис. 72, **a** зображені Мессбауерівські спектри **M10** під високим тиском, записані за кімнатної температури. До 5 ГПа в спектрах спостерігається наявність одного магнітного секстету. Фіксація одного з параметрів симуляції спектрів – кута між векторами надтонкого магнітного поля та градієнту електричного поля $\theta_{Bq} = 45^\circ$, що був визначений зі спектру при тиску 1 атм, призводить до зростання значення кута між електричним полем та кристалографічним напрямком c з $\theta_{\gamma q} = 50(5)^\circ$ (2,2 ГПа) до $\theta_{\gamma q} = 63(5)^\circ$ (5,0 ГПа). При подальшому підвищенні тиску до 7,8 ГПа у спектрі **M10** з'являється новий синглет із $\delta = 0,43(2)$ мм/с, у той час як для секстету $\delta = 0,49(2)$ мм/с. Значна різниця у ізомерних зсувах двох позицій феруму, а також відсутність ознак магнітної релаксації (наприклад, уширення ліній секстету) вказує на ймовірний фазовий перехід **M10**, що відбувається в районі 7,8 ГПа. Відповідно до електричних досліджень, в цьому ж районі спостерігається й надпровідність. Вище 9,5 ГПа перехід магнітної фази у немагнітну повністю завершується, і спектри складаються лише з дублету (підвищення тиску призводить до розділення його компонентів та спостереження квадрупольного розщеплення з $\Delta E_Q = 0,45(7)$ мм/с при 15,8 ГПа).

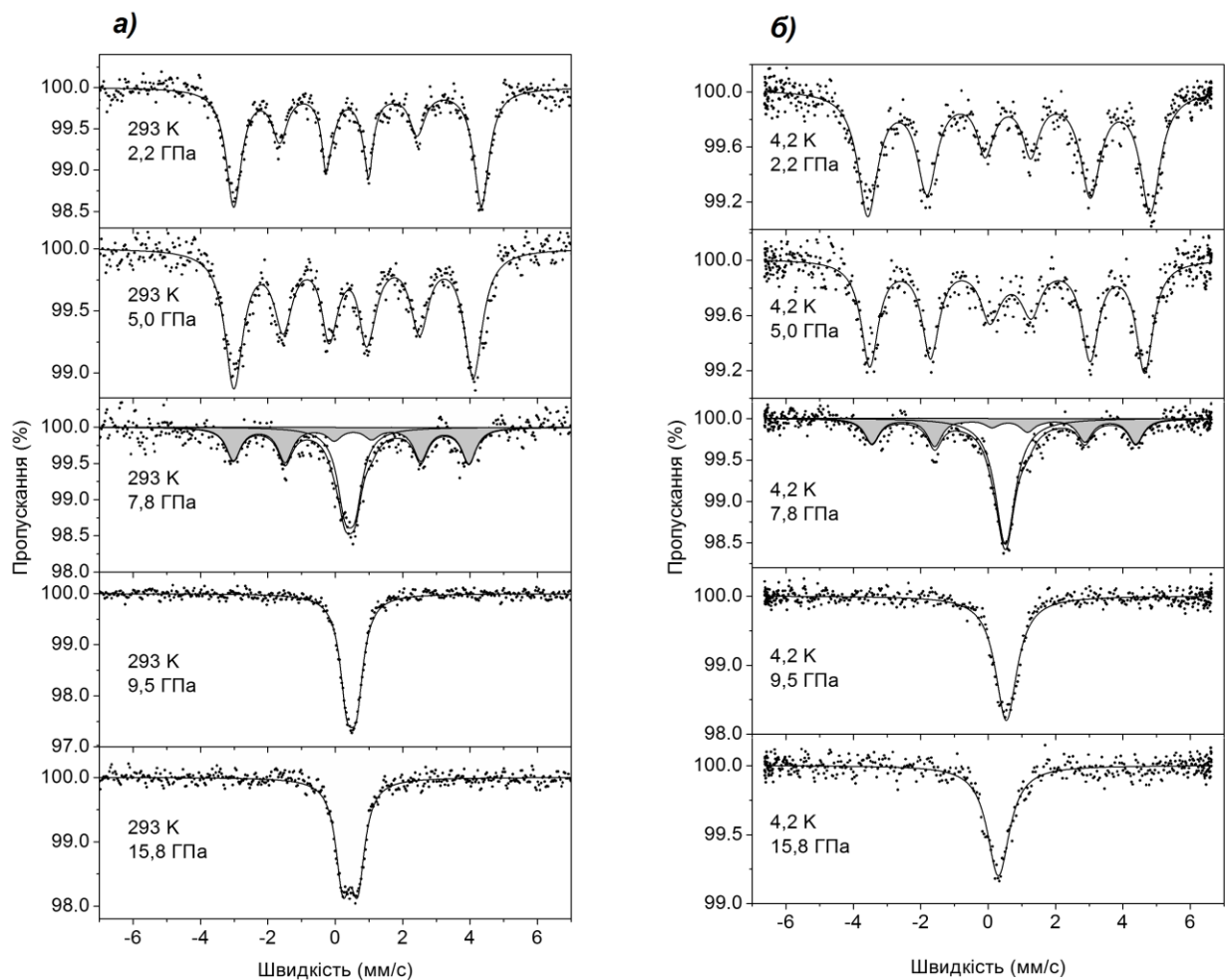


Рис. 72. Мессбауерівські спектри **M10** під високим тиском, записані при $T = 293$ К (*a*) та при $T = 4,2$ К (*б*), що показують зникнення магнітного упорядкування. Співіснування секстету (зафарбовано сірим) та синглету у співвідношенні $\sim 1:1$ спостерігається при 7,8 ГПа.

Спектри **M10** при 4,2 К, записані в тому ж інтервалі тиску, зображені на Рис. 72, *б*. Кут повертання вектору градієнту електричного поля відносно вектору надтонкого магнітного поля є ще більшим, ніж за кімнатної температури. Розрахунок з фіксованим параметром $\theta_{Bq} = 45^\circ$ дає значення кутів $\theta_{\gamma q} = 81(5)^\circ$ при 2,2 ГПа та $\theta_{\gamma q} = 89(5)^\circ$ при 5,0 ГПа. Таким чином, за атмосферного тиску обидва кути θ_{Bq} та $\theta_{\gamma q}$ складають 45° , тобто напрямок вектору магнітного поля співпадає з головною кристалографічної віссю *c*. Після створення відносно невеликого тиску тензор градієнту електричного поля V_{zz} та вектор надтонкого магнітного поля повертаються на кут 45° так, що V_{zz} лягає в площину *ab*. Причому при низькій температурі цей процес є

більш вираженим. За 7,8 ГПа при 4,2 К також з'являється нова немагнітна фаза, що співіснує з вихідною антиферомагнітною фазою у співвідношенні 1:1 відповідно до інтегральних інтенсивностей синглету та дублету.

Поява надпровідності в **M10** асоційована із зникненням магнітного упорядкування, принаймні часткового, що відбувається при 7,8 ГПа. Характер співіснування магнітних та немагнітних позицій феруму (фазова сегрегація по аналогії із ізоструктурними $A_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) чи дві окремі фази) потребує подальших детальних структурних досліджень **M10** під високим тиском.

3.6 Кореляція між надтонкими параметрами та T_c в халькогенідах феруму

Аналіз Мессбауерівських спектрів представлених надпровідних матеріалів дозволяє встановити закономірності між ізомерним зсувом та квадрупольним розщепленням, що кількісно та безпосередньо характеризують електронну густину на атомах феруму, та надпровідними властивостями. Для порівняльного аналізу було вибрано селенідні зразки, в яких на величину T_c не впливає статичний магнетизм: вихідний FeSe (**П1**), продукти його інтеркаляції **П2** та **П3**, Te-заміщений $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ (**M1**) та Rb-заміщений $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ (**M2**). Їх Мессбауерівські спектри при 80 – 85 К представлені на Рис. 73 [216]. Для усіх зразків ширина лінії є приблизно однаковою і складає $\Gamma = 0,17 - 0,18$ мм/с. Перший представник цієї родини, детально вивчений [124-139] **П1** з низькою $T_c = 8$ К має $\delta = 0,563(2)$ мм/с. У результаті його інтеркаляції йонами Li^+ , NH_2^- та молекулами NH_3 T_c стрімко зростає до 42 (зразок **П2**) – 43 К ([166]), а δ збільшується до 0,647(3) мм/с. Відповідно до хімічного складу **П2**, позитивний заряд Li^+ в інтеркальованому шарі не повністю скомпенсований негативним зарядом NH_2^- ; тобто даний шар виступає своєрідним донором електронної густини в шари FeSe, зокрема на $3d$ -орбіталі феруму. За рахунок ефекту екранування величина $|\psi_s(0)|^2$ зменшується, що збільшує експериментальний ізомерний зсув. Нещодавно

теоретиками було показано, що в FeSe густина станів поблизу рівня Фермі підвищується разом із допуванням електронів на орбіталі d_{xy} та $d_{xz/yz}$ [168]. Таким чином, збільшення δ вказує на збільшення кількості носіїв заряду на рівні Фермі D_F , що пов'язана із T_c експоненційною залежністю (рівняння (14)).

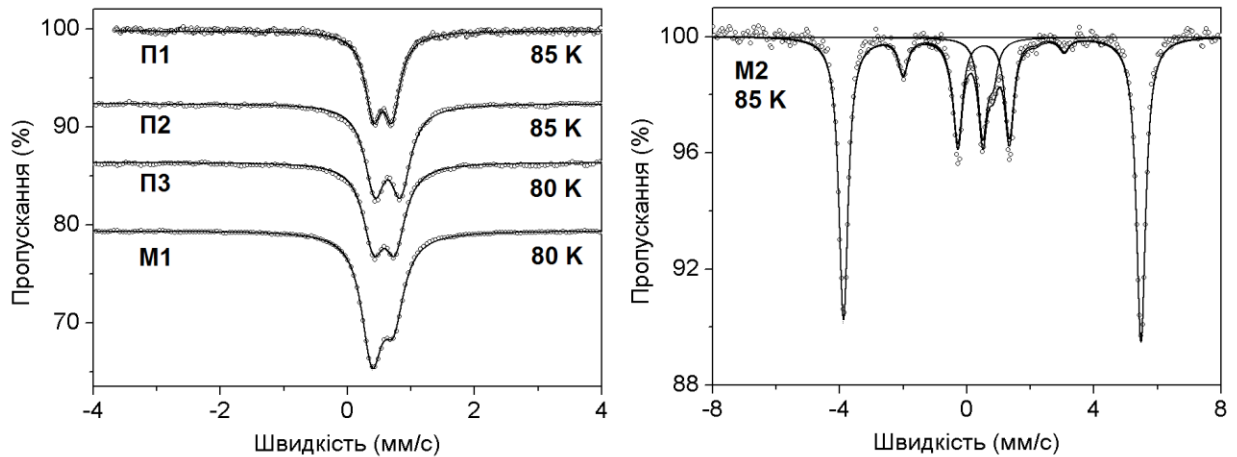


Рис. 73. Мессбауерівські спектри **П1–П3**, **М1–М2** при 80 – 85 К.

Взаємозв'язок δ та D_F підтверджує інший Li-вмісний інтеркалят FeSe – **П3**. Він показує надпровідність з $T_c = 12$ К, у той час як його ізомерний зсув $\delta = 0,583(3)$ мм/с при 80 К, що є набагато ближчим значенням до δ для вихідного **П1**, аніж ВТНП **П2**. Можна зробити висновок, що донорні властивості інтеркальованого шару в **П3** є нижчими, ніж в **П2**, за рахунок чого і δ , і T_c також є нижчими.

Спектр **М1** є асиметричним через монокристалічність поглинача, в якому головна кристалографічна вісь c співпадає з напрямком гамма квантів. Ізомерний зсув при 80 К $\delta = 0,568(3)$ мм/с є дещо вищим за такий в **П1**. І хоча різниця в δ лежить в межах інструментальної похибки, вона може вказувати на зростання $3d$ -електронної густини на атомах феруму при частковому заміщенні селену на менш електронегативний телур. Такий ефект може слугувати однією з причин підвищення T_c до ~ 14 К [141-145].

В Мессбауерівському спектрі **М2** лише квадрупольний дублет з інтегральною інтенсивністю 12,5(5) % відповідає надпровідній «фазі». Його ізомерний зсув при 85 К $\delta = 0,67(1)$ мм/с вказує на значне зниження

ефективного ступеня окиснення феруму за рахунок впровадження йонів Rb^+ у кристалічну структуру. Висока T_c на рівні ~ 32 К [157, 162-163] є наслідком збільшення електронної густини поблизу рівня Фермі, хоча й інші механізми надпровідного спарювання (наприклад, магнітні флуктуації) є релевантними.

Надтонкі параметри вибраних Fe-вмісних надпровідних халькогенідів представлені на Рис. 74 як функція критичної температури. Ізомерний зсув є критерієм густини носіїв заряду на рівні Фермі та може використовуватись для оцінки T_c потенційних надпровідників на основі FeSe. Слід зазначити, що квадрупольне розщеплення також корелює із T_c . Причиною цьому може бути прямо пропорційна залежність ΔE_Q від V_{zz} , що у свою чергу залежить від локальної електронної густини на валентних орбіталях феруму. Таким чином, d -електронна густина є одним із важливих факторів, що визначають T_c в Fe-вмісних надпровідниках неklasичного типу.

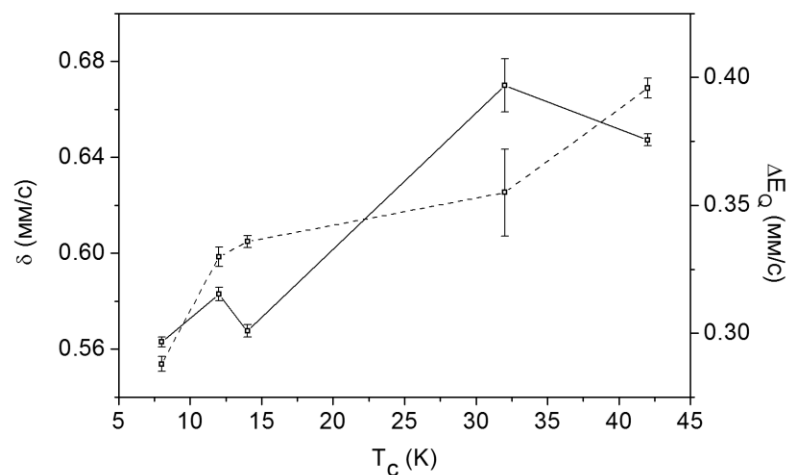


Рис. 74. Залежність надтонких параметрів δ (суцільна лінія) та ΔE_Q (штрихова лінія) від критичної температури для **П1–П3**, **М1–М2**.

РОЗДІЛ 4

**КЛАСИЧНА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА НАДПРОВІДНІСТЬ В
ГІДРОГЕН СУЛЬФІДІ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ***4.1 Металізація H_2S та поява надпровідності*

Після створення початкового тиску на рівні декількох ГПа при температурі 200 К, зразок H_2S представляє собою тверду кристалічну сполуку з молекулярною ґраткою, раманівський спектр якої містить симетричне ν_1 та антисиметричне ν_3 коливання в регіоні $2400 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ у відповідності із попередніми даними [193, 218]. Поступове збільшення тиску призводить до зсуву смуг ν_1 та ν_3 у низькочастотну область через зміцнення водневих зв'язків (Додаток Д) [219].

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 падає нижче 10 Ом, що разом із зникненням прозорості свідчить про металізацію H_2S . Даний факт узгоджується із попередніми спектроскопічними спостереженнями трансформації сірководню у метал [194]. Формально, він є «поганим» металом: його питомий опір при 100 К складає $3 \cdot 10^{-5}$ ом/м під тиском 110 ГПа.

В процесі охолодження металічного сірководню при 107 ГПа його електричний опір різко падає на 3 – 4 порядки, вказуючи на надпровідний перехід з $T_c = 23 \text{ K}$ (Рис. 75, *a*). Наступне збільшення тиску з невеликим кроком при $T \sim 100 \text{ K}$ 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 наступних експериментах 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. Вище 250 К його електричний опір знову знижується, демонструючи відпал, тобто більш глибоку металізацію. Після охолодження до 4 К відпалений зразок показує надпровідний перехід з $T_c = 195$ К у трьох послідовних циклах нагрівання-охолодження (Рис. 75, б).

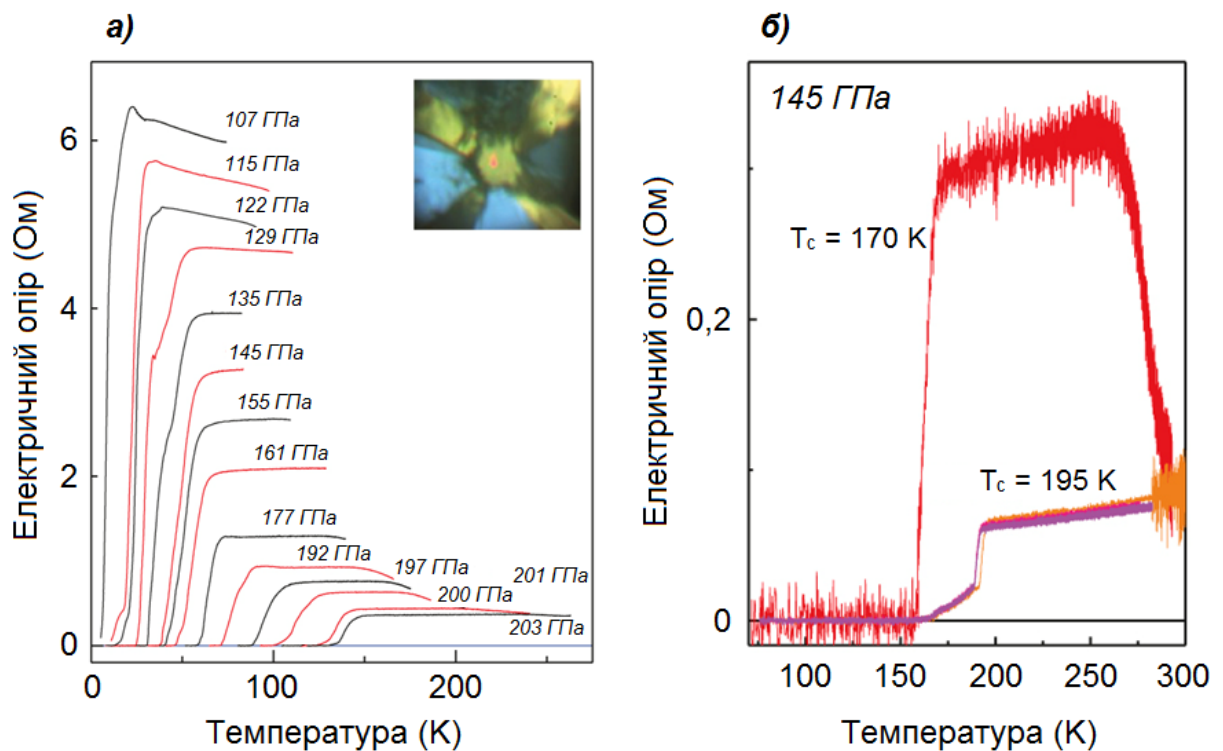


Рис. 75. Температурні залежності електричного опору гідроген сульфїду під високим тиском: **а)** зразок, в якому тиск піднімався при ~ 100 К, та його фотографія, що показує чотири електроди, напилені на діамант; **б)** зразок, в якому тиск 145 ГПа було створено при 220 К показує $T_c = 170$ К в першому циклі та $T_c = 195$ К в трьох наступних циклах нагрівання-охолодження в інтервалі 4 – 300 К.

Таким чином, металічний гідроген сульфід під високим тиском показує надпровідний перехід з рекордно високою T_c , що досягає 195 К в експерименті по вимірюванню електричного опору під тиском 145 ГПа. У надпровідному стані розрахована величина питомого опору складає 10^{-11} ом·м, що на два порядки менше, ніж питомий опір чистої металічної міді [220]. Збільшення тиску в комірці вище 145 ГПа призводить до поступового зниження температури переходу: так, при 173 ГПа $T_c = 189$ К, а при 195 ГПа $T_c = 185$ К. Прикладення зовнішнього магнітного поля також асоційоване із зниженням T_c , що підтверджує надпровідний характер падіння електричного опору (Рис. 76, *a*). Згідно з теорією Гінзбурга-Ландау [16] вихори магнітного поля, індукція якого перевищує B_{c1} , проникають в глибину надпровідника, існуючи у вигляді вихорів Абрикосова, за рахунок чого T_c знижується. Так, в полі 1 Тл $T_c = 183,2$ К, 3 Тл – 181,0 К, 5 Тл – 178,3 К, 7 Тл – 176,2 К. Набагато вищі магнітні поля необхідні, щоб повністю зруйнувати надпровідний стан в гідроген сульфіді.

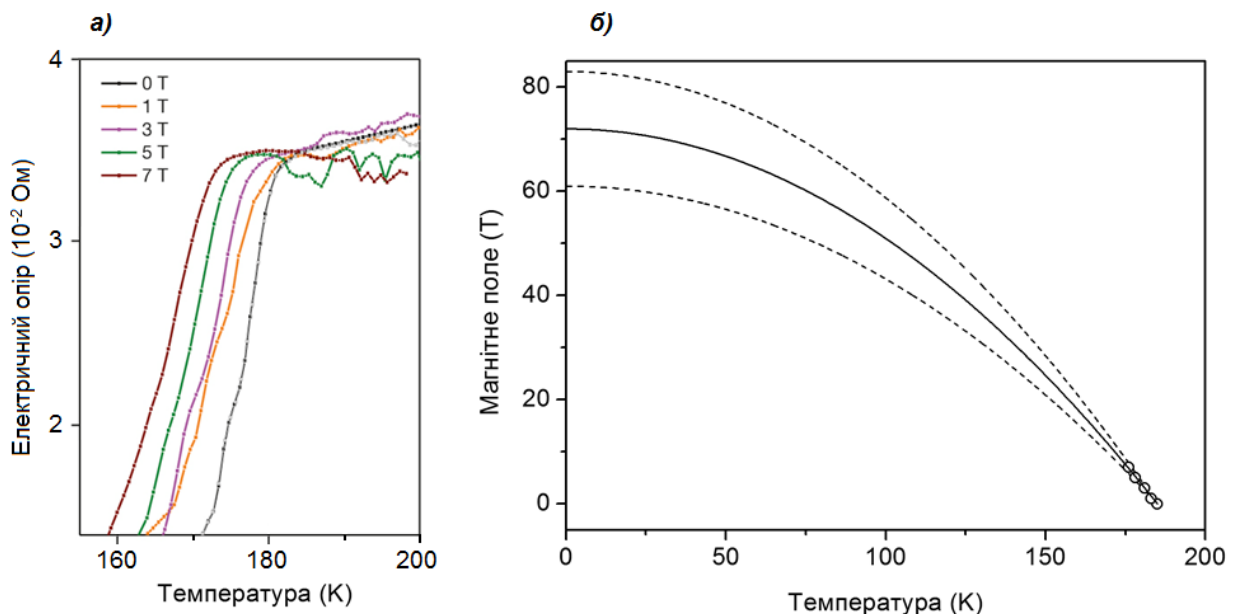


Рис. 76. Залежність T_c від прикладеного магнітного поля: *a*) температурні залежності електричного опору гідроген сульфїду при 195 ГПа в полях від 0 до 7 Тл; *б*) залежність прикладеного поля від T_c (експериментальні точки та симуляція за допомогою рівняння (27); штрихові лінії показують похибку симуляції).

Тому для оцінки другого критичного поля B_{c2} було побудовано залежність прикладеного поля B від критичної температури T_c (Рис. 76, б). Дана залежність може бути описана рівнянням

$$B = B_{c2} \cdot \left(1 - \frac{T_c}{185}\right). \quad (27)$$

Екстраполяція залежності $B(T_c)$ до $T_c = 0$ К дає величину $B_{c2} = 72(11)$ Т, що має такий самий порядок як і B_{c2} для купратних ВТНП [221].

Перелічені експериментальні факти підтверджують надпровідність в гідроген сульфіді, проте точний склад та кристалічна структура сполуки під високим тиском потребують обговорення. Так, надпровідність, показана для зразку, в якому тиск створювався при 100 К (Рис. 76, а), вірогідно відноситься до металічного H_2S (фаза $I4_1/acd$), оскільки $T_c \sim 80$ К була передбачена для нього на основі розрахунків [192]. Однак надпровідність поблизу 200 К (Рис. 76, б) не може бути пояснена для даної фази. Оскільки перехід низькотемпературного надпровідника у високотемпературний відбувається при відпалі при 300 К, тобто є кінетично контрольованим, H_2S зазнає хімічного перетворення під високим тиском, наприклад, розкладу. Утворення сірки у результаті дисоціації є ймовірним [193], проте елементарна сірка надпровідить при значно нижчих температурах [195]. Іншим продуктом можливого розкладу є водень, проте характеристичні високочастотні коливання від молекули H_2 в раманівських спектрах не спостерігаються. Окрім того, розрахунки показують, що розклад за схемою $H_2S \rightarrow H_2 + S$ під тиском є енергетично не вигідним [192]. Тому найбільш вірогідною схемою дисоціації сірководню є утворення вищих гідридів сульфуру: $n H_2S \rightarrow 2 H_nS + (n-2) S$. Серед таких на сьогодні експериментально доведено існування ван-дер-Ваальсової сполуки $(H_2S)_2H_2$ при порівняно невисокому тиску [196]. Але після нашого повідомлення про високотемпературну надпровідність з'явився ряд теоретичних робіт, які показали, що сірководень під тиском вище 100 ГПа здатен утворювати сполуку складу H_3S , що кристалізується в просторовій групі $Im\bar{3}m$ та має

$T_c \sim 200$ К при 150 ГПа, а при підвищенні тиску T_c знижується [222-226]. За альтернативним сценарієм металізація сірководню відбувається за схемою автопротолізу з утворенням $(SH)(H_3S^+)$ з перовскітоподібною структурою [227]. Однак нещодавні експериментальні дослідження кристалічної будови надпровідного гідроген сульфїду при 150 ГПа свідчать на користь першого варіанту [228].

4.2 Спостереження ефекту Мейснера в надпровідному гідроген сульфїді

Інтерпретація результатів дослідження електричного опору, особливо в мініатюрних комірках високого тиску, часто викликає ряд запитань [185], а тому підтвердження надпровідності в незалежному експерименті є бажаним. 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). Цей факт підтверджує існування ефекту Мейснера в надпровіднику нижче T_c . При нагріванні комірки зі зразком у зовнішньому магнітному полі 20 Ое величина магнетизації залишається сталою до 170 К, після чого починається зростання магнітного моменту вище нуля й перехід кривої $M(T)$ у парамагнітну область (Рис. 77). При $T_c = 203$ К ріст магнетизації припиняється, й подальше нагрівання комірки асоційоване із квазілінійною залежністю $M(T)$. Охолодження зразку в полі 20 Ое 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.

В аналогічних циклах нагрівання і охолодження (ZFC/FC) у зовнішніх магнітних полях 10 та 2 Ое зразок також показує надпровідний перехід (Рис. 78). Так, при 10 Ое величина $T_c = 203$ К може бути оцінена як точка перетину двох відрізків, що є продовженнями лінійних ділянок залежності $M(T)$ вище і нижче T_c . Поле 2 Ое, однак, є занадто малим для реєстрації надпровідного

переходу, хоча різниця ходу кривих ZFC і FC нижче T_c може бути помічена. Нелінійний хід кривої FC пов'язаний із присутністю мікрокількостей магнітних домішок у сплаві, з якого була виготовлена комірка високого тиску.

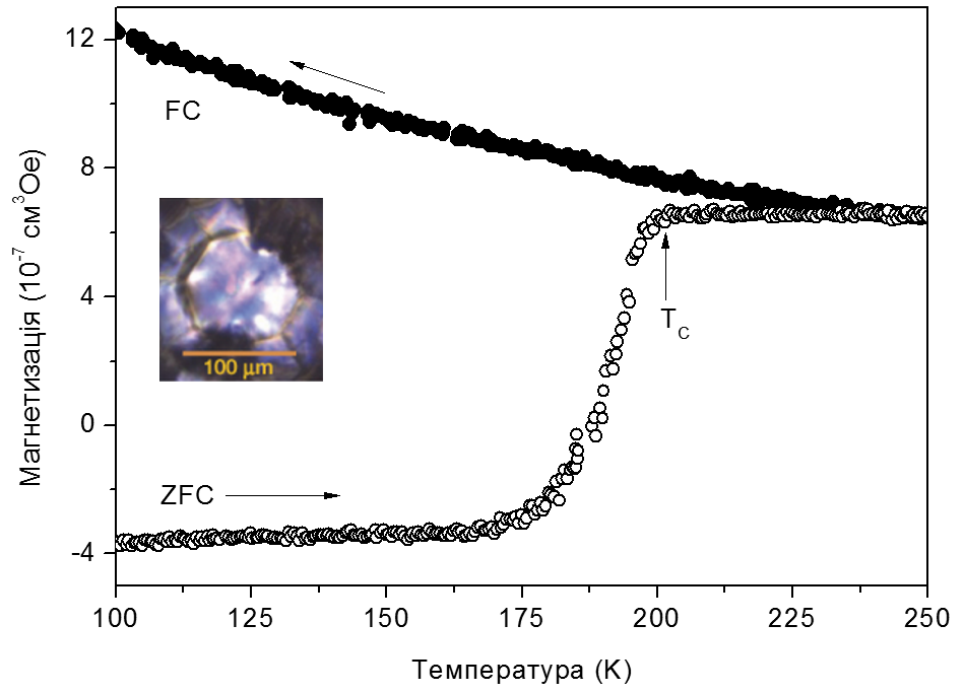


Рис. 77. Температурна залежність магнетизації гідроген сульфїду під тиском 155 ГПа, одержана в режимах ZFC (прозорі точки) та FC (зафарбовані точки) в магнітному полі 20 Ое, що показує надпровідний перехід з $T_c = 203$ К. На фотографії зображено зразок між двома алмазами у комірці тиску.

Перехід із діамагнітного у парамагнітний стан 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 в незалежному експерименті. Різниця в температурі переходу у надпровідний стан може бути пояснена різницею тисків у двох різних комірках. Також причиною $\Delta T_c = 8$ К може бути градієнт тиску, у результаті чого частина сірководню на краях зразку переходить у надпровідний стан при вищій температурі. З іншої сторони, занижене значення T_c в експерименті по вимірюванню опору є наслідком явища перколяції, тобто падіння опору починається лише при надпровідному

переході певної частини зразку. Таким чином, вимірювання магнітної сприйнятливості у випадку сірководню є більш чутливим методом для визначення T_c .

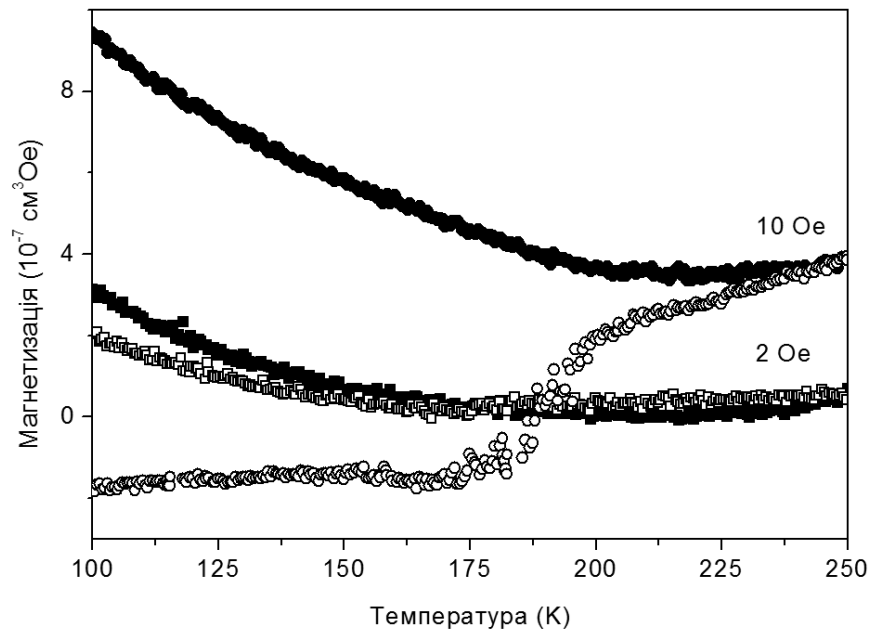


Рис. 78. Температурні залежності магнетизації гідроген сульфїду під тиском 155 ГПа в режимах ZFC (прозорі точки) та FC (зафарбовані точки) в магнітних полях 10 Ое (кружки) та 2 Ое (квадрати).

Залежності магнетизації від прикладеного зовнішнього магнітного поля при постійній температурі також демонструють ефект Мейснера в гідроген сульфїді (Рис. 79). 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 вище 350 Ое починає проникати в масив гідроген сульфїду, внаслідок чого залежність $M(B)$ змінює свій знак на позитивний. Подальше збільшення B призводить до значень $M > 0$ та майже лінійної польової залежності магнетизації внаслідок парамагнітного внеску (що часто спостерігається й для інших надпровідників [229]). Мінімум на кривій магнетизації (350 Ое) є результатом суперпозиції діамагнітного та парамагнітного сигналів. Перше критичне поле $B_{c1} = 300$ Ое може бути оцінено як точка, де $M(B)$ відхиляється від лінійної залежності.

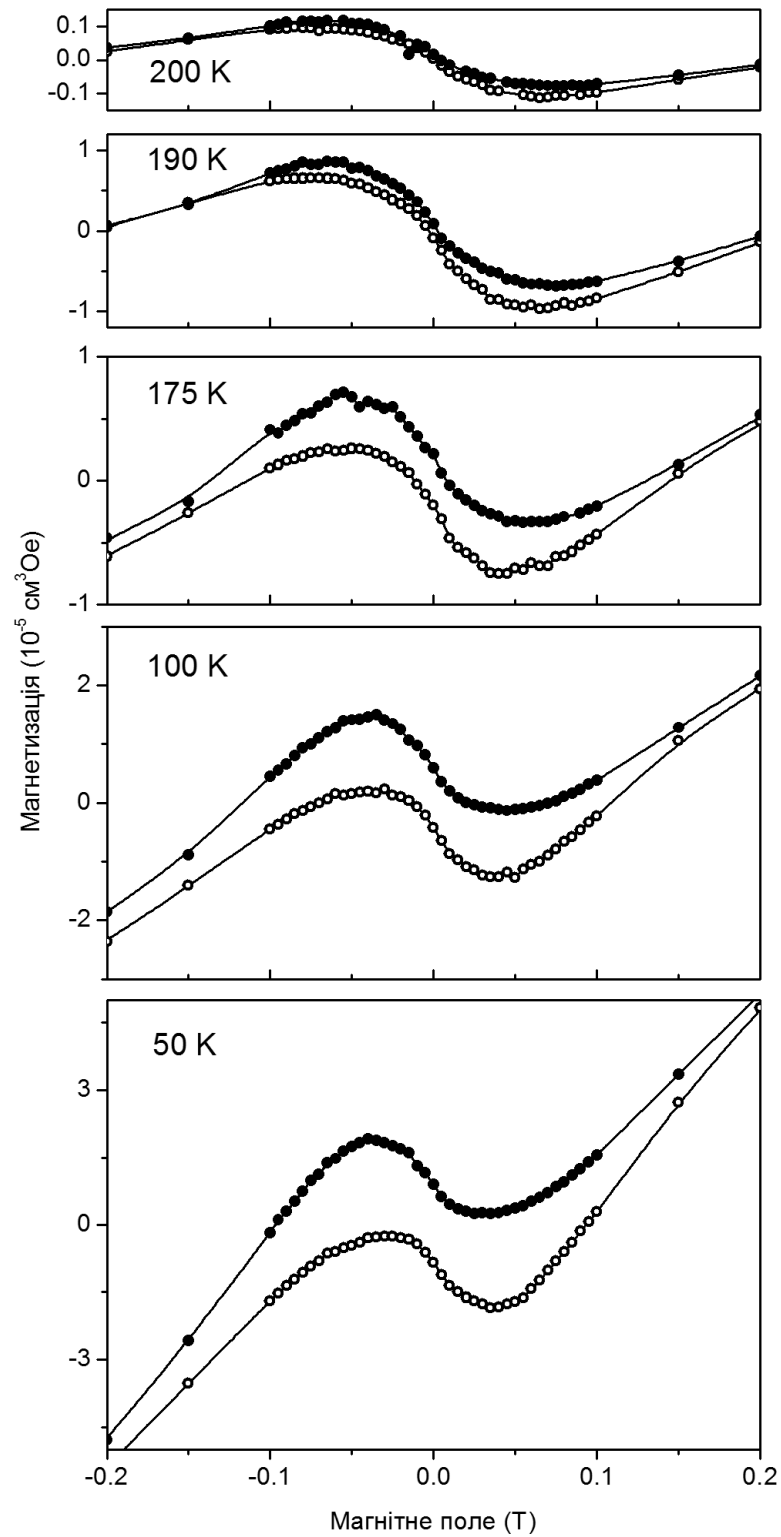


Рис. 79. Залежності магнетизації гідроген сульфїду при 155 ГПа від прикладеного магнітного поля за різних температур.

Збільшення поля вище B_{c1} призводить до більшого проникнення магнітного потоку в надпровідний гідроген сульфїд. При зменшенні поля вихорї Абрикосова залишаються захоплені масивом надпровідника, а

тому зворотній хід залежності $M(B)$ (чорні точки на Рис. 79) відрізняється від прямого ходу (білі точки). Таким чином, утворюється типовий надпровідний гістерезис у формі «метелика», який, однак, є викривленим у випадку гідроген сульфід у за рахунок значного парамагнітного внеску у великих полях. Така форма залежності $M(B)$ є прямим свідченням того, що сірководень є надпровідником другого типу.

При температурах вищих 200 K та $B > B_{c1}$ величина магнетизації та ширина надпровідного гістерезису стрімко зменшуються (Рис. 80, *a*). Так, при $T = 202,8$ K ознаки надпровідності ще зберігаються: у малих полях залежність $M(B)$ має негативний знак. Однак, при $T = 210$ K магнетизація поводить себе повністю лінійно, не показуючи особливостей по полю. Окрім того, прямий і зворотній ходи залежності $M(B)$ співпадають, вказуючи, що зразок знаходиться у нормальному (ненадпровідному) стані. Лінійна апроксимація залежності поля, в якому спостерігається зміна знаку $M(B)$, від температури дозволяє визначити $T_c = 203,5$ K (Рис. 80, *б*), що узгоджується із даними температурної залежності магнетизації.

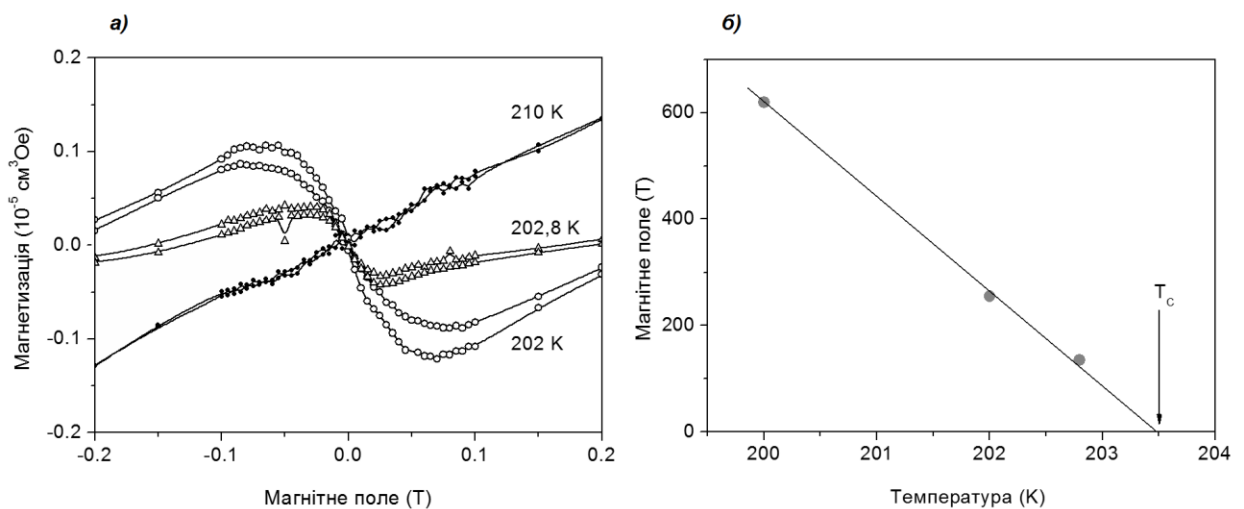


Рис. 80. Польові залежності магнетизації гідроген сульфід у під тиском 155 ГПа в околі T_c : *a*) криві надпровідного гістерезису за різних температур; *б*) залежність магнітного поля, при якому відбувається зміна знаку залежностей $M(B)$, від температури та її лінійна апроксимація.

Величина $B_{c2} = 72(11)$ Т дозволяє оцінити значення довжини когерентності $\xi = 2,15(15)$ нм для гідроген сульфїду за допомогою рївняння (6) в теорїї Гїнзбурга-Ландау. Ця величина є близькою до довжини когерентності інших типових надпровїдників: $\xi = 3,5$ нм для Nb_3Sn та $1,3$ нм для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. З урахуванням рївняння (8), для надпровїдника другого типу з параметром Гїнзбурга-Ландау $\kappa \gg 1$, глибина Лондонївського проникнення λ може бути розрахована їз співвїдношення:

$$\frac{B_{c1}}{B_{c2}} = \frac{\ln \kappa}{2\sqrt{2}\kappa}. \quad (28)$$

Враховуючи експериментальне значення першого критичного поля $B_{c1} = 300$ Ое, величина λ складає ≈ 125 нм.

Нещодавно спостереження ефекту Мейснера в гїдроген сульфїдї під високим тиском було пїдтверджено методом ядерного резонансного розсїювання: магнїтне поле в тонкїй олов'янїй пластинцї, помїщеної в середину H_2S , повнїстю екранується в температурному їнтервалї $4 - 140$ К під тиском 153 ГПа [230].

4.3 Ізотопний ефект

Гїдроген сульфїд під високим тиском є немагнїтним вище $T_c = 203$ К, має типовї польовї залежностї магнетизацїї за рїзних температур та показує зниження T_c у сильних магнїтних полях до 7 Т. Цї експериментальнї факти дозволяють припустити, що гїдроген сульфїд є класичним надпровїдником, тобто таким, надпровїдне спарювання у якому можна пояснити з точки зору класичної теорїї БКШ (що ї було зроблено за допомогою квантово-хїмїчних розрахункїв [192, 197, 222]). Вїдповїдно до останньої, важливу роль в утвореннї куперївських пар грає фонон-фононна взаємодїя, енергїя якої є залежною вїд маси атомїв у кристалїчнїй рещїтцї. Тому для встановлення механїзму надпровїдностї було отримано зразок дейтерїй сульфїду D_2S в аналогїчнїй комїрцї 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 відпау при кімнатній температурі комірку було охолоджено до $T = 100$ К в кріостаті СКВІД інтерферометра. Залежність магнетизації від температури, одержана в режимі нагрівання в полі 20 Ое (крива ZFC), показана на Рис. 81. Перехід із діамагнітної у парамагнітну область завершується при $T_c = 131$ К, вище якої залежність $M(T)$ поводить себе квазілінійно. За теорією БКШ [19], температура надпровідного переходу є пропорційною до $m^{-\alpha}$, де m – маса ізотопу, а α – емпірична стала рівна $0,5 \pm 0,2$. Порівняння величин $T_c = 203$ К (для H_2S) та 131 К (для D_2S) дає значення $\alpha = 0,63$.

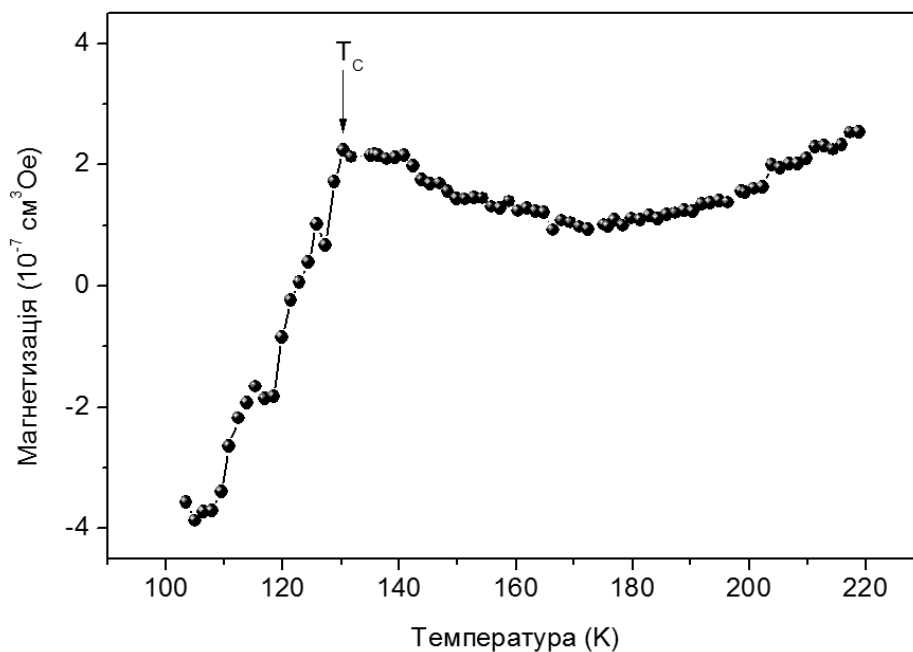


Рис. 81. Температурна залежність магнетизації дейтерій сульфїду в комірці високого тиску при 150 ГПа, записана в режимі нагрівання в магнітному полі 20 Ое, що показує надпровідний перехід з $T_c = 131$ К.

Таким чином, сірководень під тиском ~ 150 ГПа є класичним надпровідником другого типу з рекордно високою T_c , що перевищує на 40 К температуру надпровідності некласичної ВТНП купратної кераміки під

тиском [113] та у п'ять разів T_c для класичного надпровідника MgB_2 [11]. На користь такого висновку свідчать наступні експериментальні спостереження:

- 1) металічна температурна поведінка електричного опору та його різке падіння до нуля при температурі, що близька до розрахованої теоретично;
- 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 охолодженні зразку, що демонструє ефект Мейснера;
- 5) типова для надпровідників другого типу польова залежність магнетизації нижче T_c (гістерезис у формі «метелика»).

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 $\text{Li}_{0,6}(\text{NH}_2)_{0,2}(\text{NH}_3)_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 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 $\text{Cu}_{0,04}\text{Fe}_{0,97}\text{Se}$ 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 $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ 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 антиферромагнітну матрицю та додаткову надпровідну «фазу» в системі $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0\div 2$) зберігається при заміщенні селену на сульфур. На основі магнітних досліджень встановлено, що T_c в даній серії сполук знижується при

збільшенні вмісту сульфуру, а в повністю заміщеному зразку $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{S}_2$ 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Delft D. The discovery of superconductivity / D. van Delft, P. Kes // *Physics Today*. – 2010. – Vol. 63. – № 8. – P. 38–43.
2. Гинзбург В.Л. Сверхпроводимость: позавчера, вчера, сегодня, завтра / В.Л. Гинзбург // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т. 170. – № 6. – С. 619–630.
3. Kamerlingh Onnes H. Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures / H. Kamerlingh Onnes // *Communication from the Physical Laboratory of the University of Leiden*. – 1911. – Vol. 120B. – P. 1274–1276.
4. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний об изучении сверхпроводимости / В.Л. Гинзбург // *Успехи физических наук*. – 2005. – Т. 175. – № 2. – С. 187–190.
5. Snowden D.P. Losses in laminar composite Nb₃Sn at 60 Hz / D.P. Snowden, C.H. Meyer Jr., S.A. Sterling // *Journal of Applied Physics*. – 1974. – Vol. 45. – № 6. – P. 2693–2699.
6. Bortolozzo A.D. Influence of the Fluoride Atoms Doping on the FeSe Superconductor / A.D. Bortolozzo, A.D. Gueiros, L.M.S. Alves, C.A.M. dos Santos // *Materials Sciences and Applications*. – 2012. – Vol. 3. – № 9. – P. 624–627.
7. Meissner W. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit / W. Meissner, R. Ochsenfeld // *Naturwissenschaften*. – 1933. – Vol. 21. – № 44. – P. 787–788.
8. London F. The Electromagnetic Equations of the Supraconductor / F. London, H. London // *Proceedings of the Royal Society A*. – 1935. – Vol. 149. – № 866. – P. 71–88.
9. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics* / C. Kittel. – New York : John Wiley & Sons, 2004. – 704 P.

10. Hosono H. Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism / H. Hosono, K. Kuroki // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 2015. – Vol. 514. – P. 399–422.

11. Nagamatsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride / J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka [et al.] // *Nature*. – 2001. – Vol. 410. – P. 63–64.

12. Saleem A. Review the High Temperature Superconductor (HTSC) Cuprates-Properties and Applications / A. Saleem, S.T. Hussain // *Journal of Surfaces and Interfaces of Materials*. – Vol. 1. – № 2. – P. 97–119.

13. Akimitsu J. Quo Vadis “Superconductivity”? – Where is the room temperature superconductor? / J. Akimitsu // *International workshop on high-temperature superconductors, Okayama, 1–3 March 2016: book of abstracts*. – 2016. – P. F-4.

14. Bardeen J. Microscopic Theory of Superconductivity / J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer // *Physical Review*. – 1957. – Vol. 106. – № 5. – P. 162–164.

15. Lange M. Nanoengineered Magnetic-Field-Induced Superconductivity / M. Lange, M.J. van Bael, Y. Bruynseraede, V.V. Moshchalkov // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 90. – P. 19076.

16. Гинзбург В.Л. К теории сверхпроводимости / В.Л. Гинзбург, Л.Д. Ландау // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1950. – Т. 20. – № 12. – С. 1064–1082.

17. Горьков Л.П. Микроскопический вывод уравнений Гинзбурга-Ландау в теории сверхпроводимости / Л.П. Горьков // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1959. – Т. 36. – № 6. – С. 1918–1930.

18. Clogston A.M. Upper Limit for the Critical Field in Hard Superconductors / A.M. Clogston // *Physical Review Letters*. – 1962. – Vol. 9. – № 6. – P. 266–267.

19. Bardeen J. Theory of Superconductivity / J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer // *Physical Review*. – 1957. – Vol. 108. – № 5. – P. 1175–1204.
20. Maxwell E. Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury / E. Maxwell // *Physical Review*. – 1950. – Vol. 78. – P. 477.
21. Kotegawa H. Evidence for Strong-coupling s-wave Superconductivity in MgB_2 : B^{11} NMR Study / H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 87. – P. 127001.
22. Горьков Л.П. Высокотемпературные сверхпроводники с точки зрения эксперимента / Л.П. Горьков, Н.Б. Копнин // *Успехи физических наук*. – 1988. – Т. 156. – № 1. – С. 117–135.
23. Keller H. Jahn–Teller physics and high- T_c superconductivity / H. Keller, A. Bussmann-Holder, K.A. Müller // *Materials Today*. – 2001. – Vol. 11. – № 9. – P. 38–46.
24. Scalapino D.J. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors / D.J. Scalapino // *Reviews of Modern Physics*. – 2001. – Vol. 84. – P. 1383–1417.
25. Wiecki P. Competing Magnetic Fluctuations in Iron Pnictide Superconductors: Role of Ferromagnetic Spin Correlations Revealed by NMR / P. Wiecki, B. Roy, D.C. Johnston [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2015. – Vol. 115. – P. 137001.
26. Ahilan K. NMR investigation of spin correlations in BaCo_2As_2 / K. Ahilan, T. Imai, A.S. Sefat, F.L. Ning // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – P. 014520.
27. Glasbrenner J.K. Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides / J.K. Glasbrenner, I.I. Mazin, H.O. Jeschke [et al.] // *Nature Physics*. – 2015. – Vol. 11. – P. 953–958.
28. Fernandes R.M. Nematicity as a Probe of Superconducting Pairing in Iron-Based Superconductors / R.M. Fernandes, A.J. Millis // *Physical Review Letters*. – 2013. – Vol. 111. – P. 127001.

29. Fernandes R.M. What drives nematic order in iron-based superconductors? / R.M. Fernandes, A.V. Chubukov, J. Schmalian // *Nature Physics*. – 2014. – Vol. 10. – P. 97–104.
30. Sweedler A.R. Superconductivity and phase stability of Nb₃Ge / A.R. Sweedler, D.E. Cox, S. Moehlecke [et al.] // *Journal of Low Temperature Physics*. – 1976. – Vol. 24. – № 5. – P. 645–661.
31. Bednorz J.G. Possible highT_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system / J.G. Bednorz, K.A. Müller // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1986. – Vol. 64. – № 2. – P. 189–193.
32. Wu M.K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure / M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1987. – Vol. 58. – № 9. – P. 908–910.
33. Sekitani T. Upper critical field for optimally-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} / T. Sekitani, N. Miuraa, S. Ikeda [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2014. – Vol. 346. – P. 319–324.
34. Hazen R.M. Superconductivity in the high-T_c Bi–Ca–Sr–Cu–O system: Phase identification / R.M. Hazen, C.T. Prewitt, R.J. Angel [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1988. – Vol. 60. – № 12. – P. 1174–1177.
35. Ihara H. New Tl–Ba–Ca–Cu–O (1234 and 1245) superconductors with T_c>117 K / H. Ihara, M. Hirabayashi, N. Terada [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1989. – Vol. 25. – № 2. – P. 2587–2590.
36. Sheng Z.Z. Superconductivity in the rare-earth-free Tl–Ba–Cu–O system above liquid-nitrogen temperature / Z.Z. Sheng, A.M. Hermann // *Nature*. – 1988. – Vol. 332. – P. 55–58.
37. Putilin S.N. Superconductivity at 94 K in HgBa₂CuO_{4+δ} / S.N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio // *Nature*. – 1993. – Vol. 362. – P. 226–228.
38. Schilling A. Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system / A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, H.R. Ott // *Nature*. – 1993. – Vol. 363. – P. 56–58.

39. Shen K.M. Cuprate high-T_c superconductors / K.M. Shen, J.C.S. Davis // *Materials Today*. – 2008. – Vol. 11. – № 9. – P. 14–21.
40. Foltyn S.R. Materials science challenges for high-temperature superconducting wire / S.R. Foltyn, L. Civale, J.L. MacManus-Driscoll [et al.] // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – P. 631–642.
41. Norman M.R. The Challenge of Unconventional Superconductivity / M.R. Norman // *Science*. – 2011. – Vol. 332. – № 6026. – P. 196–200.
42. Shipra R. Reducing Toxic Thallium in Tl-2223 Cuprate / R. Shipra, A.S. Sefat // arXiv1506.02995. – 2015. (препринт рукопису).
43. Choi H.J. The origin of the anomalous superconducting properties of MgB₂ / H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun [et al.] // *Nature*. – 2002. – Vol. 418. – P. 758–760.
44. Yao W. A Solid Nitrogen Cooled MgB₂ “Demonstration” Coil for MRI Applications / W. Yao, J. Bascunan, W.-S. Kim [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2008. – Vol. 18. – № 2. – P. 912–915.
45. Haddon R.C. Conducting films of C₆₀ and C₇₀ by alkali-metal doping / R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky [et al.] // *Nature*. – 1991. – Vol. 350. – P. 320–322.
46. Hebard A.F. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀ / A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon [et al.] // *Nature*. – 1991. – Vol. 350. – P. 600–601.
47. Tanigaki K. Superconductivity at 33 K in Cs_xRb_yC₆₀ / K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito [et al.] // *Nature*. – 1991. – Vol. 352. – P. 222–223.
48. Kelty S.P. Superconductivity at 30 K in caesium-doped C₆₀ / S.P. Kelty, C.-C. Chen, C.M. Lieber // *Nature*. – 1991. – Vol. 352. – P. 223–225.
49. Tanigaki K. Superconductivity in sodium-and lithium-containing alkali-metal fullerenes / K. Tanigaki, I. Hirosawa, T.W. Ebbesen [et al.] // *Nature*. – 1992. – Vol. 356. – P. 419–421.

50. Fleming R.M. Relation of structure and superconducting transition temperatures in A_3C_{60} / R.M. Fleming, A.P. Ramirez, M.J. Rosseinsky [et al.] // Nature. – 1991. – Vol. 352. – P. 787–788.

51. Stephens P.W. Structure of single-phase superconducting K_3C_{60} / P.W. Stephens, L. Mihaly, P.L. Lee // Nature. – 1991. – Vol. 351. – P. 632–634.

52. Varma C.M. Superconductivity in the Fullerenes / C.M. Varma, J. Zaanen, K. Raghavachari // Science. – 1991. – Vol. 254. – № 5034. – P. 989–992.

53. Mazin I.I. Quantitative theory of superconductivity in doped C_{60} / I.I. Mazin, S.N. Rashkeev, V.P. Antropov [et al.] // Physical Review B. – 1992. – Vol. 45. – P. 5114–5117.

54. Chen C.-C. Synthesis of pure $^{13}C_{60}$ and determination of the isotope effect for fullerene superconductors / C.-C. Chen, C.M. Lieber // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114. – № 8. – P. 3141–3142.

55. Andrieux A. The metallic state of the organic conductor TMTSF-DMTCNQ at low temperature under pressure / A. Andrieux, C. Duroure, D. Jérôme, K. Bechgaard // Journal de Physique Lettres. – 1979. – Vol. 40. – № 15. – P. 381–385.

56. Bechgaard K. The properties of five highly conducting salts: $(TMTSF)_2X$, $X = PF_6^-$, AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- and NO_3^- , derived from tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF) / K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen [et al.] // Solid State Communications. – 1980. – Vol. 33. – № 11. – P. 1119–1125.

57. Maaroufi A. Physical properties of $(TMTSF)_2TaF_6$: Influence of the anion size / A. Maaroufi, C. Coulon, K. Bechgaard [et al.] // Solid State Communications. – 1983. – Vol. 48. – № 6. – P. 555–559.

58. Creuzet F. The High- T_c Superconducting State of β -(BEDT-TTF) $_2I_3$ at Atmospheric Pressure: Bulk Superconductivity and Metastability / F. Creuzet, D. Jerome, D. Schweitzer, H.J. Keller // Europhysics Letters. – 1986. – Vol. 1. – № 9. – P. 461–466.

59. Su X. Anisotropic magnetoresistance in the organic superconductor β -(BEDT-TTF)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ / X. Su, F. Zuo, J.A. Schlueter [et al.] // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59. – P. 4376–4381.

60. Mayaffre H. Evidence of Andreev bound states as a hallmark of the FFLO phase in κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ / H. Mayaffre, S. Krämer, M. Horvatić [et al.] // *Nature Physics*. – 2014. – Vol. 10. – P. 928–932.

61. Saito G. Organic Superconductors / G. Saito, Y. Yoshida // *The Chemical Record*. – 2011. – Vol. 11. – P. 124–145.

62. Kamihara Y. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP / Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 31. – P. 10012–10013.

63. Kamihara Y. Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x = 0.05–0.12) with T_c = 26 K / Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – № 11. – P. 3296–3297.

64. Ren Z.-A. Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides ReFeAsO_{1- δ} (Re = rare-earth metal) without fluorine doping / Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong [et al.] // *Europhysics Letters*. – 2008. – Vol. 83. – P. 17002.

65. Wu G. Superconductivity at 56 K in samarium-doped SrFeAsF / G. Wu, Y.L. Xie, H. Chen [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21. – P. 142203.

66. Pitcher M.J. Structure and superconductivity of LiFeAs / M.J. Pitcher, D.R. Parker, P. Adamson [et al.] // *Chemical Communications*. – 2008. – Vol. 45. – P. 5918–5920.

67. Tapp J.H. LiFeAs: An intrinsic FeAs-based superconductor with T_c = 18 K / J.H. Tapp, Z. Tang, B. Lv [et al.] // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 060505.

68. D.R. Parker. Structure, antiferromagnetism and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs / D.R. Parker, M.J. Pitcher, P.J. Baker [et al.] // *Chemical Communications*. – 2009. – Vol. 16. – P. 2189–2191.

69. Sasmal K. Superconducting Fe-Based Compounds $(A_{1-x}Sr_x)Fe_2As_2$ with $A = K$ and Cs with Transition Temperatures up to 37 K / *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – P. 107007.
70. Rotter M. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ / M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – P. 107006.
71. Iavarone M. MgB_2 : directional tunnelling and two-band superconductivity / M. Iavarone, G. Karapetrov, A. Koshelev [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. – 2003. – Vol. 16. – P. 156–161.
72. Gonnelli R.S. Direct evidence for two-band superconductivity in MgB_2 single crystals from directional point-contact spectroscopy in magnetic fields / R.S. Gonnelli, D. Daghero, G.A. Ummarino [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol. 89. – P. 247004.
73. Charikova T.B. Upper critical field in electron-doped cuprate superconductor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$: Two-gap model / T.B. Charikovaa, N.G. Shelushinina, G.I. Harus [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. – 2013. – Vol. 488. – P. 25–29.
74. Pauw L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape / L.J. van der Pauw // *Philips Research Reports*. – 1958. – Vol. 13. – P. 1–9.
75. Koon D.W. What do you measure when you measure resistivity? / D.W. Koon, C.J. Knickerbocker // *Review of Scientific Instruments*. – 1992. – Vol. 63. – P. 207–210.
76. Webster J.G. The measurement, instrumentation, and sensors / J.G. Webster. – New York : CRC Press LLC, 1999. – 905 P.
77. Drung D. Highly Sensitive and Easy-to-Use SQUID Sensors / D. Drung, C. Assmann, J. Beyer [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2007. – Vol. 17. – P. 699–704.
78. Machado A.J.S. Defect Structure versus Superconductivity in MeB_2 Compounds ($Me =$ Refractory Metals) and One-Dimensional Superconductors in

"Superconductors - Materials, Properties and Applications" / A.J.S. Machado, S.T. Renosto, C.A.M. dos Santos [et al.]. – Rijeka : InTech, 2012. – 452 P.

79. Phillips N.E. Superconducting-state energy gap parameters from specific heat measurements MgB_2 and $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ / N.E. Phillips, R.A. Fisher // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2005. – Vol. 81. – P. 631–635.

80. Zhao K. Superconductivity above 33 K in $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ / K. Zhao, Q.Q. Liu, X.C. Wang [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 22. – P. 222203.

81. Gütlich P. Spin state switching in iron coordination compounds / P. Gütlich, A.B. Gaspar, Y. Garcia // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 9. – P. 342–391.

82. Herber R.H. The Mössbauer Effect and Its Application in Chemistry / R.H. Herber. – Washington : American Chemical Society, 1967. – 158 P.

83. Gainov R.R. Application of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy as a tool for mining exploration of bornite (Cu_5FeS_4) copper ore / R.R. Gainov, F.G. Vagizov, V.A. Golovan [et al.] // *Hyperfine Interactions*. – 2014. – Vol. 226. – P. 51–55.

84. Klingelhöfer G. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from opportunity's Mössbauer spectrometer / G. Klingelhöfer, R.V. Morris, B. Bernhardt [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – № 5702. – P. 1740–1745.

85. Byrne J.M. Redox cycling of Fe(II) and Fe(III) in magnetite by Fe-metabolizing bacteria / J.M. Byrne, N. Klueglein, C. Pearce [et al.] // *Science*. – 2015. – Vol. 347. – № 6229. – P. 1473–1476.

86. Gao W.B. Evolution of the hyperfine parameters of Fe in superconducting LiFeAs as observed by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy / W.B. Gao, J. Lindén, X.C. Wang [et al.] // *Solid State Communications*. – 2010. – Vol. 150. – P. 1525–1528.

87. Khasanov A. Mössbauer studies of the superconducting cobalt/nickel-doped BaFe_2As_2 . Whither go the injected electron(s)? / A. Khasanov, S.C. Bhargava, J.G. Stevens [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 23. – P. 202201.

88. Pogrebna A. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in iron based pnictides: a time resolved magneto-optical study / A. Pogrebna, T. Mertelj, N. Vujičić [et al.] // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – P. 7754.
89. Mössbauer R.L. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹ / R.L. Mössbauer // *Zeitschrift für Physik A*. – 1958. – Vol. 151. – № 2. – P. 124–143.
90. Smirnov G.W. Synchrotron Mössbauer source / G.V. Smirnov, U. van Bürck, A.I. Chumakov [et al.] // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 55. – P. 5811.
91. Gütlich P. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry / P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein. – Berlin : Springer-Verlag, 1978. – 282 P.
92. Neese F. Prediction and interpretation of the ⁵⁷Fe isomer shift in Mössbauer spectra by density functional theory / F. Neese // *Inorganica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 337. – P. 181–192.
93. Greenwood N.N. Mössbauer Spectroscopy / N.N. Greenwood, T.C. Gibb. – London : Chapman and Hall Ltd, 1971. – 659 P.
94. Dubiel S.M. Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment / S.M. Dubiel // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 488. – P. 18–22.
95. Emery V.J. μ SR and high T_c superconductivity / V.J. Emery // *Hyperfine Interactions*. – 1991. – Vol. 63. – P. 13–21.
96. Luke G.M. Antiferromagnetism and superconductivity in YBa₂Cu₃O_x studied by μ SR / G.M. Luke, R.F. Kiefl, J.H. Brewer [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. – 188. – Vol. 153. – P. 759–760.
97. Lennings L.D. Effects of Pressure on the Superconducting Transition Temperatures of Sn, In, Ta, Tl, and Hg / L.D. Jennings, C.A. Swenson // *Physical Review*. – 1958. – Vol. 112. – P. 31–43.
98. Hatton J. Effect of Pressure on Superconducting Transitions and on Electrical Resistance at Low Temperatures / J. Hatton // *Physical Review*. – 1956. – Vol. 103. – P. 1167–1172.

99. Chu C.W. Superconductivity of Rhenium and Some Rhenium-Osmium Alloys at High Pressure / C.W. Chu, T.F. Smith, W.E. Gardner // *Physical Review Letters*. – 1968. – Vol. 20. – P. 198–201.
100. Lorenz B. High Pressure Effects on Superconductivity / B. Lorenz, C.W. Chu // *Frontiers in Superconducting Materials*. – 2005. – P. 459–497.
101. Shimizu K. Superconductivity in compressed lithium at 20 K / K. Shimizu, H. Ishikawa, D. Takao [et al.] // *Nature*. – 2002. – Vol. 419. – P. 597–599.
102. Chu C.W. Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system / C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1987. – Vol. 58. – P. 405–407.
103. Chu C.W. Superconductivity up to 114 K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements / C.W. Chu, J. Bechtold, L. Gao [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1988. – Vol. 60. – P. 941–943.
104. Lin J.G. Pressure effect on the superconducting transition temperature of $Tl_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+4-\delta}$ / J.G. Lin, K. Matsuishi, Y.Q. Wang [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. – 1991. – Vol. 175. – P. 627–633.
105. Mōri N. Appearance of a Maximum of T_c and a Large Negative dT_c/dP in the Superconducting Tl-Ba-Ca-Cu-O Compounds under Pressure / N. Mōri, H. Takahashi, Y. Shimakawa [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1990. – Vol. 59. – P. 3839–3842.
106. Sieburger R. Marked anomalies in the pressure dependence of the superconducting transition temperature in $Tl_2Ba_2CuO_{6+y}$ as a function of oxygen content / R. Sieburger, J.S. Schilling // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 1991. – Vol. 173. – P. 403–408.
107. Merkert J.T. Pressure dependence of T_c in $L_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ (L = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th): Antisymmetric behavior of electron- versus hole-doped copper-oxide superconductors / J.T. Markert, J. Beille, J.J. Neumeier [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1990. – Vol. 64. – P. 80–83.

108. Berkley D.D. Pressure dependence of the superconducting transition temperature in single crystals of $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$ / D.D. Berkley, E.F. Skelton, N.E. Moulton [et al.] // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 47. – P. 5524–5527.

109. Gao L. Study of superconductivity in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system / L. Gao, Z.J. Huang, R.L. Meng [et al.] // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 1993. – Vol. 213. – P. 261–265.

110. Chu C.W. Superconductivity above 150 K in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ at high pressures / C.W. Chu, L. Gao, F. Chen [et al.] // *Nature*. – 1993. – Vol. 365. – P. 323–325.

111. Nuñez-Regueiro M. Pressure-Induced Enhancement of T_c above 150 K in Hg-1223 / M. Nuñez-Regueiro, J.-L. Tholence, E.V. Antipov [et al.] // *Science*. – 1993. – Vol. 262. – № 5130. – P. 97–99.

112. Takahashi H. Large enhancement of T_c in the 134 K superconductor $HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$ under high pressure / H. Takahashi, A. Tokiwa-Yamamoto, N. Mōri [et al.] // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 1993. – Vol. 218. – P. 1–4.

113. Gao L. Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ ($m = 1, 2, \text{ and } 3$) under quasihydrostatic pressures / L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen [et al.] // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – P. 4260–4263.

114. Hirsch J.E. Hole superconductivity in MgB_2 : a high T_c cuprate without Cu / J.E. Hirsch // *Physics Letters A*. – 2001. – Vol. 282. – P. 392–398.

115. Lorenz B. High-pressure study on MgB_2 / B. Lorenz, R.L. Meng, C.W. Chu // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 64. – P. 012507.

116. Liu W. Thermoelectric power in normal state of superconductor MgB_2 / W. Liu, J. Huang, Y. Wang [et al.] // *Solid State Communications*. – 2001. – Vol. 118. – P. 575–577.

117. Schilling J.S. What High Pressure Studies Have Taught us About High-Temperature Superconductivity in “Frontiers of High Pressure Research” / J.S. Schilling. – Dordrecht : Kluwer Academic Publ., 2001. – P. 345–360.

118. Lorenz B. Superconductivity in Pure and Electron-Doped MgB_2 in “New Trends in Superconductivity” / B. Lorenz, Y.Y. Xue, R. L. Meng [et al.]. – Dordrecht : Kluwer Academic Publ., 2001. – P. 213–224.
119. Tissen V.G. Effect of pressure on the superconducting T_c of MgB_2 / V.G Tissen, M.V Nefedova, N.N Kolesnikov, M.P Kulakov // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 2001. – Vol. 363. – P. 194–197.
120. Yildirim Y. Fulleride superconductors and orientational order: T_c vs lattice constant in $\text{Na}_2\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{C}_{60}$ / Y. Yildirim, J.E. Fischer, R. Dinnebier [et al.] // *Solid State Communications*. – 1995. – Vol. 93. – P. 269–274.
121. Mōri N. Progress in Cubic-Anvil High Pressure Techniques for Low Temperature Solid State Physics Research / N. Mōri // *The Review of High Pressure Science and Technology*. – 2004. – Vol. 14. – P. 335–345.
122. Feng Q.J. Ferromagnetic FeSe: Structural, electrical, and magnetic properties / Q.J. Feng, D.Z. Shen, J.Y. Zhang [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88. – P. 012505.
123. Terzieff P. The paramagnetic properties of iron selenides with NiAs-type structure / P. Terzieff, K.L. Komarek // *Monatshefte für Chemie*. – 1978. – Vol. 109. – P. 651–659.
124. Schuster W. Transition metal–chalcogen systems, VII: the iron–selenium phase diagram / W. Schuster, H. Mimer, K.L. Komarek // *Monatshefte für Chemie*. – 1979. – Vol. 110. – P. 1153–1170.
125. Hsu F.-C. Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$ / F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2008. – Vol. 105. – P. 14262–14264.
126. McQueen T.M. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ / T.M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 014522.
127. McQueen T.M. Tetragonal-to-Orthorhombic Structural Phase Transition at 90 K in the Superconductor $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ / T.M. McQueen, A.J. Williams, P.W. Stephens [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 103. – P. 057002.

128. Margadonna S. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor / S. Margadonna, Y. Takabayashi, M.T. McDonald [et al.] // Chemical Communications. – 2008. – P. 5607–5609.

129. Millican J.N. Pressure-induced effects on the structure of the FeSe superconductor / J.N. Millican, D. Phelan, E.L. Thomas [et al.] // Solid State Communications. – 2009. – Vol. 149. – P. 707–710.

130. Chowdhury D. Nematic order in the vicinity of a vortex in superconducting FeSe / D. Chowdhury, E. Berg, S. Sachdev // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. – P. 205113.

131. Moon E.-G. Competition between superconductivity and nematic order: Anisotropy of superconducting coherence length / E.-G. Moon, S. Sachdev // Physical Review B. – 2012. – Vol. 85. – P. 184511.

132. Chubukov A.V. Origin of nematic order in FeSe / A.V. Chubukov, R.M. Fernandes, J. Schmalian // Physical Review B. – 2015. – Vol. 91. – P. 201105.

133. Baek S-H. Orbital-driven nematicity in FeSe / S-H. Baek, D.V. Efremov, J.M. Ok [et al.] // Nature Materials. – 2015. – Vol. 14. – P. 210–214.

134. Vaknin D. Magnetic nematicity: A debated origin / D. Vaknin // Nature Materials. – 2016. – Vol. 15. – P. 131–132.

135. Medvedev S.A. Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe_{1.01}Se with superconductivity at 36.7 K under pressure / S. Medvedev, T.M. McQueen, I.A. Troyan [et al.] // Nature Materials. – 2009. – Vol. 8. – P. 630–633.

136. Margadonna S. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c=37$ K) / S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi [et al.] // Physical Review B. – 2009. – Vol. 80. – P. 064506.

137. Ksenofontov V. Density of phonon states in superconducting FeSe as a function of temperature and pressure / V. Ksenofontov, G. Wortmann, A.I. Chumakov [et al.] // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81. – P. 184510.

138. Phelan D. Neutron scattering measurements of the phonon density of states of FeSe_{1-x} superconductors / D. Phelan, J.N. Millican, E.L. Thomas [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 014519.

139. Imai T. Why Does Undoped FeSe Become a High- T_c Superconductor under Pressure? / T. Imai, K. Ahilan, F.L. Ning [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102. – P. 177005.

140. Leiciejewicz J. A Neutron Diffraction Study of Magnetic Ordering in Iron Telluride / J. Leiciejewicz // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1963. – Vol. 17. – P. 2593–2599.

141. Fang M.H. Superconductivity close to magnetic instability in $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$ / M.H. Fang, H.M. Pham, B. Qian [et al.] // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 224503.

142. Yeh K-W. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide / K-W. Yeh, T-W. Huang, Y-l. Huang [et al.] // *Europhysics Letters*. – 2008. – Vol. 84. – P. 37002.

143. Tsurkan V. Physical properties of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ single crystals grown under different conditions / V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther [et al.] // *The European Physical Journal B*. – 2011. – Vol. 79. – P. 289–299.

144. Gómez R.W. Effects of Substituting Se with Te in the FeSe Compound: Structural, Magnetization and Mössbauer Studies / R.W. Gómez, V. Marquina, J.L. Pérez-Mazariego [et al.] // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2010. – Vol. 23. – P. 551–557.

145. Sales B.C. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ / B.C. Sales, A.S. Sefat, M.A. McGuire [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 094521.

146. Chen G.F. Electronic properties of single-crystalline $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ and $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$ / G.F. Chen, Z.G. Chen, J. Dong [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 140509.

147. Taen T. Superconductivity at $T_c \sim 14$ K in single-crystalline $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$ / T. Taen, Y. Tsuchiya, Y. Nakajima, T. Tamegai // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 092502.
148. Williams A.J. The metal–insulator transition in $\text{Fe}_{1.01-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ / A.J. Williams, T.M. McQueen, V. Ksenofontov [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21. – P. 305701.
149. Chadov S. Electronic structure, localization, and spin-state transition in Cu-substituted FeSe: $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ / S. Chadov, D. Schärff, G.H. Fecher [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 104523.
150. Schoop L.M. Pressure-restored superconductivity in Cu-substituted FeSe / L.M. Schoop, S.A. Medvedev, V. Ksenofontov [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 174505.
151. Young B-L. Magnetic fluctuations in $\text{FeSe}_{1-\delta}$ and Cu-doped $\text{FeSe}_{1-\delta}$: ^{77}Se NMR experiments / B-L. Young, J. Wu, T-W. Huang [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 144513.
152. Huang T-W. Doping-driven structural phase transition and loss of superconductivity in $\text{M}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_\delta$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$) / T-W. Huang, T-K. Chen, K-W. Yeh [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 104502.
153. Shipra R. Effects of Ni and Co doping on the physical properties of tetragonal $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ superconductor / R. Shipra, H. Takeya, K. Hirata, A. Sundaresan // *Physica C: Superconductivity*. – 2010. – Vol. 470. – P. 528–532.
154. Guo J. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 < x < 1.0$) / J. Guo, S. Jin, G. Wang [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82. – P. 180520.
155. Krzton-Maziopa A. Synthesis and crystal growth of $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$: a new iron-based superconductor with $T_c = 27$ K / A. Krzton-Maziopa, Z. Shermadini, E. Pomjakushina [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 23. – P. 052203.
156. Wang A.F. Superconductivity at 32 K in single-crystalline $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ / A.F. Wang, J.J. Ying, Y.J. Yan [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – P. 060512.

157. Tsurkan V. Anisotropic magnetism, superconductivity, and the phase diagram of $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ / V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 144520.

158. Texier Y. NMR Study in the Iron-Selenide $\text{Rb}_{0.74}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$: Determination of the Superconducting Phase as Iron Vacancy-Free $\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ / Y. Texier, J. Deisenhofer, V. Tsurkan [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2012. – Vol. 108. – P. 237002.

159. Li W. Phase separation and magnetic order in K-doped iron selenide superconductor / W. Li, H. Ding, P. Deng [et al.] // *Nature Physics*. – 2012. – Vol. 8. – P. 126–130.

160. Ricci A. Nanoscale phase separation in the iron chalcogenide superconductor $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ as seen via scanning nanofocused x-ray diffraction / A. Ricci, N. Poccia, G. Campi [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 060511.

161. Yuan R.H. Nanoscale phase separation of antiferromagnetic order and superconductivity in $\text{K}_{0.75}\text{Fe}_{1.75}\text{Se}_2$ / R.H. Yuan, T. Dong, Y.J. Song [et al.] // *Scientific Reports*. – 2012. – Vol. 2. – P. 221.

162. Ksenofontov V. Phase separation in superconducting and antiferromagnetic $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ probed by Mössbauer spectroscopy / V. Ksenofontov, G. Wortmann, S.A. Medvedev [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 180508.

163. Ksenofontov V. Superconductivity and magnetism in $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ under pressure / V. Ksenofontov, S.A. Medvedev, L.M. Schoop [et al.] // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 214519.

164. Häggström L. Magnetic properties of $\text{TlFe}_{2-x}\text{Se}_2$ / L. Häggström, H.R. Verma, S. Bjarman [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1986. – Vol. 63. – P. 401–408.

165. Somoano R.B. Alkali metal intercalates of molybdenum disulfide / R.B. Somoano, V. Hadek, A. Rembaum // *The Journal of Chemical Physics*. – 1973. – Vol. 58. – P. 697–701.

166. Burrard-Lucas M. Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer / M. Burrard-Lucas, D.G. Free, S.J. Sedlmaier [et al.] // *Nature Materials*. – 2013. – Vol. 12. – P. 15–19.

167. Sedlmaier S.J. Ammonia-Rich High-Temperature Superconducting Intercalates of Iron Selenide Revealed through Time-Resolved in Situ X-ray and Neutron Diffraction / S.J. Sedlmaier, S.J. Cassidy, R.G. Morris [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136. – P. 630–633.

168. Guterding D. Unified picture of the doping dependence of superconducting transition temperatures in alkali metal/ammonia intercalated FeSe / D. Guterding, H.O. Jeschke, P.J. Hirschfeld, R. Valenti // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 91. – P. 041112.

169. Noji T. Synthesis and post-annealing effects of alkaline-metal-ethylenediamineintercalated superconductors $A_x(C_2H_8N_2)_yFe_{2-z}Se_2$ ($A = Li, Na$) with $T_c = 45$ K / T. Noji, T. Hatakeda, S. Hosono [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. – 2014. – Vol. 504. – P. 8–11.

170. Krzton-Maziopa A. Synthesis of a new alkali metal–organic solvent intercalated iron selenide superconductor with $T_c \sim 45$ K / A. Krzton-Maziopa, E.V. Pomjakushina, V.Yu. Pomjakushin [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24. – P. 382202.

171. Vivanco H.K. The intercalation chemistry of layered iron chalcogenide superconductors / H.K. Vivanco, E.E. Rodriguez // *The intercalation chemistry of layered iron chalcogenide superconductors*. – 2016. (article in press. doi: 10.1016/j.jssc.2016.04.008).

172. Qing-Yan W. Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO₃ / W. Qing-Yan, L. Zhi, Z. Wen-Hao [et al.] // *Chinese Physics Letters*. *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 29. – P. 100190.

173. Ge J-F. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃ / J-F. Ge, Z-L. Liu, C. Liu [et al.] // *Nature Materials*. – 2015. – Vol. 14. – P. 285–289.

174. Tan S.Y. Observation of Dirac cone band dispersions in FeSe thin films by photoemission spectroscopy / S.Y. Tan, Y. Fang, D.H. Xie [et al.] // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93. – P. 104513.

175. He J. Electronic evidence of an insulator–superconductor crossover in single-layer FeSe/SrTiO₃ films / J. He, X. Liu, W. Zhang [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2014. – Vol. 111. – P. 18501–18506.

176. Zhang W.H. Effects of Surface Electron Doping and Substrate on the Superconductivity of Epitaxial FeSe Films / W.H. Zhang, X. Liu, C.H.P. Wen [et al.] // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16. – P. 1969–1973.

177. Mao H-K. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen / H-K. Mao, R.J. Hemley // *Reviews of Modern Physics*. – 1994. – Vol. 66. – P. 671–692.

178. Ashcroft N.W. Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor? / N.W. Ashcroft // *Physical Review Letters*. – 1968. – Vol. 21. – № 26. – P. 1748–1749.

179. Babaev E. A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen / E. Babaev, A. Sudbø, N.W. Ashcroft // *Nature*. – 2004. – Vol. 431. – P. 666–668.

180. Loubeyre P. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen / P. Loubeyre, F. Occelli, R. LeToullec // *Nature*. – 2002. – Vol. 416. – P. 613–616.

181. Akahama Y. Raman scattering and x-ray diffraction experiments for phase III of solid hydrogen / Y. Akahama, H. Kawamura, N. Hirao [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – Vol. 215. – P. 012056.

182. Eremets M.I. Conductive dense hydrogen / M.I. Eremets, I.A. Troyan // *Nature Materials*. – 2011. – Vol. 10. – P. 927–931.

183. McMahon J.M. The properties of hydrogen and helium under extreme conditions / J.M. McMahon, M.A. Morales, C. Pierleoni, D.M. Ceperley // *Reviews of Modern Physics*. – 2012. – Vol. 84. – P. 1607–1653.

184. Ashcroft N.W. Hydrogen Dominant Metallic Alloys: High Temperature Superconductors? / N.W. Ashcroft // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 92. – P. 187002.
185. Eremets M.I. Superconductivity in Hydrogen Dominant Materials: Silane / M.I. Eremets, I.A. Trojan, S.A. Medvedev [et al.] // *Science*. – 2008. – Vol. 319. – № 5869. – P. 1506–1509.
186. Drozdov A.P. Superconductivity above 100 K in PH₃ at high pressures / A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan // *arXiv1508.06224*. – 2015. (препринт рукопису).
187. Liu H. Crystal Structure and Superconductivity of PH₃ at High Pressures / H. Liu, Y. Li, G. Gao [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – № 6. – P. 3458–3461.
188. Muramatsu T. Metallization and Superconductivity in the Hydrogen-Rich Ionic Salt BaReH₉ / T. Muramatsu, W.K. Wanene, M. Somayazulu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119. – № 32. – P. 18007–18013.
189. Goncharenko I. Pressure-Induced Hydrogen-Dominant Metallic State in Aluminum Hydride / I. Goncharenko, M.I. Eremets, M. Hanfland [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100. – P. 045504.
190. Eremets M.I. Exploring superconductivity in low-Z materials at megabar pressures / M.I. Eremets, V.V. Struzhkin, H-K. Mao, R.J. Hemley // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 329. – P. 1312–1316.
191. Pickard C.J. Decomposition and Terapascal Phases of Water Ice / C.J. Pickard, M. Martinez-Canales, R.J. Needs // *Physical Review Letters*. – 2013. – Vol. 110. – P. 245701.
192. Li Y. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide / Y. Li, J. Hao, H. Liu [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 140. – P. 174712.

193. Fujihisa H. Molecular dissociation and two low-temperature high-pressure phases of H₂S / H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita [et al.] // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – P. 214102.
194. Sakashita M. Pressure-Induced Molecular Dissociation and Metallization in Hydrogen-Bonded H₂S Solid / M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 79. – P. 1082–1085.
195. Kometani S. Observation of Pressure-Induced Superconductivity of Sulfur / S. Kometani, M.I. Eremets, K. Shimizu [et al.] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1997. – Vol. 66. – P. 2564–2565.
196. Strobel T.A. Novel Cooperative Interactions and Structural Ordering in H₂S-H₂ / T.A. Strobel, P. Ganesh, M. Somayazulu [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol. 107. – P. 255503.
197. Flores-Livas J.A. High temperature superconductivity in sulfur and selenium hydrides at high pressure / J.A. Flores-Livas, A. Sanna, E.K.U. Gross // *The European Physical Journal B*. – 2016. – Vol. 89. – P. 63.
198. Szcze śniak R. Superconducting state in bromium halide at high pressure / R. Szcze śniaka, T.P. Zemłab, D. Szcze śniak // *Physica B: Condensed Matter*. – 2016. – Vol. 495. – P. 106–116.
199. Shanavas K.V. Electronic structure and electron-phonon coupling in TiH₂ / K.V. Shanavas, L. Lindsay, D.S. Parker // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 28102.
200. Fu Y. High-Pressure Phase Stability and Superconductivity of Pnictogen Hydrides and Chemical Trends for Compressed Hydrides / Y. Fu, X. Du, L. Zhang [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28. – P. 1746–1755.
201. Szcze śniak R. Superconductivity well above room temperature in compressed MgH₆ / R. Szcze śniak, A.P. Durajski // *Frontiers of Physics*. – 2016. – Vol. 11. – P. 117406.
202. Vreshch V. DiffractWD: an open-source program for powder pattern comparison and visualization / V. Vreshch // *Journal of Applied Crystallography*. – 2011. – Vol. 44. – P. 219–220.

203. Doebelin N. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN / N. Doebelina, R. Kleeberg // *Journal of Applied Crystallography*. – 2015. – Vol. 48. – P. 1573–1580.

204. Lagarec K. Extended Voigt-based analytic lineshape method for determining N-dimensional correlated hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy / K. Lagarec, D.G. Rancourt // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 1997. – Vol. 129. – P. 266–280.

205. Potapkin V. The ^{57}Fe Synchrotron Mössbauer Source at the ESRF / V. Potapkin, A.I. Chumakov, G.V. Smirnov [et al.] // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2012. – Vol. 19. – P. 559–569.

206. Eremets M.I. Megabar high-pressure cells for Raman measurements / M.I. Eremets // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2003. – Vol. 34. – P. 515–518.

207. Shylin S.I. Intercalation effect on hyperfine parameters of Fe in FeSe superconductor with $T_c = 42\text{ K}$ / S.I. Shylin, V. Ksenofontov, S.J. Sedlmaier [et al.] // *Europhysics Letters*. – 2015. – Vol. 109, № 6 – P. 67004.

208. Wang P. Coexistence of antiferromagnetic ordering and superconductivity in the $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.961}\text{Rh}_{0.039})_2\text{As}_2$ compound studied by Mössbauer spectroscopy / P. Wang, Z.M. Stadnik, J. Żukrowski [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 024509.

209. Gibb T.C. Estimation of ligand-field parameters from Mössbauer spectra / T.C. Gibb // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1968. – Vol. 7. – P. 1439–1444.

210. Padma kumar P. Lithium Ion Motion in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ / P. Padma kumar, S. Yashonath // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105. – № 29. – P. 6785–6791.

211. Gibb T.C. Anisotropic relaxation of the electric field gradient tensor in the ^{57}Fe Mossbauer spectra of a thiourea-ferrocene clathrate / T.C. Gibb // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1976. – Vol. 9. – № 13. – P. 2627–2642.

212. Ma X-M. Mössbauer study of magnetic fluctuation in the iron-arsenic layer of $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ / X-M. Ma, J-M. Wan, J-P. Liu [et al.] // *Europhysics Letters*. – 2014. – Vol. 105. – P. 37002.

213. Shylin S.I. Pressure effect on superconductivity in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ / S.I. Shylin, V. Ksenofontov, P.G. Naumov [et al.] // *Physica Status Solidi B*. – 2016. (article in press. doi: 10.1002/pssb.201600161).

214. Gresty N.C. Structural Phase Transitions and Superconductivity in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{0.57}\text{Te}_{0.43}$ at Ambient and Elevated Pressures / N.C. Gresty, Y. Takabayashi, A.Y. Ganin [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – № 46. – P. 16944–16952.

215. 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 [et al.] // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2015. – Vol. 28, № 4 – P. 1315–1319.

216. 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.

217. Sales B.C. Unusual phase transitions and magnetoelastic coupling in $\text{TlFe}_{1.6}\text{Se}_2$ single crystals / B.C. Sales, M.A. McGuire, A.F. May [et al.] // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83. – P. 224510.

218. Shimizu H. Pressure-temperature phase diagram of solid hydrogen sulfide determined by Raman spectroscopy / H. Shimizu, H. Yamaguchi, S. Sasaki [et al.] // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 51. – P. 9391–9394.

219. Drozdov A.P. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system / A.P. Drozdov, M.I. Erements, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin // *Nature*. – 2015. – Vol. 525. – P. 73–76.

220. Matula R.A. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver / R.A. Matula // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1979. – Vol. 8. – № 4. – P. 1147–1298.

221. Grissonnanche G. Direct measurement of the upper critical field in cuprate superconductors / G. Grissonnanche, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté [et al.] // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – P. 3280.
222. Quan Y. Van Hove singularities and spectral smearing in high-temperature superconducting H₃S / Y. Quan, W.E. Pickett // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93. – P. 104526.
223. Komelj M. Electron-phonon coupling and exchange-correlation effects in superconducting H₃S under high pressure / M. Komelj, H. Krakauer // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 92. – P. 205125.
224. Bianconi A. Superconductivity above the lowest Earth temperature in pressurized sulfur hydride / A. Bianconi, T. Jarlborg // *Europhysics Letters*. – 2015. – Vol. 112. – № 3. – P. 37001.
225. Jarlborg T. Breakdown of the Migdal approximation at Lifshitz transitions with giant zero-point motion in the H₃S superconductor / T. Jarlborg, A. Bianconi // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 24816.
226. Gor'kov L.P. Pressure and high-T_c superconductivity in sulfur hydrides / L.P. Gor'kov, V.Z. Kresin // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 25608.
227. Gordon E.E. Structure and Composition of the 200 K-Superconducting Phase of H₂S at Ultrahigh Pressure: The Perovskite (SH⁻)(H₃S⁺) / E.E. Gordon, K. Xu, H. Xiang [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – Vol. 128. – № 11. – P. 3746–3748.
228. Einaga M. Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride / M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa [et al.] // *Nature Physics*. – 2016. – Vol. 12. – P. 835–838.
229. Senoussi S. Magnetic hysteresis of superconducting GdBa₂Cu₃O₇ down to 1.8 K / S. Senoussi, P. Sastry, J.V. Yakhmi, I. Campbell // *Journal de Physique*. – 1988. – Vol. 49. – P. 2163–2164.
230. Troyan I. Observation of superconductivity in hydrogen sulfide from nuclear resonant scattering / I. Troyan, A. Gavriluk, R. Ruffer [et al.] // *Science*. – 2016. – Vol. 351. – № 6279. – P. 1303–1306.

ДОДАТОК А

Калібрування Мессбауерівського спектрометра за координаційними сполуками феруму(II)

Для контролю стабільної ширини ^{57}Fe -Мессбауерівської лінії було синтезовано комплексні сполуки складу $[\text{Fe}(\text{I}pz)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2(\text{I}pz)$ (**K1**), $[\text{Fe}(\text{Br}pz)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2(\text{Br}pz)$ (**K2**), $[\text{Fe}(\text{NH}_2pz)_4(\text{NCS})_2]$ (**K3**). Рух джерела гамма випромінювання налаштовувався таким чином, щоб ширина ліній для сполук **K1–K3** була мінімальною. Мессбауерівські спектри **K1–K3** при температурі 80 К наведені на Рис. А1. Надтонкі параметри для **K1**: $\delta = 1,22(1)$ мм/с, $\Delta E_Q = 3,68(2)$ мм/с; **K2**: $\delta = 1,18(1)$ мм/с, $\Delta E_Q = 3,25(2)$ мм/с; **K3**: $\delta = 1,14(1)$ мм/с, $\Delta E_Q = 2,73(2)$ мм/с.

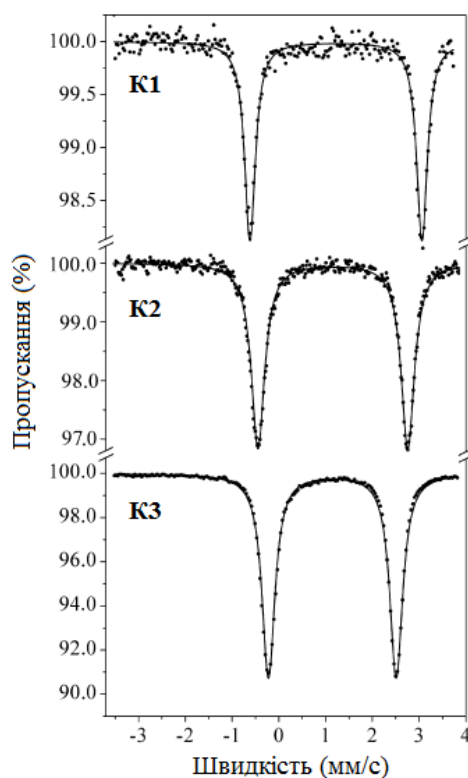


Рис. А1. ^{57}Fe -Мессбауерівські спектри **K1–K3**.

ДОДАТОК Б

Інтеркальований FeSe під високим тиском

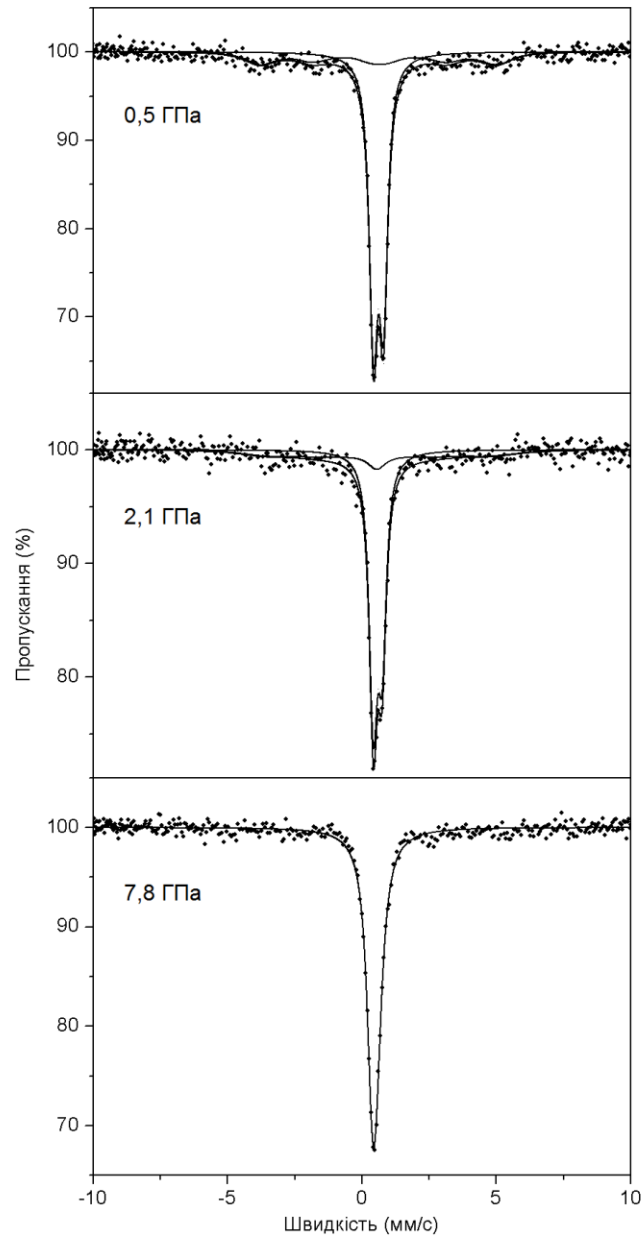


Рис. Б1. Мессбауерівські спектри **П2** під високим тиском, записані при 3 К з використанням СМД.

ДОДАТОК В

Електропровідність $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{S}_2$ під високим тиском

Дослідження температурної поведінки питомого електричного опору вказує на те, що M9 під тиском до 9,0 ГПа є напівпровідником (негативний знак залежності $\rho(T)$). Однак, при збільшенні тиску до 20,1 ГПа спостерігається металічний тип провідності (Рис. В1). Через обрив електричних контактів під час проведення досліджень вдалось отримати залежність $\rho(T)$ лише при високих температурах. Факт металізації M9 під тиском, що є запорукою потенційного надпровідного переходу, потребує подальших досліджень.

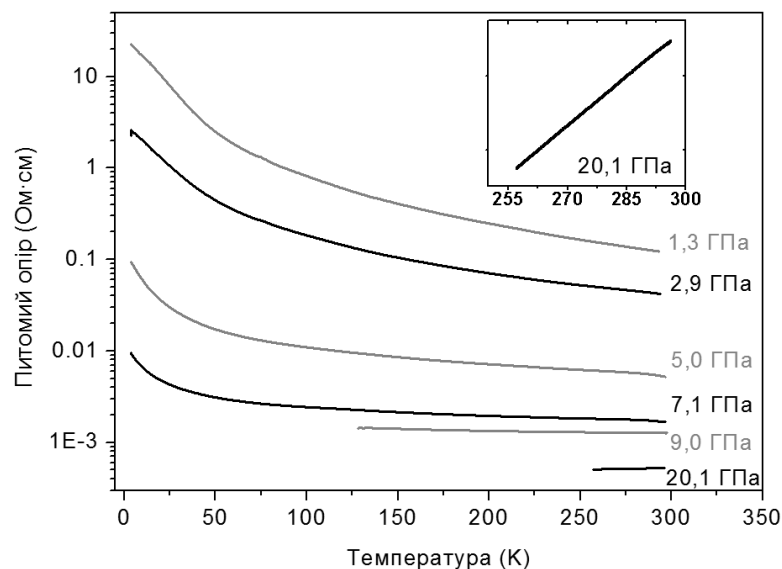


Рис. В1. Залежність питомого опору M9 від температури під високим тиском.

На вставці зображено збільшений фрагмент залежності, що демонструє металічний тип провідності при 20,1 ГПа.

ДОДАТОК Г

Структурні та електропровідні властивості $\text{TlFe}_{1,6}\text{Se}_2$

Зразок **M10** має типовий набір дифракційних рефлексів для структурного типу ThCr_2Si_2 (Рис. Г1). Порошкові дифрактограми, записані під тиском, показують, що до 4,3 ГПа даний структурний тип зберігається. Однак спроби підняти тиск вище точки металізації (7,0 ГПа) виявилися невдалими внаслідок руйнування алмазів в комірці високого тиску. Залежність питомого опору від температури (Рис. Г2) підтверджує напівпровідникові властивості **M10**.

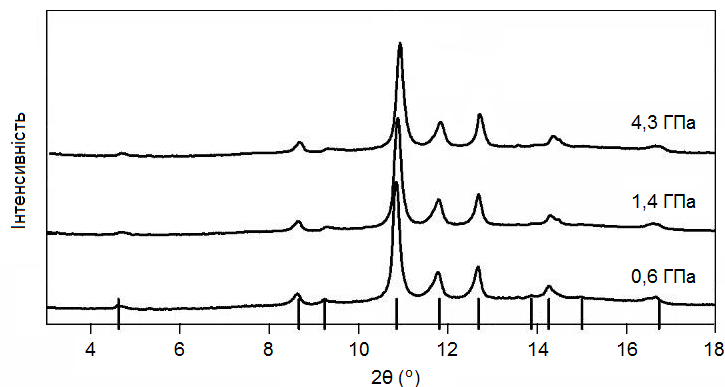


Рис. Г1. Дифрактограми **M10** під високим тиском, проіндексовані для просторової групи $I4/mmm$.

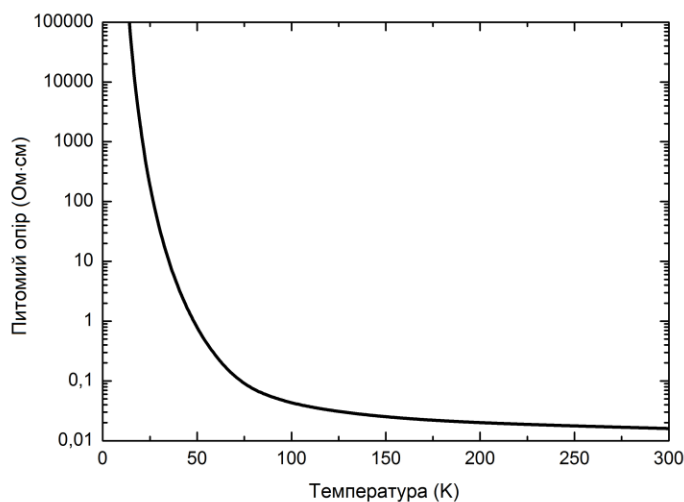


Рис. Г2. Температурна залежність питомого електричного опору **M10** за атмосферного тиску.

ДОДАТОК Д

Раманівські спектри гідроген сульфїду під високим тиском

На Рис. Д1 представлені Раманівські спектри гідроген сульфїду, записані в процесі підняття тиску при температурі 220 – 230 К. Інтенсивна смуга близько 1350 см^{-1} відповідає коливанням решітки алмазу, за положенням якої визначали значення тиску у комірці. До 51 ГПа спостерігаються характеристичні валентні коливання H_2S . Вище 51 ГПа коливання зникають, що асоційовано із появою напівпровідникових властивостей H_2S . Подальше підвищення тиску призводить до металізації зразка та повної втрати прозорості.

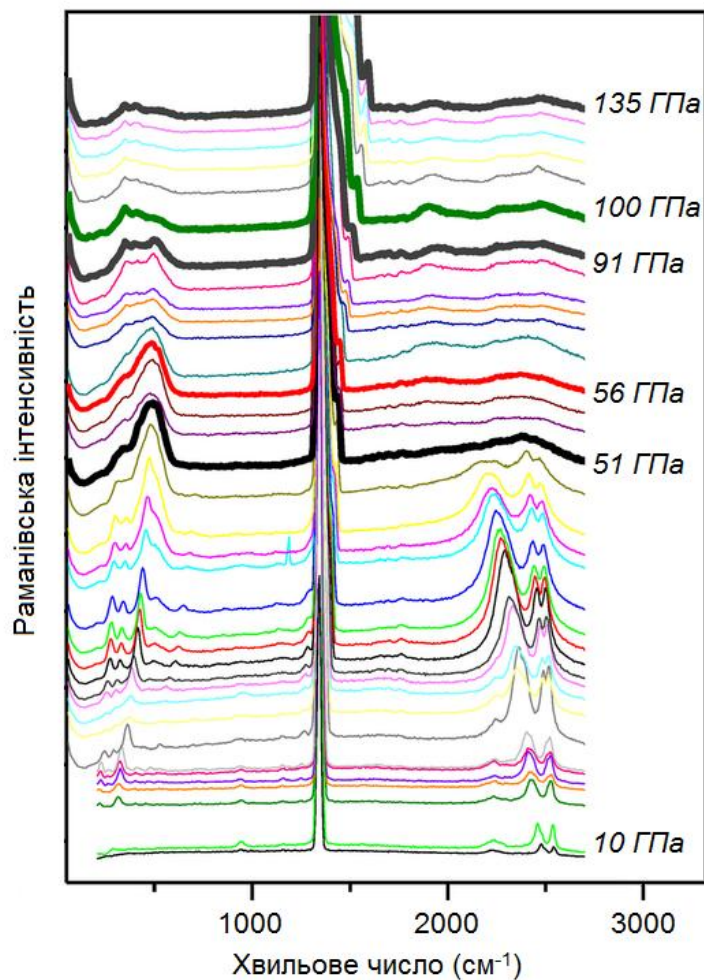


Рис. Д1. Раманівські спектри гідроген сульфїду під високим тиском.