

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»**

На правах рукописи

Абухасва Али Сами Али

**Халькогениды железа вблизи экваторного состава: влияние замещения
и допирования на структуру и физические свойства**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физ.-мат. наук, профессор
Баранов Н. В.

Екатеринбург – 2016 г.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Основные факторы, определяющие сверхпроводимость железосодержащих соединений.....	14
1.1.1 Особенности кристаллической структуры сверхпроводников на основе железа.....	14
1.1.2 Корреляция между величиной критической температуры и характеристиками кристаллической структуры	18
1.1.3 Фазовые диаграммы железо – халькоген.....	22
1.2 Сверхпроводимость бинарных и квазибинарных халькогенидов железа типа FeSe	25
1.2.1 FeSe.....	25
1.2.2 Fe(Se, Te).....	32
1.2.3 Fe(Se, S).....	34
1.2.4 Fe(Te, S).....	35
1.3 Влияние давления	39
1.3.1 Система $FeTe_{1-x}Se_x$	39
1.3.2 Системы $FeTe_{1-x}S_x$ и $FeSe_{1-x}S_x$	42
1.4 Влияние допирования и замещения переходными металлами на сверхпроводящие свойства халькогенидов железа.....	46
1.5 Постановка задачи.....	48
ГЛАВА 2 Методика эксперимента.....	51
2.1 Синтез и аттестация образцов.....	51
2.1.1 Методика получения сверхпроводящих образцов с тройной смесью халькогенов.....	51
2.1.2 Синтез образцов типа Fe(Se,Te) с замещением по подрешетке.....	52

железа и желездефицитных образцов $Fe_7(Se_{1-x}Te_x)_8$	
2.2 Методы аттестации синтезированных образцов.....	53
2.2.1 Дифракция рентгеновского излучения.....	53
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	54
2.3 Методы исследования физических свойств.....	55
2.3.1 Измерение электрического сопротивления.....	55
2.3.2 Измерение намагниченности образцов.....	56
2.4 Измерения теплового расширения.....	57
Глава 3 Фазовый состав, кристаллическая структура и свойства	58
материалов $Fe(S,Se,Te)$ с тройной смесью халькогенов.....	
3.1 Эффект замещения селена серой в системе $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$	59
3.1.1 Изменение фазового состава и структурных параметров в образцах $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$ при замещении.....	59
3.1.2 Влияние замещения селена серой в соединениях $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$ на их электрические свойства.....	65
3.1.3 Магнитные свойства образцов $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$	69
3.2 Эффект замещения теллура серой в системе $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$	71
3.2.1 Изменение фазового состава и кристаллической структуры фаз в образцах $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$ при замещении: сравнение с системой $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$	71
3.2.2 Влияние замещения серы теллуrom в соединениях $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$ на их электрические свойства.....	79
3.2.3 Влияние замещения серы теллуrom в соединениях $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$ на их магнитные свойства.....	84
3.3 Заключение по главе 3.....	85

Глава 4 Влияние частичного замещения железа или допирования титаном и замещения железа палладием на фазовый состав, структуру и свойства образцов $Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.5}$	87
4.1 Влияние допирования и замещения титаном на свойства $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$	88
4.1.1 Изменение фазового состава и кристаллической структуры фаз в образцах $Fe_{1.02}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ и $Fe_{1.02-x}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$	88
4.1.2 Электроспротивление соединений $Fe_{1.02}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ и $Fe_{1.02-x}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$	95
4.1.3 Магнитные свойства соединений $Fe_{1.02}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ и $Fe_{1.02-x}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$	97
4.1.4 Электрические и магнитные свойства крупнозернистого образца $Fe_{1.02}Ti_{0.04}Se_{0.5}Te_{0.5}$	100
4.2 Влияние замещения железа палладием на свойства $Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.5}$	103
4.2.1 Изменение фазового состава и структурных параметров в образцах системы $Fe_{1.02-x}Pd_xSe_{0.5}Te_{0.5}$	103
4.2.2 Влияние замещения железа палладием в соединениях $Fe_{1.02-x}Pd_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ на их электрические свойства.....	107
4.2.3 Влияние замещения железа палладием в соединениях $Fe_{1.02-x}Pd_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ на их магнитные свойства.....	109
4.3 Заключение по главе 4.....	110
Глава 5 Фазовые соотношения и сверхпроводимость в $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ система: эффект сосуществования фаз.....	114
5.1 Изменение фазового и химического состава образцов $Fe_7(Se_{1-x}Te_x)$ и кристаллической структуры фаз	115
5.2 Аномалии теплового расширения образцов $Fe_7(Se,Te)_8$	124
5.3 Влияние замещения селена теллуrom на электрические свойства	126

образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$	
5.4 Магнитные свойства образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_y\text{Se}_{1-y})_8$	130
5.5 Заключение по главе 5	133
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	137
БЛАГОДАРНОСТИ.....	139
ЛИТЕРАТУРА.....	140
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	155

Введение

Одним из самых заметных событий последнего десятилетия в физике конденсированного состояния стало обнаружение в 2008 году сверхпроводимости в селениде железа FeSe с простой тетрагональной структурой [1, 2]. Халькогениды переходных металлов уже на протяжении многих лет привлекают большой интерес исследователей, так как они обладают разнообразием кристаллических структур и фазовых превращений, а также необычными электрическими и магнитными свойствами. В них наблюдаются фазовые переходы типа металл-изолятор, переходы в сверхпроводящее состояние или в состояние с волной зарядовой плотности [3 – 4]. Несмотря на то, что в бинарном соединении $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ с небольшим избытком железа ($\delta \sim 0,01$) и со структурой типа PbO переход в сверхпроводящее состояние происходит при относительно невысокой критической температуре ($T_c \sim 8 \text{ K}$ [1]), это открытие инициировало расширение исследований халькогенидных соединений и поиск новых путей достижения более высоких критических температур. Простота кристаллической структуры позволяет рассматривать соединения типа FeSe в качестве модельных систем для выяснения механизмов сверхпроводимости в других сверхпроводниках на основе железа, имеющих более сложные кристаллические структуры. За время, прошедшее с 2008 г., различными методами выполнено большое число исследований кристаллической и электронной структуры, а также магнитных и транспортных свойств соединений на основе FeSe, в том числе, на монокристаллических [5] и пленочных образцах [6]. Установлено, что сверхпроводящие свойства критическая температура в соединениях на основе $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ сильно зависят от условий синтеза, от допирования или замещения как по подрешетке железа, так и по подрешетке халькогена, от наличия вакансий, а также от приложенного гидростатического давления [7-9]. Критическая температура T_c соединения $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ может быть увеличена до 15 К при частичном

замещении селена теллуром, а под действием давления T_c возрастает до 37 К [10, 11]; на тонкопленочных образцах FeSe получены значения T_c до 100 К [6], сравнимые с критическими температурами в высокотемпературных сверхпроводниках на основе купратов [12]. Хотя механизм сверхпроводимости в FeSe еще далек от понимания, но, по-видимому, в установлении сверхпроводящего состояния в этих материалах большую роль играют спиновые флуктуации [13]. Выявлена зависимость критической температуры от характеристик кристаллической структуры, в частности, от расстояния между ионом халькогена и плоскостью, в которой расположены катионы Fe [14]. Сильное влияние на сверхпроводящие свойства соединений типа Fe(Se, X) с замещением селена атомами других халькогенов ($X = \text{Te}, \text{S}$) могут играть неоднородности в распределении ионов [3, 15]. Кроме того, из-за узкой области гомогенности [16] соединения $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ и ограниченной растворимости других халькогенов (S, Te) [17], образцы обычно содержат выделения других фаз, в частности, гексагональной фазы типа NiAs, что, как показано в ряде работ [18,19] может играть значительную роль в формировании сверхпроводящих свойств. Причины влияния посторонних фаз до конца не установлены. Установлено, что замещение железа в тетрагональной фазе типа Fe(Se,X) атомами других элементов или допирование, как правило, приводят к подавлению перехода в сверхпроводящее состояние [20], а критическая концентрация, при которой исчезает сверхпроводимость, зависит от сорта замещающих элементов. Исследование влияния смешивания халькогенов, замещения и допирования в подрешетке железа, а также присутствия различных фаз в материалах на основе FeSe на их сверхпроводящие свойства позволит глубже понять природу сверхпроводимости в железосодержащих материалах и найти пути улучшения практически важных характеристик.

Цели и задачи работы. Целью настоящей работы являлось установление влияния изменений химического состава и соотношения фаз в условиях

ограниченной растворимости на формирование сверхпроводящих свойств халькогенидов железа с составом близким к эквиатомному.

Для достижения этой цели решались конкретные задачи:

- синтез халькогенидов железа с тройной смесью халькогенов $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$ и $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$;
- синтез халькогенидов железа $Fe_{1.02\pm x}M_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ ($M = Ti, Pd$) с замещением или допированием по подрешетке железа;
- синтез железододефицитных относительно эквиатомного состава халькогенидов типа $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ с замещением селена теллуром;
- исследование фазового состава и кристаллической структуры фаз, определение границ существования фаз в образцах, выявление закономерностей изменения структурных параметров фаз при изменении химического состава и условий термических обработок;
- исследование изменений электрических свойств синтезированных соединений в зависимости от концентрации компонентов, фазового состава образцов и условий термообработок.

В настоящей работе были получены и выносятся на защиту следующие новые научные результаты.

1. На примере впервые синтезированных образцов типа $Fe(S,Se,Te)$ с тройной смесью халькогенов показано, что замещение теллура или селена серой в системах $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$ и $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$, соответственно, не приводит к сжатию решетки тетрагональной сверхпроводящей фазы, как это можно было ожидать, исходя из различия ионных радиусов халькогенов. Показано, что наблюдаемые изменения параметров элементарной ячейки сверхпроводящей фазы и являются результатом изменения химического состава и объёмных

долей фазы со структурой типа NiAs и тетрагональной фазы, которые сосуществуют в образцах.

2. Показано, что как допирование образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ титаном, так и частичное замещение железа титаном в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ приводит к росту объемной доли гексагональной фазы и к изменениям параметров элементарной ячейки как тетрагональной, так и гексагональной фазы.

3. Обнаружено, что допированный титаном образец $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, полученный переплавкой, обладает более высоким значением критического тока в нулевом поле (J_c до $3.5 \cdot 10^6$ А/см²), чем монокристаллические образцы системы $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$. Увеличение критического тока связывается с дополнительным пиннингом вихрей на дефектах структуры, вызванных внедрением атомов титана.

4. Установлено, что частичное замещение железа палладием приводит в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ к появлению и росту объемной доли второй, несверхпроводящей фазы с тетрагональной структурой на основе FeSe наряду с основной сверхпроводящей фазой на основе FeTe, что обусловлено ограниченной растворимостью палладия в основной тетрагональной фазе.

5. Показано, что замещение селена теллуром в системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ приводит к фазовому расслоению при $y > 0.15$ и к появлению сверхпроводящей тетрагональной фазы наряду с фазами типа NiAs. Обнаружено, что образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с содержанием теллура $y \geq 0.4$, обладают переходом в сверхпроводящее состояние с более высокими температурами сверхпроводящего перехода (T_c до 17.8 К) по сравнению с однофазными образцами $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ из-за взаимодействия сосуществующих фаз и дефицита железа в образцах.

6. Установлено, что для всех исследованных систем характерна общая тенденция уменьшения критической температуры T_c^{onset} с увеличением

параметра c кристаллической структуры тетрагональной сверхпроводящей фазы, что согласуется с данными, имеющимися в литературе.

Научная и практическая значимость. Результаты настоящей работы, свидетельствующие о сильной зависимости структурных параметров и сверхпроводящих свойств тетрагональной фазы от химического состава и объемных долей других фаз, присутствующих в образцах, могут быть использованы при проведении дальнейших исследований соединений типа $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$, а также при разработке сверхпроводящих материалов и токопроводящих изделий на их основе. Результаты исследования системы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$, указывающие на возможность повышения критической температуры сверхпроводящего перехода в результате взаимодействия между фазами, могут быть использованы для построения теоретических моделей, описывающих механизмы взаимодействия сверхпроводящих и несверхпроводящих фаз. Кроме того, эти результаты представлять интерес при разработке новых технологических приемов, обеспечивающих повышение критической температуры сверхпроводящего перехода в материалах на основе халькогенидов железа.

Методология и методы исследования. Получение образцов для исследования было выполнено методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Для выяснения влияния термообработок на фазовый состав, структуру и свойства соединений образцы, помещенные в вакуумированные кварцевые ампулы, подвергались отжигам при различных температурах с последующим охлаждением при контролируемых скоростях. Аттестация фазового состава и исследования кристаллической структуры соединений проводились методами рентгеновского дифракционного анализа на порошковых образцах. Расчет дифракционных картин и уточнение кристаллической структуры соединений проводилось методом полнопрофильного анализа с помощью программного комплекса FullProf. Исследование морфологии поверхности образцов,

полученных переплавкой, и определение элементного состава фаз выполнялось с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Для получения данных о структурных фазовых превращениях выполнялись измерения теплового расширения на поликристаллических образцах. Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления образцов в температурном интервале 8–300 К. Магнитные измерения проводились с использованием СКВИД-магнитометра (при температурах ниже комнатной).

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных образцов, применением стандартных методик измерений. Получено хорошее согласие экспериментальных результатов, полученных на незамещенных и замещенных образцах халькогенидов железа с имеющимися в литературе данными. Экспериментальные данные, полученные разными методиками, находятся в согласии друг с другом.

Личный вклад соискателя. Совместно с научным руководителем автор участвовал в постановке задач и в выборе объектов исследования. Автором лично выполнен синтез поликристаллических образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$, $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$, $\text{Fe}_{1.02\pm x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ и проведены их термообработки при различных условиях. Рентгеноструктурные исследования выполнены совместно с Н.В. Селезневой (Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург). Анализ рентгенограмм и уточнение структур с помощью программного пакета Fullprof для большей части образцов выполнен лично автором. Измерения коэффициента теплового расширения выполнены совместно в В.А. Казанцевым (Институт физики металлов УрО РАН г. Екатеринбург). Исследование поверхности крупнозернистых образцов, полученных медленным охлаждением расплава, и определение элементного состава фаз с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии было выполнено совместно с Д.Э.

Кузнецовым (Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург). Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления образцов соединений выполнены автором. Измерения магнитных свойств выполнены совместно с А.С. Волеговым (Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург). Автор принимал непосредственное участие в составлении программ измерений, в обработке, анализе и обобщении результатов, написании статей и тезисов докладов.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите. Содержание диссертации соответствует формуле паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, основой которой «является теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях» и п.1 области исследования «теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления».

Апробация результатов работы. Материалы диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и семинарах: Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС (г. Екатеринбург, Россия, 2013, 2014, 2015 г.); 4-я Международная конференция по сверхпроводимости и магнетизму ICSM-2014 (Анталья, Турция, 2014 г.); Московский международный симпозиум по магнетизму MISM-2014 (Москва, Россия, 2014 г.); 9 семинар СО — УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, Академгородок, Россия 2014 г.); XX международная конференция по магнетизму (ICM-20), (Барселона, Испания, 2015 г.); Международная молодежная научная

конференция Физика Технологии Инновации. ФТИ (г. Екатеринбург, Россия, 2015, 2016.); 11-я Международная конференция по материалам и механизмам сверхпроводимости (M2S) CICG (Женева, Швейцария, 2015 г.); V Международная конференция по фундаментальным проблемам высокотемпературной сверхпроводимости (Малаховка, Россия 2015 г.); Международная конференция по прикладной сверхпроводимости ASC'16 (Денвер, США 2016 г.); 12-я Европейская конференция по прикладной сверхпроводимости (Лион, Франция 2015 г.); 5-я Международная конференция по сверхпроводимости и магнетизму ICSM-2015 (Анталья, Турция, 2016 г.); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия 2016 г.); VI международный евразийский симпозиум (Euro-Asian-Symposium "Trends in Magnetism": (EASTMAG-2016, г. Красноярск, 2016 г.).

По теме диссертации опубликовано три статьи в ведущих научных журналах, охватывающих основные проблемы физики конденсированного состояния вещества, входящих в перечень ВАК и 17 тезисов докладов на научных совещаниях и конференциях различного уровня.

Исследования по теме диссертации выполнены при поддержке РФФИ (проекты № 16-02-00480 и № 16-03-00733) и Программы повышения конкурентноспособности УрФУ.

Структура диссертации Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 158 страницы, включая 87 рисунков, 7 таблиц и список цитированной литературы из 131 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В этой главе будут кратко представлены имеющиеся в литературе данные о кристаллической и электронной структуре, магнитных и других физических свойствах халькогенидов переходных металлов типа FeSe.

1.1 Основные факторы, определяющие сверхпроводимость железосодержащих соединений

1.1.1 Особенности кристаллической структуры сверхпроводников на основе железа

С момента открытия сверхпроводников на основе железа было обнаружено большое количество железосодержащих соединений, проявляющих сверхпроводимость и принадлежащих к различным семействам. На рис. 1.1 показана кристаллическая структура известных на сегодняшний день железосодержащих сверхпроводников, относящихся к различным семействам. Хотя все эти соединения имеют различную структуру и состав, но они обладают общей характерной особенностью. Эта особенность заключается в существовании так называемого «блокирующего» слоя, состоящего из плоскостей железо-пниктоген ($Pn = P, As$) или железо-халькоген (S, Se, Te) и обеспечивающего квазидвумерный характер кристаллической структуры при формировании межатомных связей преимущественно ионного типа между слоями FeAs, но ковалентных (Fe-As) и металлических (Fe-Fe) внутри слоя FeAs [21]. Аналогично купратам, где высокотемпературная сверхпроводимость обусловлена наличием слоёв оксида меди, считается, что в сверхпроводниках на основе железа взаимодействие, которое приводит к возникновению сверхпроводимости,

реализуется в слоях железа. Во всех сверхпроводниках на основе железа атомы Fe и As (Se) образуют тетраэдры FeAs_4 (FeSe_4), а величина критической температуры (T_c) зависит от угла между связями Fe-As или Fe-Se и высоты тетраэдра [22, 23].

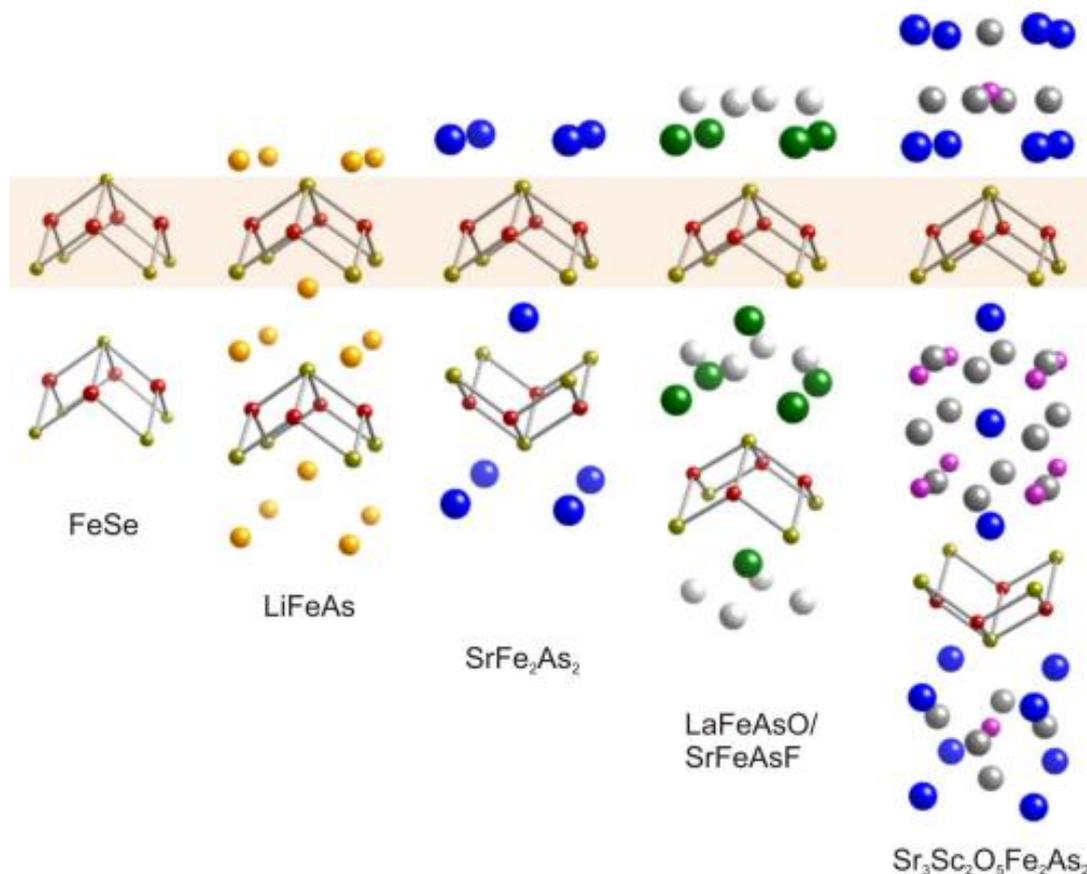


Рис. 1.1. Семейства сверхпроводников на основе железа [21]

Первый сверхпроводник на основе железа - LaFePO с критической температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 4$ К, был обнаружен в 2006 году [24]. Это соединение обладает кристаллической структурой типа ZrCuSiAs с пространственной группой $P4/nmm$. В 2008 году сверхпроводимость была также обнаружена в соединении $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ с $T_c = 26$ К [25]. Это открытие стало новым витком в области изучения сверхпроводимости, поскольку такие соединения представляют собой новое семейство нетрадиционных сверхпроводников с относительно более высокими значениями критической температуры T_c , чем у обычных

сверхпроводников. Вскоре после этого открытия максимальную T_c этого семейства соединений удалось увеличить до 55 К при замещении лантана самарием [26] и неодимом [27]. В литературе эти соединения обозначают как 1111-FeAs. Кристаллическую структуру соединений 1111-FeAs формируют отрицательно заряженные слои FePn, где атомы Fe образуют плоскую квадратную решетку, и положительно заряженные слои REO, где RE - редкоземельный элемент. Хотя семейство 1111-FeAs имеет самую высокую T_c среди всех сверхпроводников на основе железа, возникают трудности при детальном изучении его свойств, поскольку вырастить большой монокристалл данного семейства сложно, а имеющиеся в настоящее время монокристаллы слишком малы. После открытия семейства 1111-FeAs, сверхпроводимость была обнаружена в акцепторно легированном соединении $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ с $T_c = 38$ К [28] и в донорно легированном соединении $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ с $T_c = 22$ К [29] (в литературе их принято обозначать 122-FeAs), а позже - в соединении LiFeAs (111-FeAs) [30] с $T_c = 18$ К. В соединениях 1111-FeAs и 122-FeAs возникновение сверхпроводимости обусловлено донорным, акцепторным или изовалентным легированием либо приложением внешнего давления. Однако, в соединениях 111-FeAs сверхпроводимость существует и при отсутствии допирования. Структура соединений 122-FeAs и 111-FeAs проще по сравнению с соединениями 1111-FeAs. И хотя во всех трех перечисленных семействах имеются одинаковые слои FePn, "блокирующие" слои, находящиеся между ними, отличаются. В случае семейства 1111-FeAs "блокирующие" слои состоят из редкоземельного оксида, в случае семейства 122-FeAs - из щелочноземельных металлов, а в семействе 111-FeAs - из щелочных металлов. В отличие от 1111-FeAs, соединения 122-FeAs и 111-FeAs не содержат кислород. Это означает, что наличие слоя FeAs является ключевым фактором для возникновения сверхпроводимости в этих соединениях, и сверхпроводимость не однозначно связана с оксидными слоями, как в случае купратов [31]. Исследовать соединения 111-FeAs достаточно сложно,

поскольку они сильно взаимодействуют с воздухом. Семейство 122-FeAs имеет несколько вариантов допирования, как показано в таблице 1. Это семейство обладает структурой типа ThCr_2Si_2 с пространственной группой $I4/mmm$. Наиболее исследованными соединениями этого семейства являются акцепторно-легированное $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ и донорно-легированное соединение $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, поскольку для этих материалов легко вырастить большой монокристалл хорошего качества. Соединения $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ и $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ имеют те же свойства, что и исходное BaFe_2As_2 , которое является антиферромагнитным металлом с температурой магнитного упорядочения 140 К [32]. Сильно передопированное соединение KFe_2As_2 , являющееся немагнитным, демонстрирует сверхпроводимость при $T_c = 3$ К [33].

Первым из железосодержащих сверхпроводящих семейств, не содержащих мышьяк, было обнаружено соединение β -FeSe с $T_c = 8$ К при атмосферном давлении [1]. В литературе для этого семейства, обладающего простой кристаллической структурой типа PbO с пространственной группой $P4/nmm$ и представляющего собой последовательность тетраэдрических слоёв FeCh_4 , принято обозначение 11-FeCh (Ch = S, Se, Te). Величина критической температуры соединения β -FeSe возрастает до 37.6 К при приложении давления 8.9 ГПа [34]. К этому семейству принадлежат также соединения $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ и $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ с критическими температурами 14 К [35] и 7 К [36], соответственно. В соединениях семейства 122-FeCh, которые содержат атомы халькогенов вместо атомов пниктогенов $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (A = K, Rb, Cs, Tl), величина критической температуры достигает 32 К [37]. Также сверхпроводимость обнаружена в железосодержащих соединениях с более сложными блокирующими слоями: $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ (21113-FeAs), $T_c = 37$ К [38], и $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ (32225-FeAs), $T_c = 41$ К [39].

Таблица 1.1. Допирование материалов семейства 122-FeAs

Соединение	T_c	a (Å)	c (Å)	ссылка
KFe_2As_2	3.8	3.8414	13.837	[40]
$CsFe_2As_2$	2.6	3.9261	12.376	[40]
$SrFe_2As_2$	0	3.8894	15.066	[40]
$Ba_{0.89}Rb_{0.05}Sn_{0.06}Fe_2As_2$	23	3.925	13.2096	[41]
$Ca_{0.5}Na_{0.5}Fe_2As_2$	20	3.829	11.862	[42]
$Eu_{0.5}K_{0.5}Fe_2As_2$	32	3.8671	13.091	[43]
$SrFe_{1.85}Ni_{0.15}As_2$	9.8	3.947	12.16	[44]
$CaFe_{1.94}Co_{0.06}As_2$	17	3.887	11.687	[45]
$BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$	22	3.9639	12.98	[29]
$Ba(Fe_{1-x}Ni_x)_2Fe_2As_2$	20	3.98	13.03	[46]
$Ba(Fe_{1-x}Rh_x)_2As_2(x=0.057)$	24	3.957	12.939	[47]
$Ba(Fe_{1-x}Pd_x)_2As_2(x=0.053)$	19	3.946	12.953	[47]
$SrFe_{1.75}Rh_{0.25}As_2$	22	3.945	12.25	[48]
$SrFe_{1.5}Ir_{0.5}As_2$	22	3.955	12.24	[48]
$SrFe_{1.85}Pd_{0.15}As_2$	9	3.95	12.28	[48]
$BaFe_{1.25}Ru_{0.75}As_2$	21	4.01	12.81	[49]
$Sr(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$	13.5	3.97	12.1	[50]

1.1.2 Корреляция между величиной критической температуры и характеристиками кристаллической структуры

При исследовании взаимосвязи между структурой и свойствами железопниктидных сверхпроводников было сделано предположение о существовании корреляции между параметрами кристаллической структуры и величиной критической температуры. Исследование [51] показало, что среди большого числа исходных соединений $REFeAsO$ самая высокая T_c наблюдалась в допированных соединениях, в которых тетраэдры $FePn_4$ ($Pn =$

P, As) наименее искажены. В более поздней работе [52] на основании экспериментальных данных об изменениях в кристаллической структуре соединения BaFe_2As_2 от прикладываемого давления был сделан вывод, что возникновение сверхпроводимости в этом соединении обусловлено в большей степени особенностями кристаллической структуры, нежели допированием. В частности, зависимость величины критической температуры от угла (α) тетраэдра (рис. 1.2) [53] демонстрирует явный максимум при угле около 109.47° , который соответствует неискаженному тетраэдру пниктогенов Pn, окружающих атом переходного металла M. Это означает, что вероятность получения высокого значения T_c значительно увеличивается в случае неискаженного тетраэдра MPn_4 , хотя и другие факторы также оказывают влияние на величину T_c .

В работе [54] показано, что для соединения $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ также наблюдается зависимость, показанная на рис. 1.2, где T_c изменяется от 6 К до 14 К, а угол связи изменяется от 96° до 104.89° . На сегодняшний день, однако, не является очевидным, одинаковы ли механизмы изменения T_c в сверхпроводниках на основе FeAs и в сверхпроводниках, не содержащих мышьяк. Следовательно, возникает вопрос, должны ли они рассматриваться вместе со сверхпроводниками на основе FeAs, когда учитывается зависимость T_c от особенностей структуры.

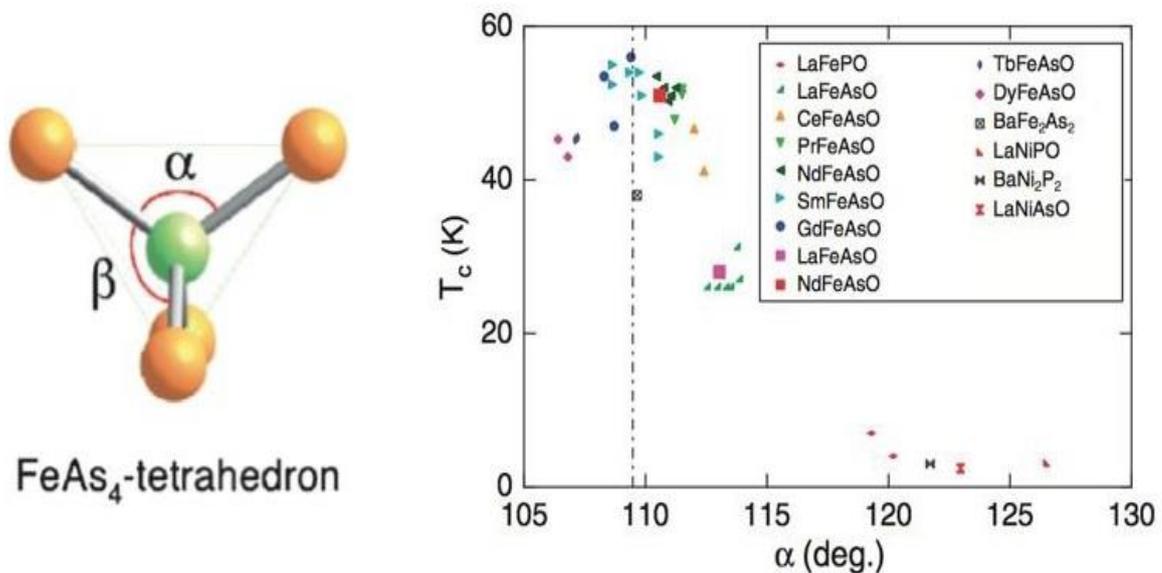


Рис. 1.2. Зависимость критической температуры T_c от угла связи (As-Fe-As) для различных пниктидных сверхпроводников. На вставке показаны химические формулы исходных составов сверхпроводников. В каждой системе были выбраны параметры кристаллической структуры тех образцов, которые демонстрируют максимальную T_c . Вертикальная пунктирная линия показывает угол связи в правильном тетраэдре ($\alpha = 109.47^\circ$) [53].

Некоторые авторы предложили, что существует другая корреляция между величиной T_c и кристаллической структурой, а именно зависимость величины T_c от расстояния между слоем железа и одним из соседних слоёв пниктогена (или халькогена) для каждого семейства железосодержащих слоистых сверхпроводников (рис. 1.3) [14,22]; в литературе это расстояние называют высотой аниона и обозначают h . Высота аниона h зависит от типа сверхпроводящих слоев (Fe-анион) и увеличивается в ряду Fe-P, Fe-As, Fe-Se, Fe-Te. Сверхпроводники на основе FeP обладают малой высотой аниона и демонстрируют T_c ниже, чем у сверхпроводников на основе FeAs [55, 56]. В сверхпроводниках 1111-FeAs критическая температура T_c значительно увеличивается от 7 К до 26 К при замещении фосфора мышьяком благодаря увеличению высоты аниона [56]. В системе LaFeAsO T_c резко увеличивается до 55 К при достижении высотой аниона величины около 1.38 Å при замещения атомов La атомами Nd или Sm, имеющими меньший ионный радиус, чем у La. С другой стороны, данные для образца FeSe_{0.57}Te_{0.43},

который является оптимально допированным в системе $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [8], согласуются с кривой, приведённой на рис. 1.3. Приведённая на рис. 1.3 кривая является общей для целого ряда сверхпроводников типа 1111-FeAs, 122-FeAs, 111-FeAs и 11-FeSe.

В отличие от высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), обнаруженных 25 лет назад и содержащих плоскости CuO_2 , которые являются источником взаимодействия, обеспечивающим сверхпроводимость, тетрагональная фаза $\beta\text{-FeSe}$ принадлежит к структурному типу PbO (пространственная группа $P4/nmm$), обладает слоистой кристаллической структурой и по наличию плоской подрешётки железа эквивалентна слоистым оксидникам железа.

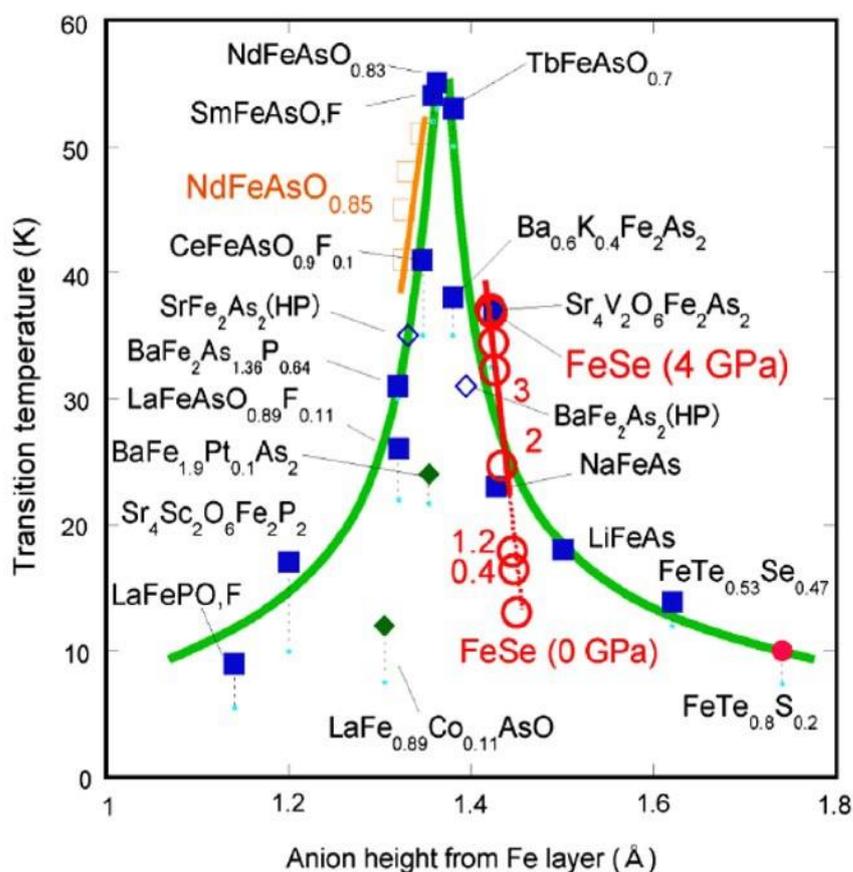


Рис. 1.3. Зависимость критической температуры (T_c) от высоты аниона (h) для типичных сверхпроводников на основе железа по данным работы [14].

1.1.3 Фазовые диаграммы железо – халькоген

Прежде, чем перейти к рассмотрению сверхпроводящих свойств соединений на основе FeSe следует коснуться особенностей бинарных фазовых диаграмм Fe-Se, Fe-Te и Fe-S, так как важно для выбора составов и методики синтеза образцов. Хотя фазовая диаграмма Fe-Se была изучена достаточно подробно, однако в литературе существуют разногласия по поводу оптимального состава и условий синтеза для получения однофазных образцов FeSe с тетрагональной структурой и с лучшими сверхпроводящими свойствами. Эта проблема возникает из-за того, что на фазовой диаграмме Fe-Se ниже линии ликвидуса (~ 1075 °C) существует несколько различных стабильных фаз со стехиометрией близкой к 1:1 (рис 1.4).

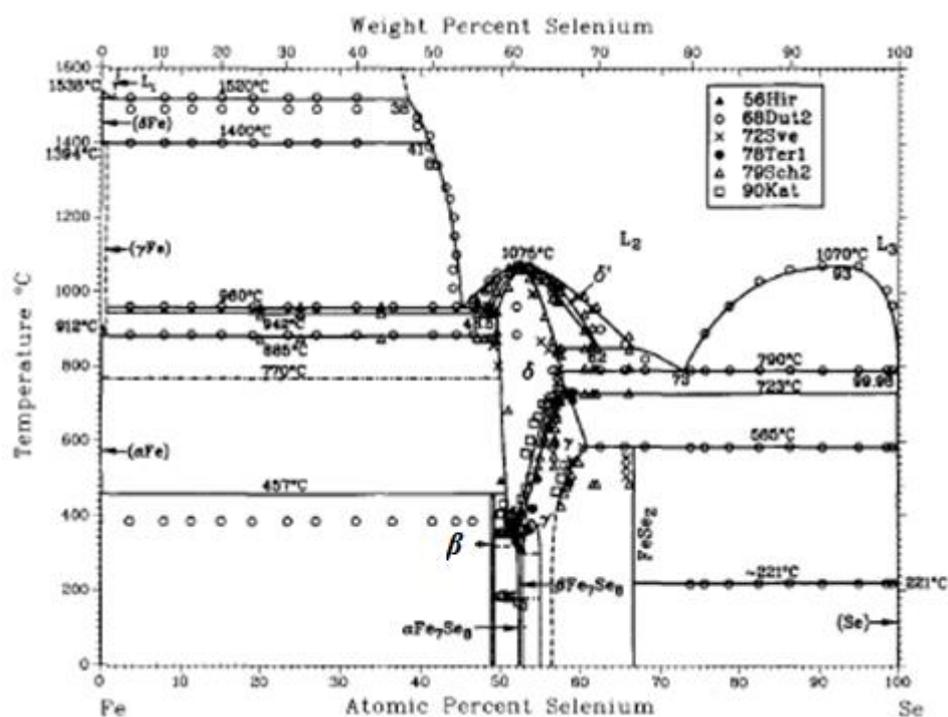


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма Fe-Se [59]

Выявлены следующие фазы, близкие к составу 1:1 по порядку [57,58]: фаза α -Fe₇Se₈ с гексагональной структурой ($P3_121$, $a = 7.2613 \text{ \AA}$, $c = 17.675 \text{ \AA}$) в диапазоне температур ~ 240 - 380 °C; высокотемпературная ромбическая фаза β -Fe₇Se₈, которая имеет триклинную модификацию при низких

температурах; фаза β -FeSe с тетрагональной структурой существует в узкой области между 49.0 и 49.4 ат. %Se. Эта фаза обладает сверхпроводимостью. Соединение β -FeSe кристаллизуется в структуре типа PbO с атомами Fe расположенными в слоях, аналогичных слоям железа в четверных оксипниктидах. Фаза β -FeSe наблюдается ниже 457 С °C, при нагревании выше 457 °C она испытывает перитектоидное превращение в другую полиморфную высокотемпературной модификации δ -FeSe, обладающую гексагональной структурой типа NiAs (пространственная группа $P6_3/mmc$). Структура β -FeSe описывается пространственной группой $P4/nmm$ ($a = 3.779$ Å, $c = 5.511$ Å). Фазы α -Fe₇Se₈ и β -Fe₇Se₈ также известны как 3C- Fe₇Se₈ и 4C- Fe₇Se₈ сверхструктуры типа NiAs, в которых цифра означает во сколько раз период сверхструктуры вдоль c -оси больше периода элементарной ячейки типа NiAs. Фазы γ и γ' более богаты селеном и имеют состав Fe₃Se₄ и обладают моноклинной структурой (пространственная группа $I112/m$). Еще одна фаза с более высокой концентрацией селена FeSe₂ обладает ромбической структурой типа марказит (пространственная группа $Pnmm$). Хотя эта фаза расположена на фазовой диаграмме далеко от фазы 1:1 состав, как предполагается, она играет значительную роль в процессе твердотельного синтеза FeSe. Следует подчеркнуть, что сверхпроводимость была обнаружена только в фазе α -FeSe, но большинство поликристаллических образцов FeSe, результаты исследования которых представлены в литературе не являются однофазными, а содержат посторонние фазы, в первую очередь δ -FeSe и Fe₇Se₈. В отличие от α -FeSe, которая проявляет парамагнитные свойства в нормальном состоянии, фаза Fe₇Se₈ обладает ферромагнитным упорядочением ниже 450 К [60].

На рис. 1.5 представлены фазовые диаграммы систем Fe-Te (вверху) и Fe-S (внизу). Как видно, они значительно отличается от фазовой диаграммы Fe-Se.

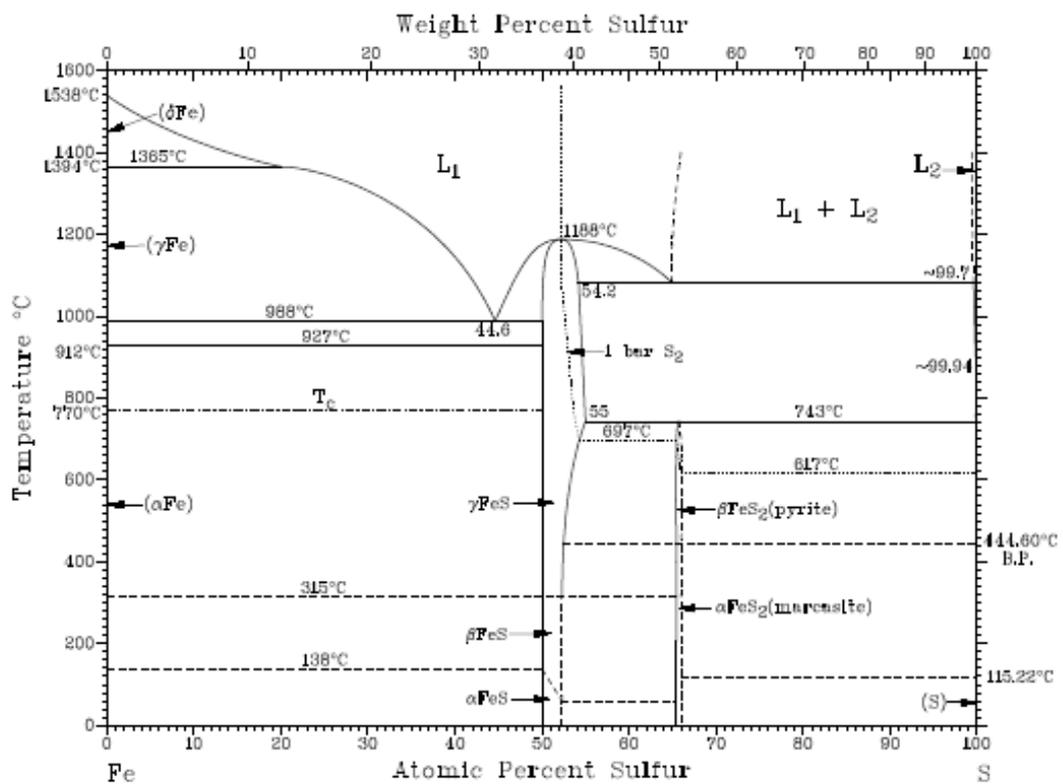
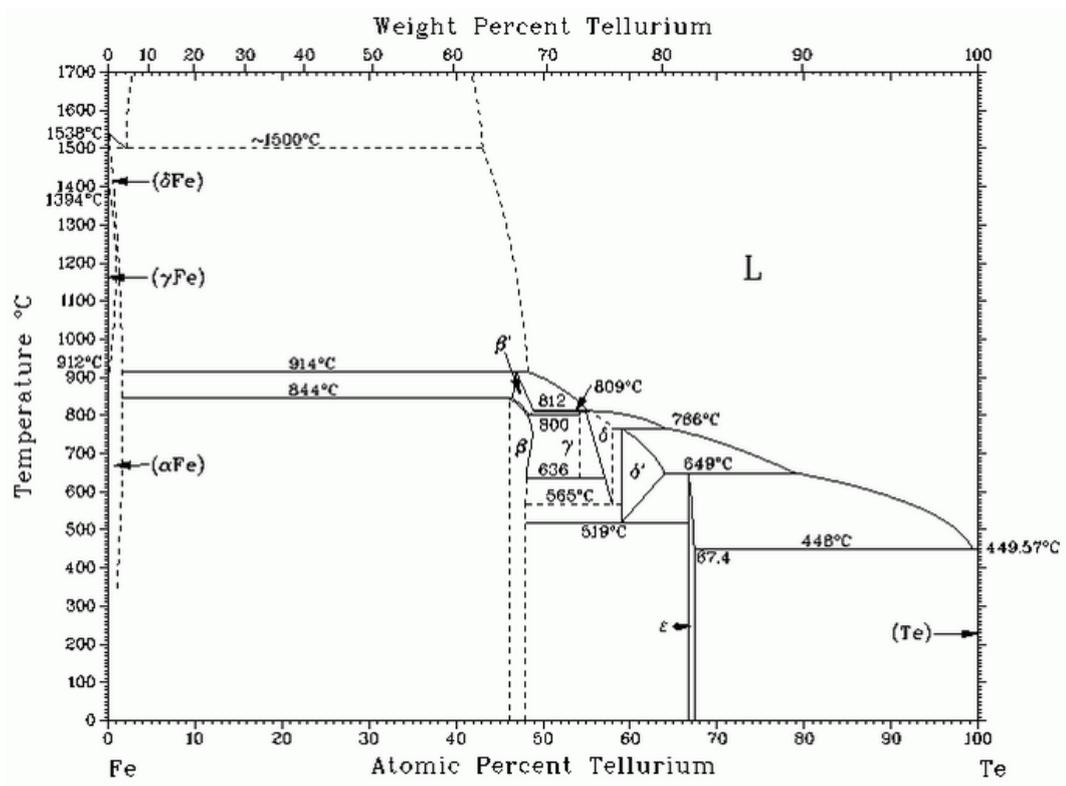


Рис. 1.5. Фазовые диаграммы Fe-Te (вверху) [Okamoto, Tanner 1990] и Fe-S (внизу) [61].

Согласно фазовой диаграммы Fe-Te при температурах ниже 400 °C существуют две фазы: 1) β -фаза Fe_{1+z}Te ($z = 0.06 - 0.17$) с тетрагональной структурой типа PbO и 2) орторомбическая ϵ -фаза со структурой типа FeSb_2 .

β -фаза переходит в моноклинную β_1 ниже 60-75 К [57]. При этой же температуре в этом соединении происходит переход от парамагнитного к антиферромагнитному состоянию.

В нижней части рис. 1.5 представлена фазовая диаграмма Fe-S. Фаза Fe_{1-x}S , обогащенная серой имеет широкую область гомогенности и кристаллизуется в слоистой структуре типа NiAs. Дефицит железа приводит к образованию вакансий, упорядочение которых приводит к формированию сверхструктур с составами Fe_7S_8 , Fe_9S_{10} , $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$. Как и FeS (троилит) все эти фазы принадлежат семейству NiAs [61]. Дисульфид железа FeS_2 обладает двумя модификациями: орторомбической (типа марказита) и кубической (типа пирита).

Различия в представленных фазовых диаграммах для халькогенидов железа, в частности, в области составов близких к экваторному проявляются в том, что при замещениях одного халькогена другим в квазибинарных соединениях с железом $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$, $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ и $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ области существования твердых растворов оказываются различными (см. ниже).

1.2 Сверхпроводимость бинарных и квазибинарных халькогенидов железа типа FeSe

1.2.1 FeSe

Кристаллическая структура β -FeSe может быть представлена в виде множества тетраэдров FeSe_4 с общими вершинами, образующими слои, как показано на рис. 1.6. Среди сверхпроводников на основе железа селенид железа FeSe и родственные ему системы привлекли большое внимание благодаря простоте их кристаллической структуры и необычным электронным и физическим свойствам. Объемный сверхпроводник FeSe имеет T_c порядка 8 К, которая может быть значительно увеличена (до 37 К) при приложении высокого давления [1, 62], а при напылении монослоя FeSe

на подложку из допированного титаната стронция величина критической температуры достигает рекордных 100 К [6]. При понижении температуры соединение FeSe претерпевает структурный фазовый переход из тетрагональной структуры в орторомбическую при температурах 70-90 К (рис. 1.7) [6].

Среди всех халькогенидов железа FeSe демонстрирует наиболее значительную зависимость T_c от давления. Температура начала перехода (T_c^{onset}) и температура, при которой сопротивление обращается в ноль (T_c^0) для FeSe при атмосферном давлении составляют 13 и 8.5 К, соответственно. T_c^{onset} резко возрастает до 27 К при давлении 1.48 ГПа [10].

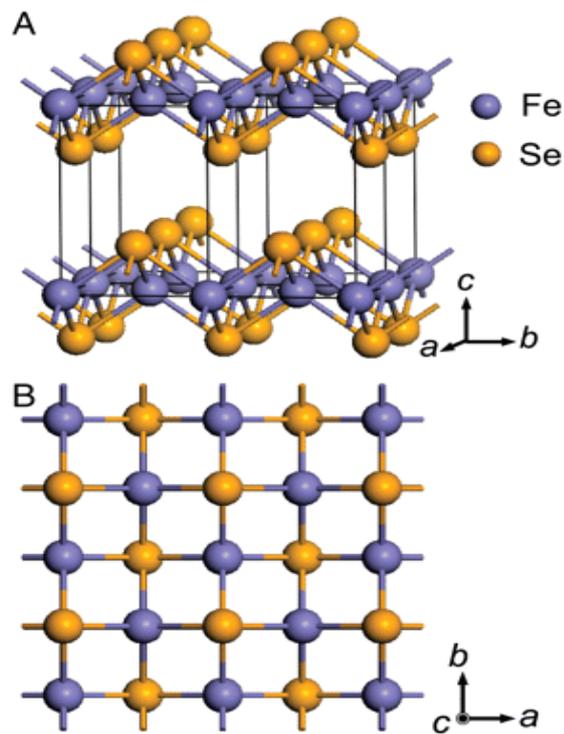


Рис. 1.6. Кристаллическая структура β -FeSe. На рисунке представлены четыре элементарные ячейки, чтобы показать слоистую структуру [1, 62].

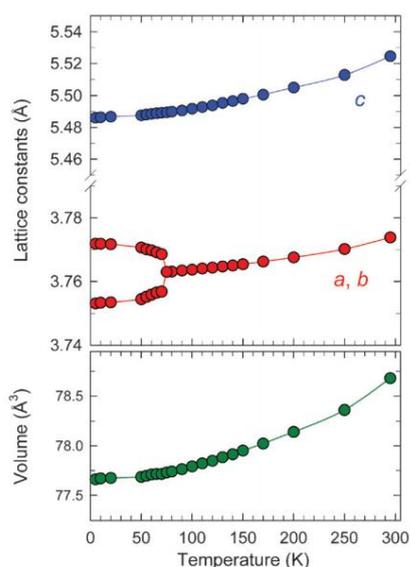


Рис. 1.7. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки по данным рентгеновской дифрактометрии с использованием синхротронного излучения и нейтронографии. Структурный фазовый переход из тетрагональной структуры в орторомбическую наблюдается при температуре около 70 К. Параметры решетки a и b различаются выше и ниже температуры фазового перехода [62].

Следует заметить, что при давлении порядка 0.5 ГПа переход становится более резким по сравнению с переходом при атмосферном давлении. Дальнейшее увеличение внешнего давления с использованием ячейки высокого давления (ВД) с алмазными наковальнями увеличило T_c^{onset} до 37 К, как показано на рис. 1.8 [11, 34]. Значение $T_c = 37$ К является третьим по величине среди всех бинарных сверхпроводников (первое место принадлежит MgB_2 с $T_c = 39$ К при атмосферном давлении, второе - Cs_3C_{60} , который демонстрирует $T_c = 38$ К при высоком давлении [63, 64]. В работе [9], где для получения высокого давления использовалась инденторная ячейка ВД, приводятся температурные зависимости сопротивления в области сверхпроводящего перехода при различных давлениях (рис. 1.9) а также оцениваются значения T_c^{offset} и T_c^{onset} (рис. 1.10) [65,66]. Хорошо видно, что в области относительно небольших давлений (0.5 - 1 ГПа) сверхпроводящий переход становится более резким, что согласуется с данными работы [10] (рис. 1.11). Зависимость T_c от давления демонстрирует аномалию при давлениях 1- 2 ГПа, а при давлениях порядка 4 ГПа величина T_c^{onset} достигает 37 К (рис. 1.10).

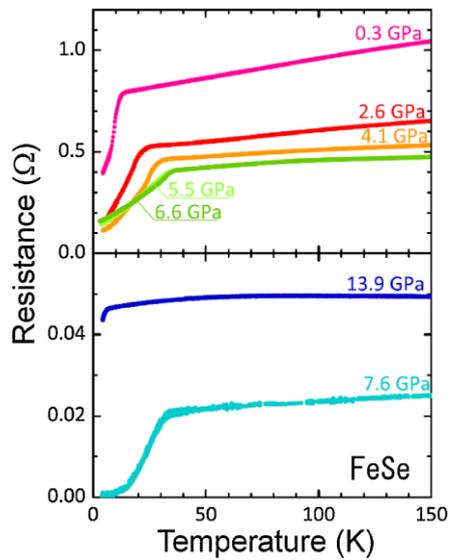


Рис. 1.8. Температурные зависимости сопротивления FeSe при различных давлениях (до 13.9 ГПа), полученных с помощью ячейки ВД с алмазными наковальнями [11].

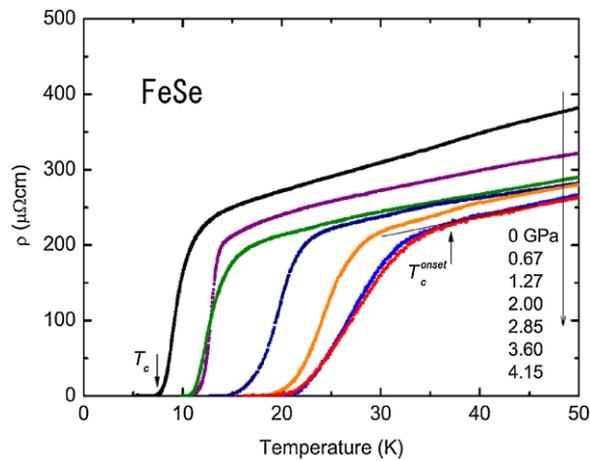


Рис. 1.9. Температурные зависимости сопротивления FeSe в области сверхпроводящего перехода при различных давлениях (до 4.15 ГПа), полученных с помощью ячейки ВД с индентором [66].

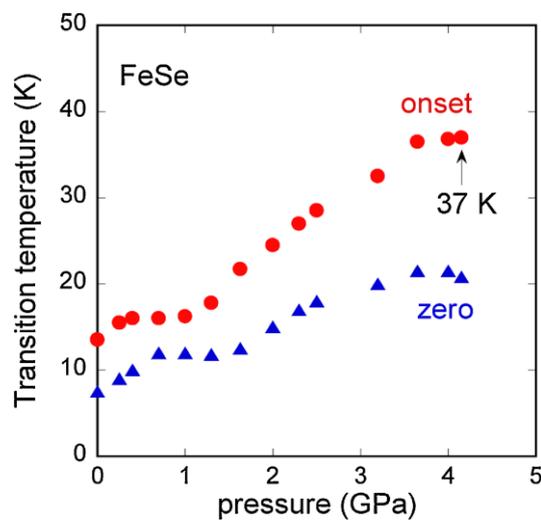


Рис. 1.10. Зависимость T_c^0 и T_c^{onset} FeSe от давления [66].

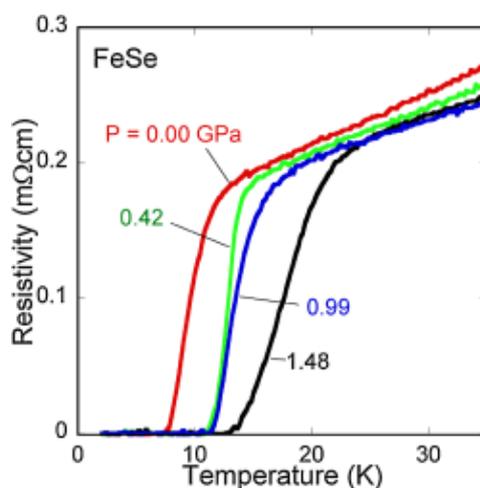


Рис. 1.11. Сверхпроводящий переход в объёмном FeSe в зависимости от внешнего давления (до 1.48 ГПа) [10].

Чтобы исследовать происхождение такого сильного влияния давления на свойства FeSe, проводились ЯМР эксперименты при высоком давлении [65, 66]. На рис. 1.12 приведена температурная зависимость величины $1/T_1T$ ($1/T_1$ скорость спин-решеточной релаксации) для сверхпроводящего $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ при давлениях до 2.2 ГПа и для несверхпроводящего $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$. Для сверхпроводящего образца величина $1/T_1T$ увеличивается с понижением температуры в несверхпроводящей области, что указывает на установление сверхпроводимости при температуре T_c после усиления антиферромагнитных спиновых флуктуаций. Кроме того, $1/T_1T$ увеличивается под действием давления; это говорит о том, что сильный эффект давления в FeSe напрямую связан с усилением антиферромагнитных спиновых флуктуаций.

Для исследования кристаллической структуры FeSe под давлением использовалась рентгеновская дифрактометрия с применением синхротронного излучения [11, 34]. На рис. 1.13 приведены зависимости параметров кристаллической структуры от давления. При увеличении давления постоянные решетки a , b , c , объем элементарной ячейки V и длина связи Fe-Se монотонно уменьшаются. Угол Se-Fe-Se (α) уменьшается с 104.53° при давлении 0.25 ГПа до 103.2° при давлении 9.0 ГПа. Зависимость T_c от угла α для FeSe отличается от той, что была предсказана в работе [8]

для системы LaFeAsO: T_c системы LaFeAsO зависит от угла α и достигает максимального значения вблизи угла $\alpha \sim 109.47^\circ$, соответствующего углу правильного тетраэдра [67].

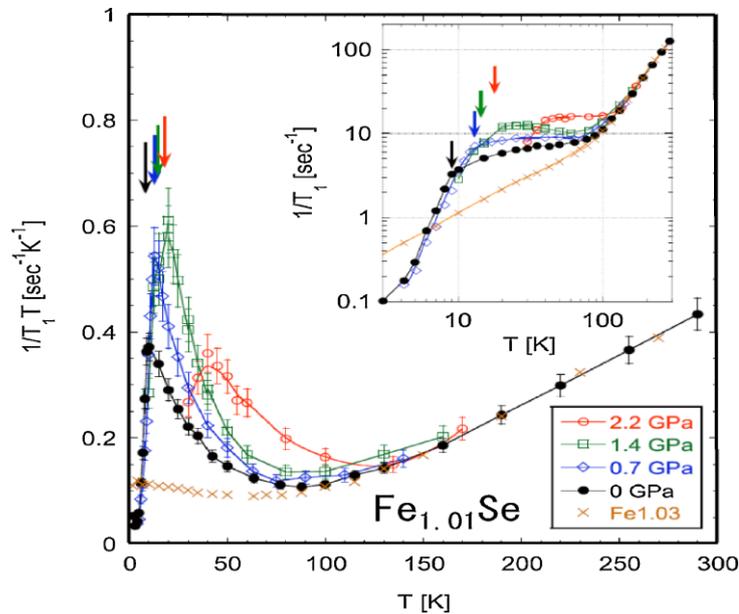


Рис. 1.12. Температурная зависимость величины $1/T_1T$ сверхпроводящего $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ при различных давлениях и несверхпроводящего $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$ при $P = 0$ ГПа. На врезке: величина $1/T_1$ в логарифмической шкале. Вертикальными стрелками отмечены (слева направо) T_c для давлений 0, 0.7, 1.4 и 2.2 ГПа [66].

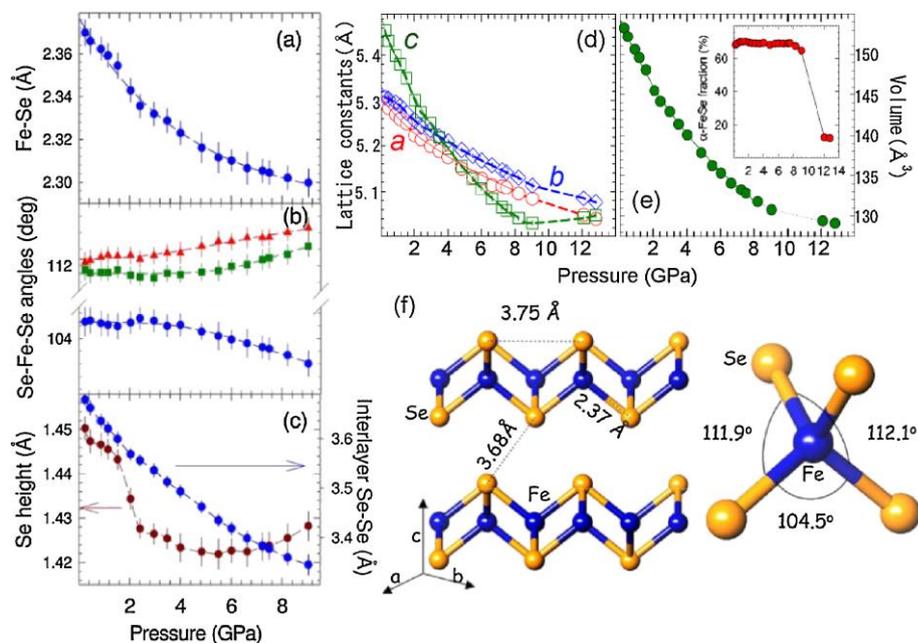


Рис. 1.13. Параметры кристаллической структуры FeSe под высоким давлением: (a) расстояние Fe-Se, (b) угол α Se-Fe-Se, (c) высота аниона h над плоскостью железа, (d) постоянные решетки a , b , c , (e) объем элементарной ячейки V , (f) кристаллическая структура FeSe. Вставка на (e) показывает зависимость объемной доли фазы α -FeSe (орторомбическая FeSe) от приложенного давления [11].

Зависимость высота аниона h от давления демонстрирует anomальное поведение при давлении около 1 ГПа: она резко снижается при давлении около 1 ГПа и достигает минимального значения $\sim 1.42 \text{ \AA}$ при давлении около 4-6 ГПа. На рис. 1.14 сопоставляются зависимости от давления h и T_c [14, 65]. Хорошо видно, что обе зависимости демонстрируют аномалию при давлениях 1-2 ГПа, а T_c значительно увеличивается выше этой аномалии, что подразумевает прямую корреляцию между T_c и высотой аниона. Как показано на вставке рис. 1.13 (e), вызванный давлением переход от орторомбической структуры к гексагональной наблюдается при давлении выше 6 ГПа. Как показано на фазовой диаграмме давление–температура для $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ (рис. 1.15), T_c начинает уменьшаться при возникновении перехода из орторомбической в гексагональную структуру. Ключевым моментом для достижения высоких значений T_c в этой системе является стабилизация орторомбической или тетрагональной кристаллической структуры при высоком давлении.

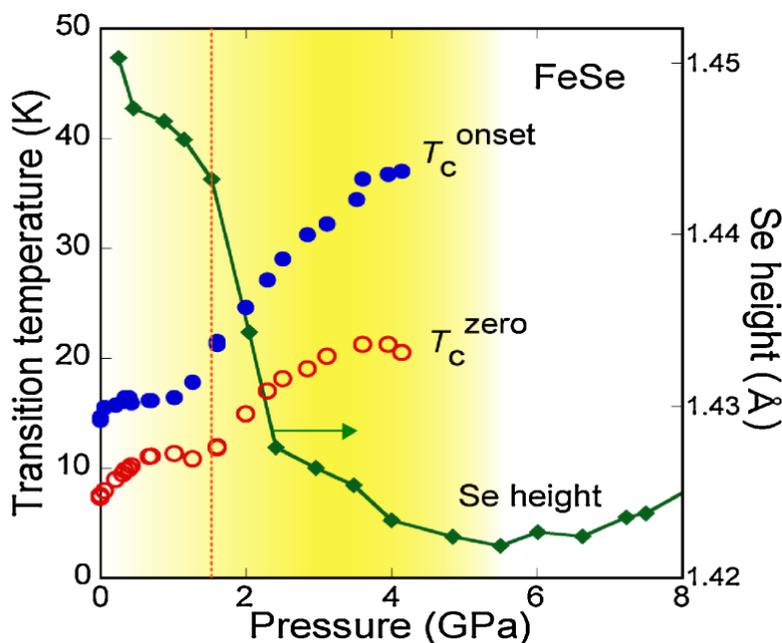


Рис. 1.14. Зависимость T_c и высоты аниона h от давления. Обе зависимости демонстрируют аномалии вблизи 1-2 ГПа [14].

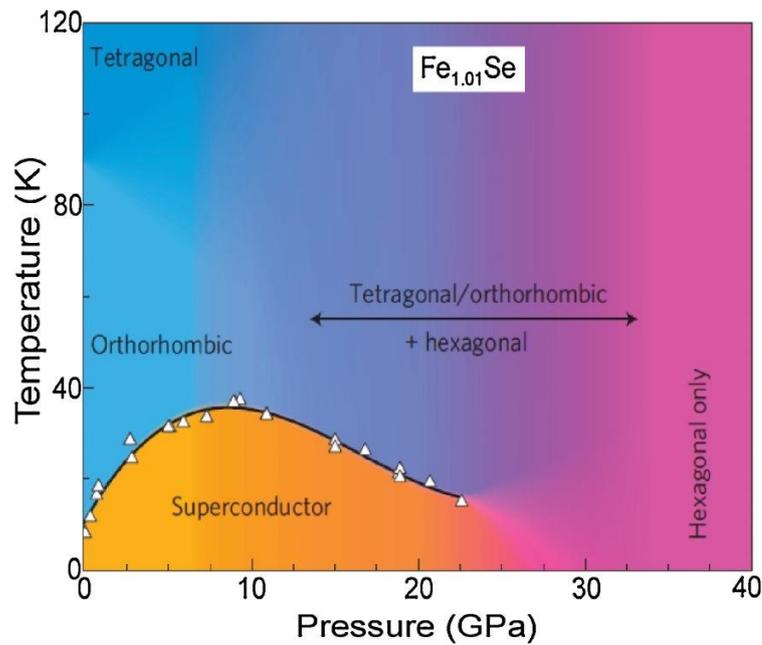


Рис.1.15. Фазовая диаграмма давление-температура соединения $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ [34].

1.2.2 Fe(Se, Te)

В системе $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ со структурой типа PbO в области концентраций $0 < x < 1$ увеличение концентрации теллура оказывает сильное влияние на сверхпроводимость [3,4]: критическая температура демонстрирует куполообразную зависимость от содержания теллура в соединении и достигает максимального значения $T_c = 15$ К при содержании теллура 50 - 70 ат. % (см. таблицу 1.2 и рис. 1.16, 1.17).

Как и в незамещенном FeSe, в поликристаллических образцах соединений $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ критическая температура также увеличивается при приложении давления. В обеих системах критическая температура увеличивается до 27 К при приложении давления 1.5 ГПа и может быть увеличена до 37 К [11, 34]. Структурное искажение приводит к изменению параметров решетки, и, как полагается, это напрямую связано с возникновением сверхпроводимости в этих материалах [48, 49, 68].

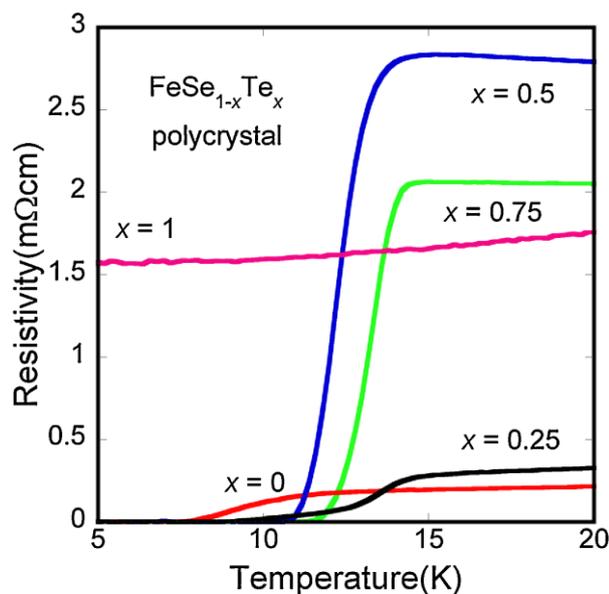


Рис. 1.16. Температурная зависимость электрического сопротивления вблизи сверхпроводящего перехода в соединениях $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [3].

Таблица 1.2. Химический состав и критическая температура соединений $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [3, 4].

Исходный состав	T_c^{onset} (K)	ΔT_c (K)
$\text{FeSe}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$	8.9	3.8
$\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	13.1	2.2
$\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$	13.1	2.8
$\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$	13.6	1.5
$\text{FeSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$	11.5	2.3

Для системы $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ с низкой концентрацией избыточного Fe на основании большого количества экспериментальных данных [69] была построена фазовая диаграмма (рис. 1.18). Структурный фазовый переход из тетрагональной в орторомбическую структуру, наблюдаемый в FeSe, подавляется при увеличении концентрации Te. Самая высокая T_c наблюдается в тетрагональной фазе вблизи $x = 0.5$. Дальнейшее увеличение содержания теллура приводит к снижению T_c , возникновению антиферромагнитного упорядочения, сопровождающему тетрагонально-моноклинное искажение, и последующему исчезновению объёмной сверхпроводимости.

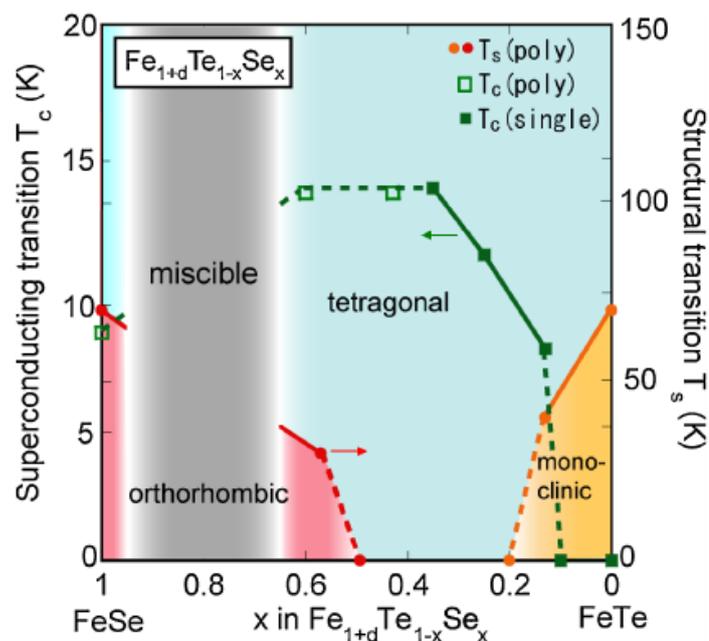


Рис. 1.17. Фазовая диаграмма $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ с низким избыточным содержанием железа. Структурный фазовый переход из тетрагональной в орторомбическую структуру подавляется с ростом содержания теллура [69].

1.2.3 Fe(Se, S)

На рис. 1.18 приведены температурные зависимости сопротивления материалов системы $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ в области сверхпроводящего перехода. Структурный фазовый переход из тетрагональной в орторомбическую структуру, характерный для FeSe, подавляется при замещении селена 10 ат.% серы, а величина критической температуры слабо растёт и достигает максимального значения при $x = 0.2$ [15, 70]. Начиная с $x = 0.3$ критическая температура резко уменьшается, а для материала с $x = 0.4$ состояния с нулевым сопротивлением не удаётся достичь. Фазовая диаграмма системы $\text{Fe}_{1+d}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ с небольшим избытком железа приведена на рис. 1.19. Сравнение фазовых диаграмм систем $\text{Fe}_{1+d}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1+d}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ показывает, что для улучшения сверхпроводящих качеств FeSe замещение селена теллуром более предпочтительно, чем замещение селена серой.

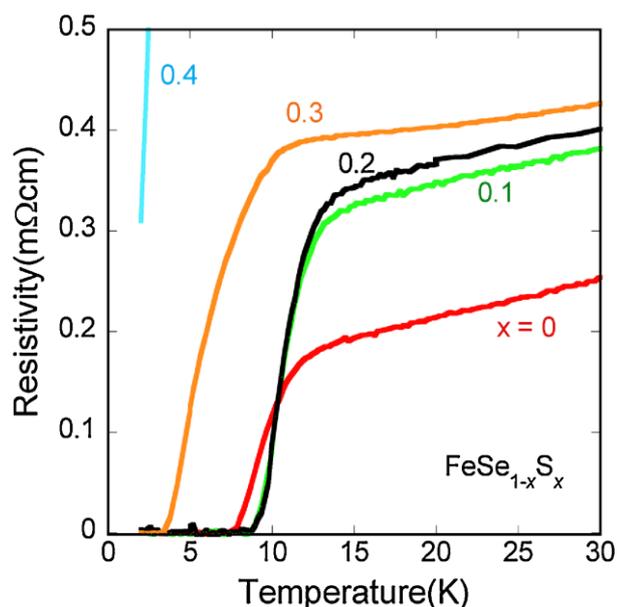


Рис. 1.18. Температурная зависимость сопротивления системы $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ в области сверхпроводящего перехода [70].

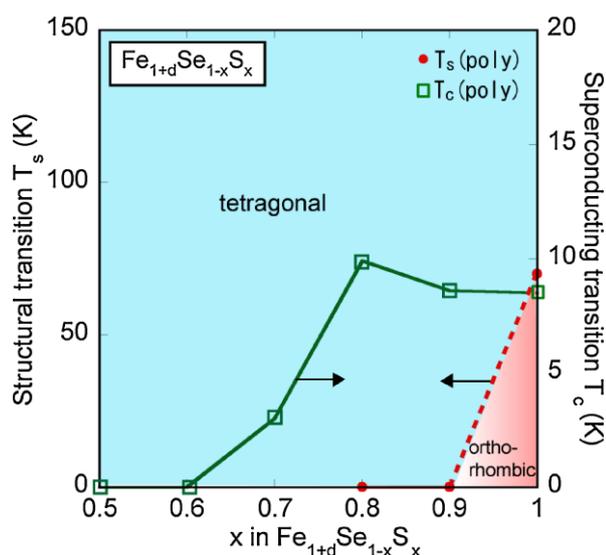


Рис. 1.19. Фазовая диаграмма $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [70].

1.2.4 Fe(Te, S)

FeTe демонстрирует антиферромагнитное упорядочение около 70 К, где наблюдается аномалия на кривой удельного сопротивления от температуры, и не проявляет сверхпроводимость [17, 71]. Как и частичное замещение теллура селеном, замещение теллура серой подавляет антиферромагнитное упорядочение и индуцирует сверхпроводимость в FeTe

[3,70]. На рис. 1.20 показаны температурные зависимости сопротивления соединений $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$, $\text{FeTe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$, $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$. При содержании серы $x = 0.1$ и $x = 0.2$ сверхпроводимость наблюдается при $T_c^{\text{onset}} \sim 10$ К.

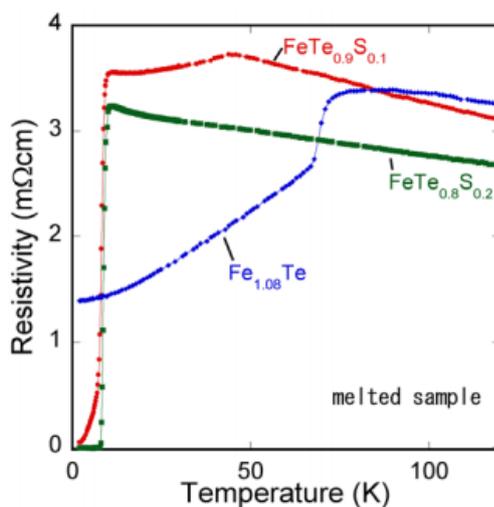


Рис. 1.20. Температурные зависимости сопротивления материалов $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ [17].

На рис. 1.21 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости материалов $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$. Несмотря на то, что в сверхпроводящих образцах достигается состояние с нулевым сопротивлением, объемная доля сверхпроводящей фазы, оцененная по величине магнитной восприимчивости, составляла менее 20 % для образца $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$, что означает неоднородность образца и недостаточность допирования серой. Метод твердофазных реакций позволяет синтезировать почти однофазные образцы, однако в случае соединений $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ сверхпроводимость, как предполагается, возникает в нитевидных неоднородностях материала. Трудность при синтезе $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ заключается в наличии предела растворимости серы в тетрагональной фазе, который обусловлен, по-видимому, различием ионных радиусов серы и теллура. На рис. 1.22 представлена фазовая диаграмма соединений $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$. S заменой Te подавляет магнитное упорядочение в FeTe и индуцирует сверхпроводимость, как и в $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

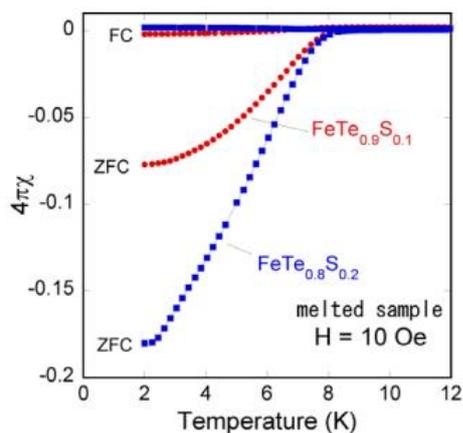


Рис. 1.21. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений $\text{FeTe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ и $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ [17].

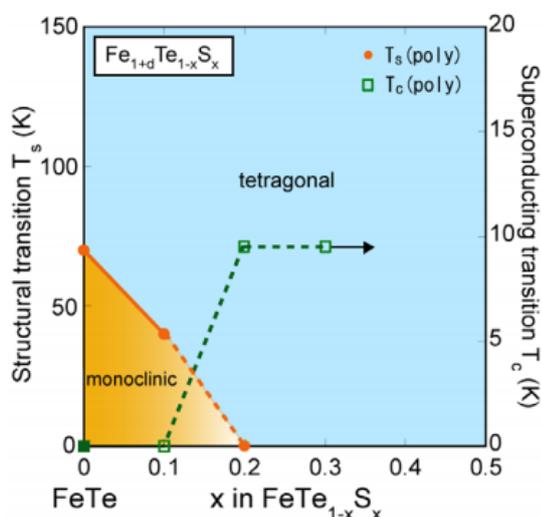


Рис. 1.22. Фазовая диаграмма системы $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ [69].

На рис. 1.23 и 1.24 показаны температурные зависимости сопротивления и магнитной восприимчивости, соответственно, для образцов $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ с различной длительностью выдержки на воздухе. Состояние с нулевым сопротивлением появилось через несколько дней, а T_c^{offset} достигло величины 7.2 К спустя 110 дней. Объёмная доля сверхпроводящей фазы, определённая из величины магнитной восприимчивости, также увеличилась с 0 до 48.5 %. Для определения того, какая именно составляющая воздуха влияет на индуцирование сверхпроводимости, авторы провели измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости образцов $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$, хранившихся в вакууме, воде, кислородной и азотной атмосферах

в течение нескольких дней. Таким образом, было определено, что именно водяные пары, содержащиеся в воздухе, индуцируют объёмную сверхпроводимость в $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$, поскольку только хранившийся в воде образец показал диамагнитный сигнал, свидетельствующий о появлении сверхпроводимости. Кислород, однако, также оказывает влияние на сверхпроводимость: в работе Мидзугучи [72] было показано, что при отжиге образца $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ в кислороде при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ также индуцируется сверхпроводимость. Более того, отожжённый в кислороде образец демонстрирует более резкий сверхпроводящий переход и почти 100 % объёмную долю сверхпроводящей фазы (рис. 1.25). Общий вид температурной зависимости сопротивления также изменяется после отжига в кислороде: начиная со 100 К наблюдается такой же широкий горб, как и в оптимально допированном $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

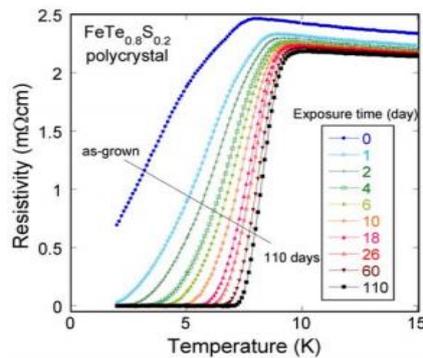


Рис. 1.23. Температурные зависимости сопротивления образца $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ в области сверхпроводящего перехода в зависимости от длительности выдержки на воздухе [72].

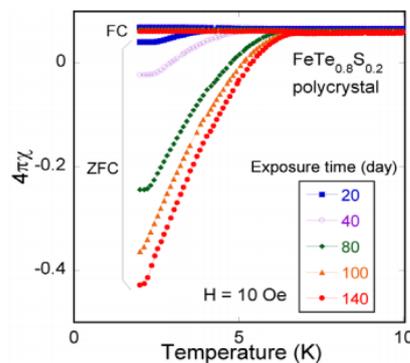


Рис. 1.24. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ в области сверхпроводящего перехода в зависимости от длительности выдержки на воздухе [72].

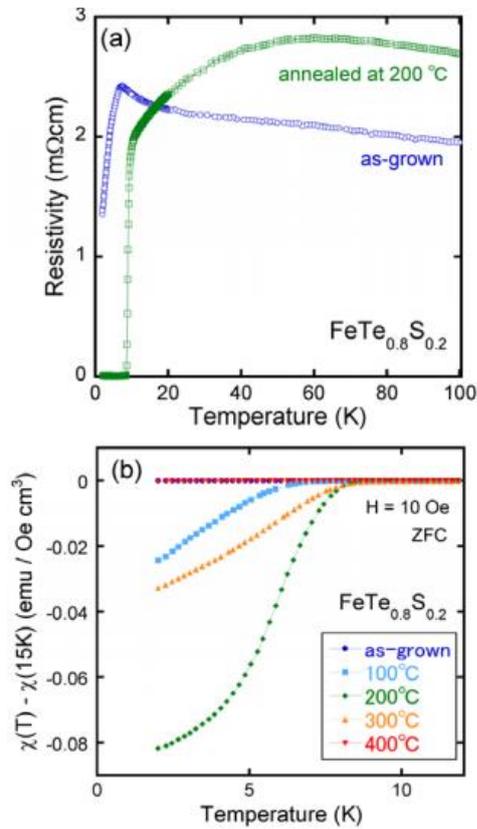


Рис. 1.25. Температурные зависимости сопротивления только что синтезированных и отожжённых в атмосфере кислорода при разных температурах образцов FeTe_{0.8}S_{0.2} [72].

1.3 Влияние давления

Как сказано выше, приложенное внешнее давление значительно влияет на сверхпроводящие свойства халькогенидов железа. В этом разделе рассмотрим более подробно влияние давления на сверхпроводящие свойства каждой из квазибинарных систем Fe-халькоген.

1.3.1 Система FeTe_{1-x}Se_x

Среди всех квазибинарных халькогенидов железа система FeTe_{1-x}Se_x демонстрирует самую высокую T_c при атмосферном давлении. В ней, как и в незамещенном FeSe, давление положительно влияет на сверхпроводимость [7,8-73]. На рис. 1.26 [8] (a) приведены температурные зависимости сопротивления соединения Fe_{1.03}Te_{0.43}Se_{0.57} при высоких давлениях (до 11.9 ГПа), а на рис. 1.26 (b) - фазовая диаграмма давление-температура, построенная по данным рентгеноструктурного анализа. Индуцированный

давлением структурный фазовый переход из орторомбической в моноклинную структуру наблюдается при давлениях 2 - 3 ГПа, и при превышении этого давления величина T_c начинает уменьшаться. Для $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ наблюдается похожая зависимость T_c от давления, как показано на рис. 1.27. Более того, и на сверхпроводящие свойства материала $\text{FeTe}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$, близкого по содержанию халькогенов к области антиферромагнитного порядка, давление также влияет положительно. На рис. 1.28 приведена температурная зависимость намагниченности в зависимости от внешнего давления (до 0.99 ГПа) соединения $\text{FeTe}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$. Увеличение давления приводит к росту T_c и объёмной доли сверхпроводящей фазы.

Для исследования корреляции между сверхпроводимостью и магнетизмом в работе [74] были проведены ЯМР измерения на ядрах теллура. Как показано на Рис. 1.29, T_c увеличивается с ростом величины $1/T_1T$ при приложении высокого давления, что говорит о прямой связи между увеличением антиферромагнитных спиновых флуктуаций и ростом T_c в материале $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ [74].

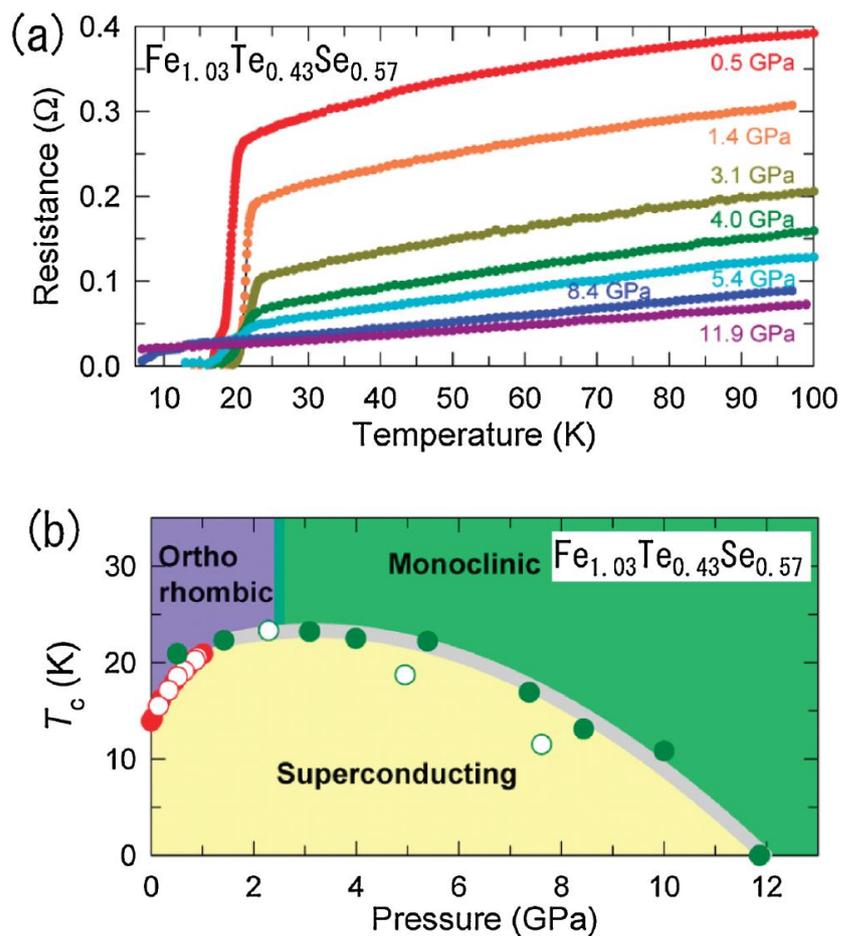


Рис. 1.26. (a) Температурная зависимость сопротивления образца $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.43}\text{Se}_{0.57}$ при высоких давлениях; (b) фазовая диаграмма давление-температура соединения $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.43}\text{Se}_{0.57}$ [8].

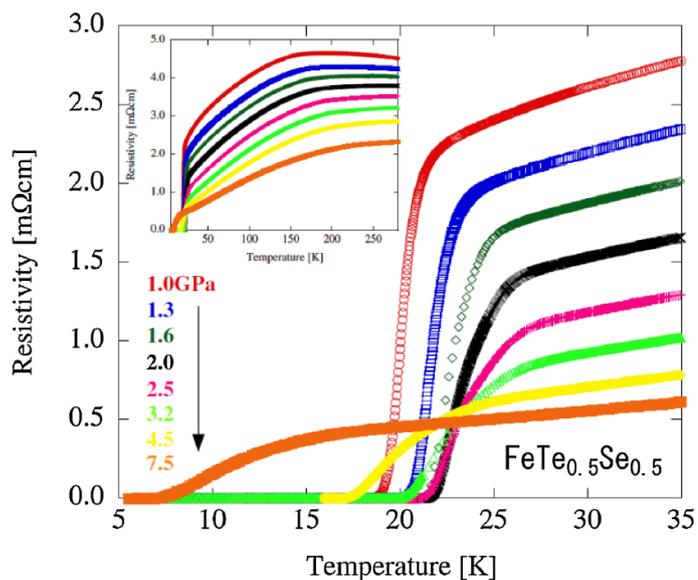


Рис. 1.27. Температурная зависимость сопротивления образца $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ в области температуры перехода при высоких давлениях (до 7.5 ГПа) [7].

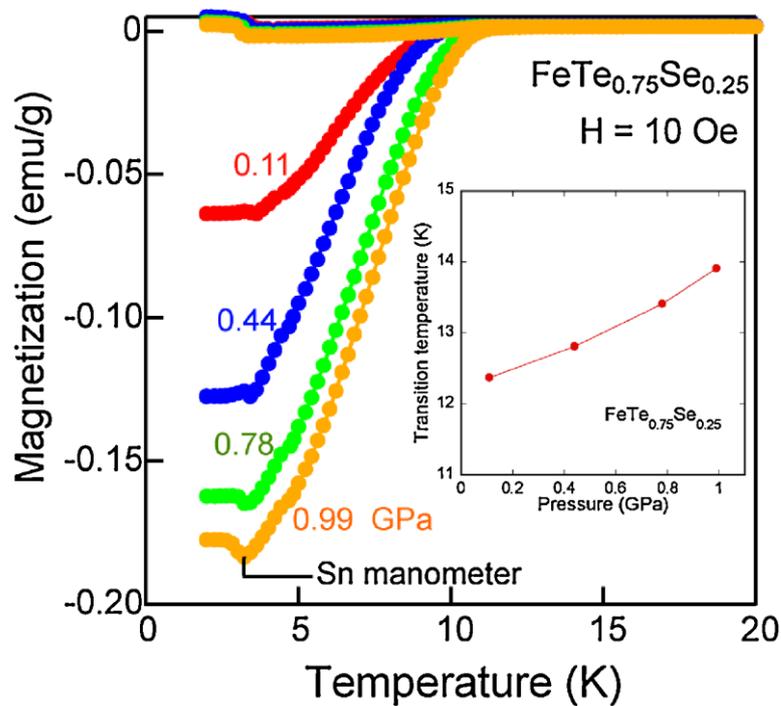


Рис. 1.28. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{FeTe}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ при высоких давлениях (до 0.99 ГПа). На вставке показана зависимость T_c , полученной по данным магнитных измерений, от давления.

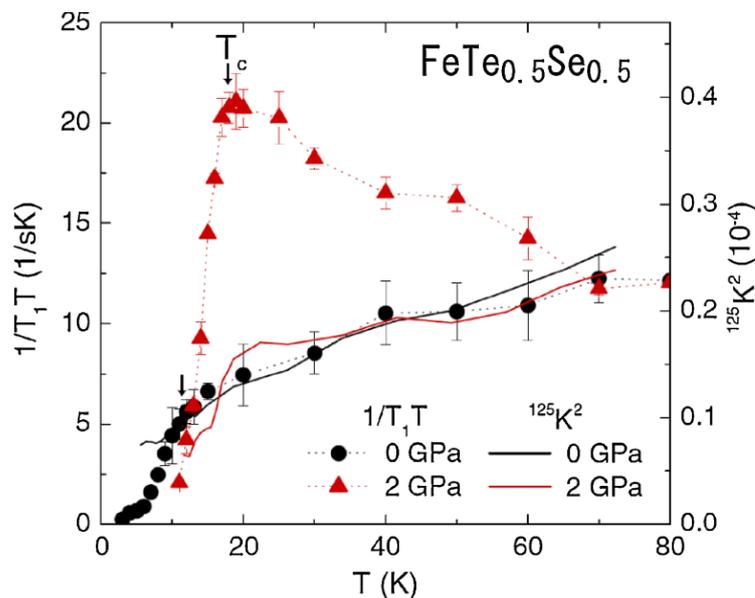


Рис. 1.29. Температурная зависимость величин $1/T_1T$ (см. пояснение в разделе 1.2.1) и $^{125}\text{K}^2$ для материала $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ [74].

1.3.2 Системы $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ и $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$

Как уже отмечалось выше, в системе $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ соединение FeTe ($x = 0$) обладает антиферромагнитным упорядочением ниже 70 К и не испытывает

перехода в сверхпроводящее состояние. Поскольку были получены данные об индуцировании сверхпроводимости приложением давления FeAs-системах, например, в соединениях AFe_2As_2 ($A = Ca, Eu, Sr, Ba$) [75-78], то можно было предполагать, что в FeTe тоже может появиться сверхпроводимость под действием давления. На рис. 1.30 (а) приведена температурная зависимость удельного сопротивления образца $FeTe_{0.92}$ при высоких давлениях до 2.5 ГПа [79]. Температуры, при которых наблюдаются резистивные аномалии, отмечены на фазовой диаграмме температура-давление (рис. 1.30 (б)). Хотя аномалия, соответствующая антиферромагнитному упорядочению, подавляется, появляется другая, несверхпроводящая, фаза высокого давления. Структурный анализ при высоком давлении показал, что фаза высокого давления представляет собой сколлапсировавшую тетрагональную фазу, которая наблюдается также в соединении $CaFe_2As_2$ (рис. 1.31) [80]. То есть, гидростатическое давление не приводит к возникновению сверхпроводимости в FeTe [81]. Тем не менее, в работе [82] сообщается, что при приложении растягивающего напряжения к тонкоплёночным образцам FeTe сверхпроводимость всё-таки возникает, что свидетельствует о важности анизотропных деформаций для реализации сверхпроводящего состояния.

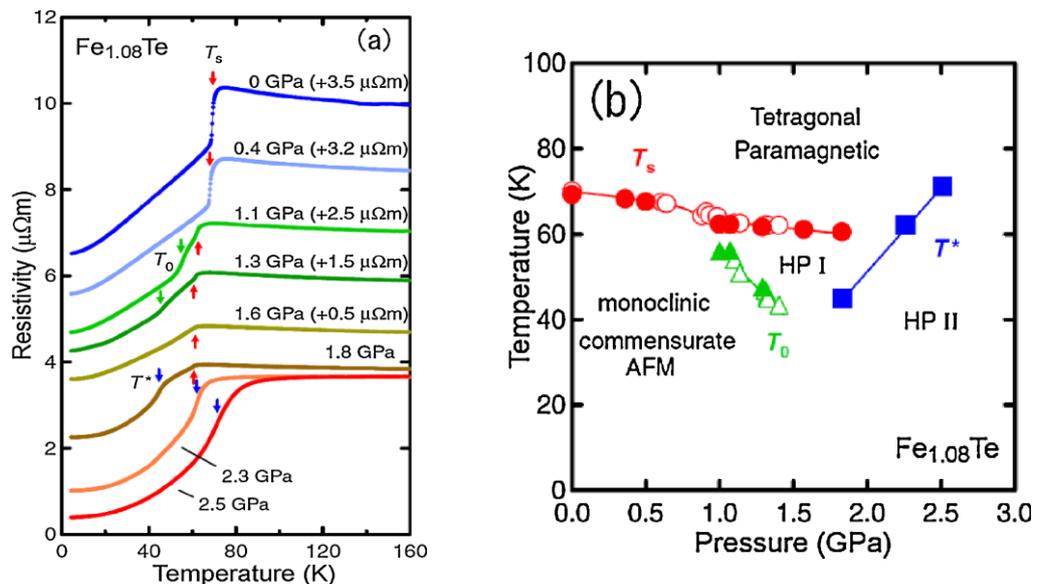


Рис. 1.30. (а) Температурная зависимость сопротивления образца $Fe_{1.08}Te$ при высоких давлениях (до 2.5 ГПа); (б) фазовая диаграмма давление-температура для $Fe_{1.08}Te$ [79].

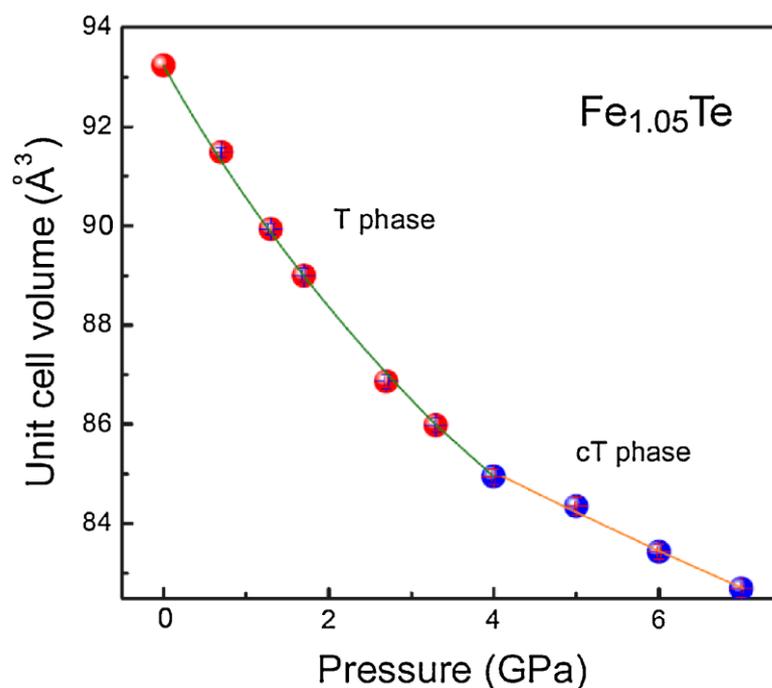


Рис. 1.31. Зависимость объема элементарной ячейки от давления при 300 К образца $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. Фаза высокого давления – это сколлапсировавшая тетрагональная фаза [81].

В отличие от FeSe и $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, в системе $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ давление оказывает отрицательное влияние на величину критической температуры [14]. На рис.1.32 (а) показана температурная зависимость удельного сопротивления образца $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ образца, сверхпроводимость в котором была вызвана выдержкой на воздухе. Как T_c^{onset} , так и T_c^0 , оцененные по данным измерений сопротивления, монотонно уменьшаются с увеличением давления (рис. 1.32 (б)). Как было показано на рис. 1.17, 1.22, в области концентраций теллура близких к соединения FeTe наблюдается антиферромагнитная моноклинная фаза. Следовательно, отрицательное влияние высокого давления в $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ может быть связано с магнетизмом. В самом деле, в системе $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ увеличение содержания теллура приводит к нивелированию положительного влияния давления на критическую температуру.

На рис. 1.33 приведена температурная зависимость намагниченности образца $\text{FeSe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ при высоких давлениях (до 0.76 ГПа) [73]. Как показано на вставке рис. 32, T_c демонстрирует куполообразную зависимость от давления.

Купол может соответствовать фазе низкого давления в FeSe, которая показана на рис. 1.14.

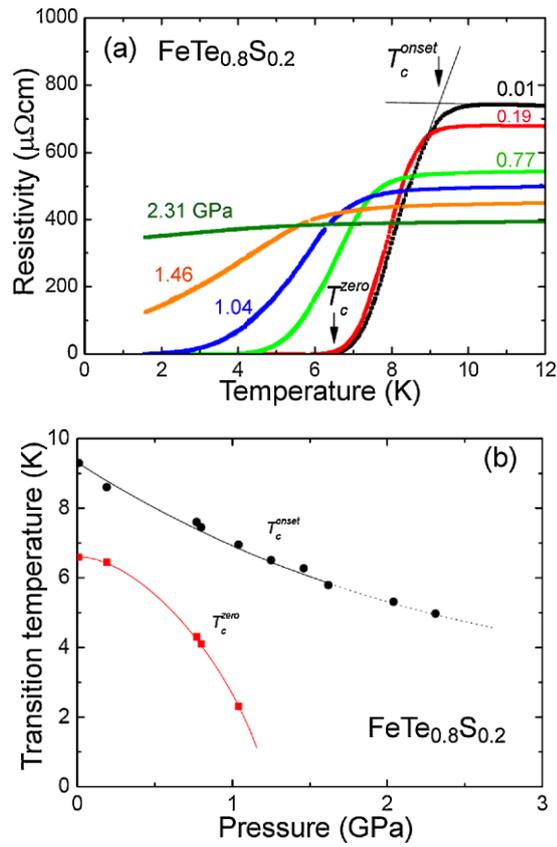


Рис. 1.32. (а) Температурные зависимости сопротивления образца FeSe_{0.8}S_{0.2} при высоких давлениях (до 2.31 ГПа); (б) зависимость T_c^{onset} и T_c^0 от давления в образце FeTe_{0.8}S_{0.2} [14].

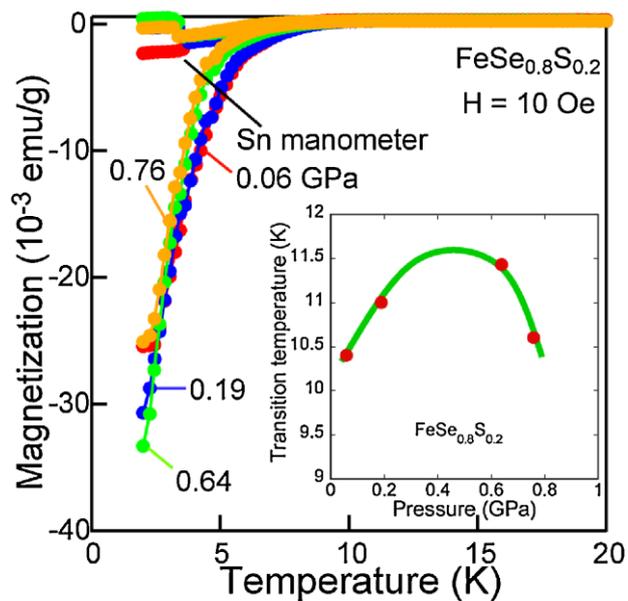


Рис. 1.33. Температурные зависимости намагниченности образца FeSe_{0.8}S_{0.2} при высоких давлениях (до 0.76 ГПа). На вставке показана зависимость T_c от давления для образца FeSe_{0.8}S_{0.2} [73].

1.4 Влияние допирования или замещения переходными металлами на сверхпроводящие свойства халькогенидов железа

Свойства системы 11-FeSe можно изменить путём легирования 3d-переходными металлами (Mn, Co, Ni, Cu, и т.д.). Исследованию свойств таких материалов посвящено достаточно много работ (см., например, [83-86]). В работе [84], например, авторы обнаружили, что введение 2.5 ат. % Co вместо Fe уменьшает T_c до 4 К, а уже при концентрации кобальта 5 ат. % сверхпроводимость полностью пропадает, хотя до 20 ат. % кобальта материалы по-прежнему остаются металлами (см. рис. 1.34).

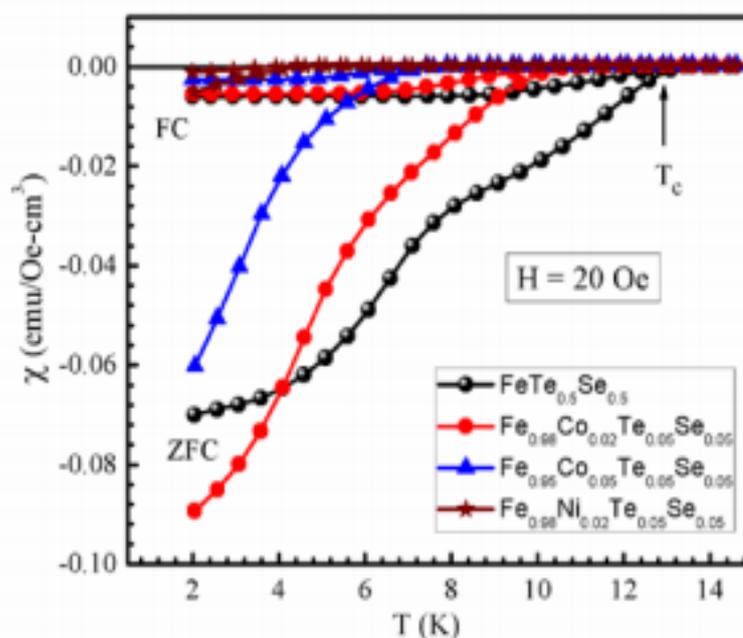


Рис. 1.34. DC магнитная восприимчивость образцов FeSe_{0.5}Te_{0.5}, Fe_{0.98}Co_{0.02}Se_{0.05}Te_{0.5}, Fe_{0.95}Co_{0.05}Se_{0.05}Te_{0.5} и Fe_{0.98}Ni_{0.02}Se_{0.05}Te_{0.5} в ZFC и FC режимах в поле 20 Э [84].

Среди других 3d-переходных металлов медь, по-видимому, наиболее сильно снижает T_c . Замещение железа всего лишь 1.5 ат. % меди приводит к полному отсутствию диамагнетизма [84]. Ещё более интересно то, что при 4 ат. % меди материалы становятся диэлектриками [3, 4]. Анализ температурной зависимости сопротивления позволяет предположить, что образец, содержащий 10 ат. % меди является мотовским изолятором [86] (рис. 1.35). Этот результат важен для установления природы электронных

корреляций в халькогенидах железа. Частичное замещение никелем также приводит к уменьшению T_c [70, 87], но даже при концентрациях никеля выше 20 ат. % материалы не становятся диэлектриками [70]. Замещение железа марганцем оказывает слабое влияние на T_c , и материалы остаются металлами и переходят в сверхпроводящее состояние до 5.5 ат. % марганца [86].

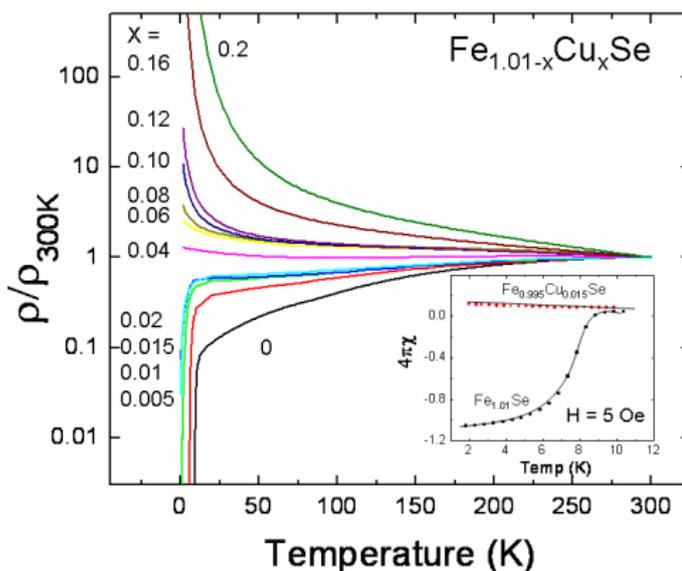


Рис. 1.35. Температурная зависимость удельного сопротивления для $\text{Fe}_{1.01}\text{Cu}_x\text{Se}$ образцов [86].

А. К. Yadav и др. [7] изучали влияние замещения переходного металла ($T = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni), вместо избытка Fe в Fe_{1-x}Se сверхпроводниках. Они обнаружили, что все полученные образцы с замещением атомами переходного металла содержат как тетрагональную, так и гексагональную фазу. Температура сверхпроводящего перехода повышается на 10% до 30%, когда замещающие атомы переходного металла обладают большим ионным радиусом по сравнению с Fe , однако замещение железа ионами переходного металла с меньшим радиусом уменьшает величину T_c . Оптимальная концентрация для достижения высокой критической температуры T_c оказывается различной для различных замещающих переходных металлов. Было обнаружено, что количество гексагональной фазы (химическое давление) и ионного радиуса замещаемого

переходного металла может играть определенную роль в повышении T_c [88, 89].

Аналогичные исследования были проведены в системе $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$, А. М. Zhang и др [90, 91] синтезировали сверхпроводящее исходное соединение $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ и образцы, в которых железо замещалось атомами переходных металлов (5% ат. % Mn, Co, Ni, Cu и Zn). Транспортные и магнитные измерения показывают, что значения T_c изменяются лишь незначительно, до 14.9 и 11.9 К соответственно, замещением Mn и Co. Однако сверхпроводимость разрушается полностью в образцах с 5% Ni и Cu легирования. Эти результаты показывают, что сверхпроводимость зависит от локального магнитного момента замещающего атома и от изменения концентрации носителей, вызванных замещением. Результаты, полученные для систем 1:1 очень сильно отличаются от эффекта замещения в материалах на основе FeAs, что может быть связано с различными магнитными свойствами этих двух систем.

1.5 Постановка задачи

Как следует из обзора, на сверхпроводящие свойства тетрагональных соединений типа FeSe наряду с приложением давления сильное влияние оказывают замещения в подрешетке железа и халькогена, наличие неоднородностей и напряжений. При исследовании квазибинарных систем было установлено, что для тетрагональной фазы со структурой типа PbO существуют разные пределы замещения для различных халькогенов. Так, для $Fe_{1.02}Se_{1-x}S_x$ предел замещения $x_c = 0,3$ [72], $x_c \sim 0,15-0,3$ [72-74] для $Fe_{1.02}Te_{1-x}S_x$ и в случае Se-Te замещения в системе $Fe_{1.02}Te_{1-x}Se_x$ замещение может происходить в более широких пределах ($x_c > 0,5$) [71]. При превышении предельных концентраций в этих системах наблюдается появление других фаз, прежде всего фаз со структурой типа NiAs. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние смешивания трех халькогенов на свойства систем типа Fe(S,Se,Te), а также изучить эффект замещения и допирования

атомами переходных металлов в широком интервале концентраций. Учитывая наличие разных пределов растворимости халькогенов разного сорта в тетрагональной и в гексагональной фазах, можно было ожидать, что сосуществование различных фаз в образцах окажет влияние на сверхпроводящие свойства образцов.

Целью настоящей работы являлось установление влияния изменений химического состава и соотношения фаз в условиях ограниченной растворимости на формирование сверхпроводящих свойств халькогенидов железа с составом близким к эквипотенциальному.

Для достижения этой цели решались конкретные задачи:

- синтез халькогенидов железа с тройной смесью халькогенов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$;
- синтез халькогенидов железа $\text{Fe}_{1.02\pm x}\text{M}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Pd}$) с замещением или допированием по подрешетке железа;
- синтез железodefицитных относительно эквипотенциального состава халькогенидов типа $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с замещением селена теллуром;
- исследование фазового состава и кристаллической структуры фаз, определение границ существования фаз в образцах, выявление закономерностей изменения структурных параметров фаз при изменении химического состава и условий термических обработок;
- исследование изменений электрических свойств синтезированных соединений в зависимости от концентрации компонентов, фазового состава образцов и условий термообработок.

Для изучения влияния смешивания халькогенов нами в качестве исходных были выбраны системы с составом около $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, для которого ранее наблюдались максимальные значения критических температур при

нормальном давлении. В этих выбранных системах производилось замещение селена или теллура атомами серы.

Для изучения влияния замещения в подрешетке железа или допирования атомами других переходных элементов нами был выбран титан из ряда 3d элементов и палладий, принадлежащий к 4d переходным металлам. Оба эти элемента являются парамагнетиками в металлическом состоянии.

В качестве объектов для изучения влияния сосуществования разных фаз на сверхпроводящие свойства нами была выбрана система $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$, так как из анализа фазовых диаграмм Fe-Se и Fe-Te следовало, что отсутствие на фазовой диаграмме соединения Fe_7Te_8 должно привести к фазовому расслоению и к возможному образованию тетрагональной сверхпроводящей фазы наряду с гексагональной магнитоупорядоченной фазой типа NiAs.

Глава 2 Методика эксперимента.

2.1 Синтез и аттестация образцов

2.1.1 Методика получения сверхпроводящих образцов с тройной смесью халькогенов

Для решения поставленных задач были приготовлены серии образцов, перечисленные в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Составы синтезированных образцов с тройной смесью халькогенов.

№.	Состав	(x)
1	$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.3}\text{Se}_{0.7-x}\text{S}_x$	$x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7.$
2	$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.6-x}\text{S}_x$	$x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6.$
3	$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$	$x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5.$
4	$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4-x}\text{S}_x$	$x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4.$
5	$\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7-x}\text{S}_x$	$x= 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7.$
6	$\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6-x}\text{S}_x$	$x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6.$
7	$\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$	$x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5.$
8	$\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$	$x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4.$

Все образцы синтезировали методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Исходными материалами были карбонильное железо (чистота 99.98), S, Se и Te марки ОСЧ (чистота 99.999). Первый нагрев ампул в печи выполнялся очень медленно со скоростью около 5 °С/минут до температуры 700 °С с промежуточной выдержкой при 200°С и 400 °С в течение 6 часов при каждой температуре. Медленный ступенчатый нагрев позволял избегать вскипания серы и селена и обеспечивал протекание реакций в твердом состоянии. Затем образцы отжигались при температуре 700 °С в течении 120 часов. Для достижения гомогенности образцы подвергались термообработке два раза. Сначала полученные образцы измельчали в ступке, затем прессовали в таблетки,

герметизировали в вакуумированных кварцевых трубках и отжигали при 500 °С в течение 10 часов, а затем при 700 °С в течение 120 часов. После первого гомогенизирующего отжига образцы снова измельчали, прессовали в таблетки, повторно запаивали в вакуумированные кварцевые трубки и отжигали еще при температуре 700 °С в течение 120 часов. Чтобы достичь максимальной однородности образцов $Fe_{1.02}Se_yTe_{0.5-x}S_x$ мы использовали тройные сплавы халькогенов в качестве прекурсоров вместо простой смеси. Для этого исходные элементы (селен, теллур и сера) в необходимых пропорциях помещали в вакуумированные кварцевые ампулы и выдерживали при 200 °С в течение 2 ч, а затем при 400 °С еще в течение 2 ч, после чего охлаждали. Полученный таким образом сплав халькогенов измельчался в ступке и смешивался с нужным количеством порошка железа для последующей процедуры твердофазного синтеза.

Кроме этих поликристаллических образцов, были получены крупнозернистые образцы с номинальными составами $Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.4}S_{0.1}$ и $Fe_{1.02}Se_{0.4}Te_{0.3}S_{0.3}$ путем плавления при 950°С с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в течение 48 ч. В этом случае поликристаллический образец помещался в двухстенную кварцевую ампулу, которая вакуумировалась, отпаивалась и помещалась в вертикальную печь сопротивления, обладающую температурным градиентом.

2.1.2 Синтез образцов типа $Fe(Se,Te)$ с замещением по подрешетке железа и образцов $Fe_7(Se_{1-x}Te_x)_8$

Для исследования влияния замещения железа атомами других переходных металлов и допирования методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах были получены поликристаллические образцы $Fe_{1.02}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$, $Fe_{1.02-x}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ и $Fe_{1.02}Pd_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ (Табл. 2.2).

Таблица 2.2. Составы синтезированных образцов с дупированием и замещением по подрешетке железа.

No.	Состав	(x)
1	$\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	$x= 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.15, 0.2.$
2	$\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	$x= 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.15, 0.2.$
3	$\text{Fe}_{1.02}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	$x= 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2.$

Исходными материалами были те же, что и при синтезе соединений описанных выше, а также Ti (чистота 99.99) и Pd (чистота 99.9). Поликристаллические образцы получали по методике, описанной выше. Также путем переплавки были приготовлены крупнозернистые образцы. Аналогичным методом были получены поликристаллические образцы с номинальными составами $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ ($x = 0 - 0.8$).

После первичной процедуры синтеза, описанной выше, образцы дополнительно подвергались термообработке при 700 °C в течение 48 часов в запаянных кварцевых трубках, после чего ампулы с образцами доставались из печи и охлаждались на воздухе до комнатной температуры.

Кроме этого крупнозернистые образцы с номинальными составами $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$ и $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$ были приготовлены путем плавления при 950 °C с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 48 часов.

2.2 Методы аттестации синтезированных образцов

2.2.1 Дифракция рентгеновского излучения

Для определения кристаллической структуры и фазового состава синтезированных соединений использовали методы рентгеноструктурного и анализа на порошковых материалах.

Рентгеновские дифрактограммы порошковых образцов при комнатной температуре получали в $\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$ излучении с использованием рентгеновского

дифрактометра Bruker D8 ADVANCE, оснащенного зеркалом Гёбеля для монохроматизации пучка и щелями Соллера для ограничения расхождения пучка. Кроме того, для ряда образцов съемка на дифрактометре Bruker производилась с использованием позиционно-чувствительного детектора LynxEye.

Расшифровка полученных дифрактограмм проводилась по методу Ритвельда с помощью программного пакета FullProf [92]. Методика уточнения основана на анализе профильных интенсивностей (Le Bail fit).

Рентгеновская аттестация образцов и уточнение кристаллических структур выполнялись на кафедре физики конденсированного состояния ИЕН УрФУ совместно с к.ф.-м.н., доцентом Н.В. Селезневой.

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) основан на взаимодействии электронного пучка с образцом и предназначен для получения изображения поверхности объекта с нанометровым разрешением, а также для анализа химического состава. Принцип работы микроскопа заключается в сканировании поверхности образца сфокусированным электронным пучком и детектировании сигнала вторичных и отраженных электронов, образованных в результате взаимодействия первичного пучка электронов с поверхностью образца. При этом изображения строятся по точкам при векторном сканировании поверхности. Основными типами регистрируемых сигналов являются: сигналы детекторов вторичных электронов (визуализации морфологии поверхности) и отраженных электронов (режим фазового контраста), характеристическое рентгеновское излучение (рентгеноспектральный микроанализ). В режиме регистрации вторичных электронов разрешающая способность СЭМ максимальна (до 1 нм). Использование узкого электронного пучка СЭМ позволяет достигать большой глубины резкости (0.6-0.8 мм) и получать четкие электронно-

микроскопические изображения с характерным трехмерным эффектом для объектов со сложным рельефом. Это свойство СЭМ используется для определения поверхностной структуры объекта. Отражённые электроны – это электроны пучка, отражённые от образца упругим рассеиванием. Они используются совместно с энергодисперсионным (EDX) анализом характеристических спектров рентгеновского излучения, поскольку интенсивность сигнала отраженных электронов линейно связана со средним атомным номером засвечиваемой области образца. Изображения в отраженных электронах несут информацию о распределении различных элементов в поверхностном слое образца. Исследования поверхности образцов и состава фаз в настоящей работе выполнялись на крупных зернах, взятых из слитков после переплавки поликристаллических образцов. Погрешность в определении элементного состава фаз не превышала 1 ат. %. Исследования проводились на сканирующем микроскопе Carl Zeiss AURIGA Crossbeam Workstation Уральском Центре Коллективного Пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ совместно к.ф.-м.н Д.К. Кузнецовым.

2.3 Методы исследования физических свойств

2.3.1 Измерение электрического сопротивления

Измерение температурных зависимостей электрического сопротивления проводилось стандартным 4-х контактным способом на постоянном токе на кафедре физики конденсированного состояния ИЕН УрФУ на установке с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204 в интервале температур 8 - 300 К. Погрешность в определении температуры не превышала ± 0.1 К в диапазоне 2 - 50 К и ± 0.5 в диапазоне 50 - 350 К.

Образец для измерения электросопротивления представлял собой спечённую прессовку правильной геометрической формы (в форме прямоугольного параллелепипеда) с размерами около $2 \times 2 \times 5$ мм³. К образцу с

помощью токопроводящей серебряной пасты прикреплялись 4 контакта из медной проволоки диаметром 0.1 мм. Образец располагался на медном держателе, на котором были размещены нагреватель и термометр.

Измерения электрического сопротивления в различных магнитных полях с индукцией до 10 Тл в интервале температур от 4 до 20 К с целью определения критических полей были выполнены на крупном зерне образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с размерами около $2 \times 2.5 \times 3 \text{ мм}^3$ на кафедре физики конденсированного состояния ИЕН УрФУ с помощью установки DMS1000 (фирма Dryogenic, Англия). Измерения проводилась совместно с к.ф.- м.н А.А. Шерстобитовым.

2.3.2 Измерение намагниченности образцов

Полевые и температурные зависимости намагниченности образцов измерялись на SQUID-магнитометре MPMS-XL7 EC (Quantum Design) в температурном интервале 2–400 К и в магнитных полях до 70 кЭ в ИЕНУрФУ совместно с к.ф.-м.н. А.С. Волеговым. Из данных по намагниченности образцов, полученных при 2 К, т.е. ниже критической температуры, мы определяли объёмную долю сверхпроводящей фазы в образцов, исходя из того факта, что магнитная восприимчивость χ идеального сверхпроводника, в котором доля сверхпроводящей фазы составляет 100 % должна быть равна $-(4\pi)^{-1}$. При этом для расчета средней плотности образцов использовались данные о параметрах элементарной ячейки существующих фаз, а также о соотношении фаз, полученные из рентгеновского анализа. Погрешность в определении объёмной доли сверхпроводящей фазы не превышала 10 %.

2.4 Измерения теплового расширения

Зависимость коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) от температуры измеряли на кварцевом дилатометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в динамическом режиме “нагрев/охлаждение” с постоянной скоростью 2 К/мин в атмосфере гелия (давление $P = 55 - 70$ кПа). Температурный диапазон измерений составлял от 80 К до 800 К. Погрешность измерения КТЛР не превышала $\pm 0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Измерения были проведены по нашей просьбе к.ф.м.н., с.н.с. В.А. Казанцевым в ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН (г. Екатеринбург).

Глава 3 Фазовый состав, кристаллическая структура и свойства материалов Fe(S,Se,Te) с тройной смесью халькогенов

В настоящей главе представлены результаты исследования влияния замещения селена и теллура атомами серы в образцах Fe(Se,Te) на их фазовый состав, кристаллическую структуру, поведение электрического сопротивления и магнитные свойства. Как отмечалось во введении, на сверхпроводящие свойства тетрагональных соединений типа FeSe наряду с приложением давления сильное влияние оказывают замещения в подрешетке железа и халькогена, наличие неоднородностей и напряжений. В связи с этим в настоящей главе представлены результаты исследования образцов типа Fe(S,Se,Te) с тройной смесью халькогенов. Учитывая литературные данные о том, что максимальные значения критических температур при нормальном давлении наблюдались в окрестности состава $Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.5}$, нами в качестве исходных выбирались образцы около этого состава с несколькими концентрациями теллура или селена. В этих выбранных системах производилось замещение селена или теллура атомами серы.

Методом твёрдофазного синтеза получены четыре серии образцов $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$ с фиксированным содержанием теллура ($y = 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$), в которых селен замещался серой, а также четыре серии образцов $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$ с фиксированным содержанием селена ($y = 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$) и с замещением теллура серой. Мы изучили влияние замещения теллура и селена серой, принимая во внимание изменение фазового состава, параметров элементарной ячейки и объемных долей фаз.

Полученные образцы были аттестованы с помощью рентгеновской дифракции (см. главу 2) и сканирующей электронной микроскопии. На аттестованных образцах были измерены температурные зависимости удельного электрического сопротивления и магнитной восприимчивости. На основе анализа полученных данных в конце главы представлено заключение.

3.1 Эффект замещения селена серой в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$

3.1.1 Изменение фазового состава и структурных параметров в образцах $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ при замещении

На рис. 3.1 и рис. 3.2 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.6-x}\text{S}_x$ с $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6$ и образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$ с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$. Все образцы содержат основную фазу с тетрагональной структурой типа PbO (пространственная группа $P4/nmm$) и примесные фазы: фазус с гексагональной структурой типа NiAs (пространственная группа $P6_3/mmc$) и оксид железа Fe_3O_4 с кубической структурой. С увеличением содержания серы в образцах на рентгенограммах наблюдаются заметные сдвиги пика (101) тетрагональной фазы и пика (101) гексагональной фазы (см. врезки на рис. 3.1 и рис. 3.2), что указывает на изменения параметров кристаллической структуры обеих фаз при замещении. Вместе с этим увеличивается объёмная доля гексагональной фазы.

Присутствие всех трёх фаз в образцах подтверждается анализом дифрактограмм по методу Ритвельда, реализованному в программном пакете FullProf [92]. На рис. 3.3 представлены результаты анализа дифракционных картин образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.2}$, $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.1}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.3}$. Эти образцы содержат все вышеперечисленные фазы.

Анализ рентгенограмм позволил выявить изменения в фазовом составе и в кристаллической структуре фаз, существующих в образцах. В таблице 3.1 сведены значения параметров элементарной ячейки a и c , полученные для наших исходных соединений $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. Эти значения согласуются с данными, представленными в литературе (см., например, [93]). Например, по данным [93] параметры элементарной ячейки $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$: $a = 3.791(3) \text{ \AA}$, $c = 5.978(4) \text{ \AA}$.

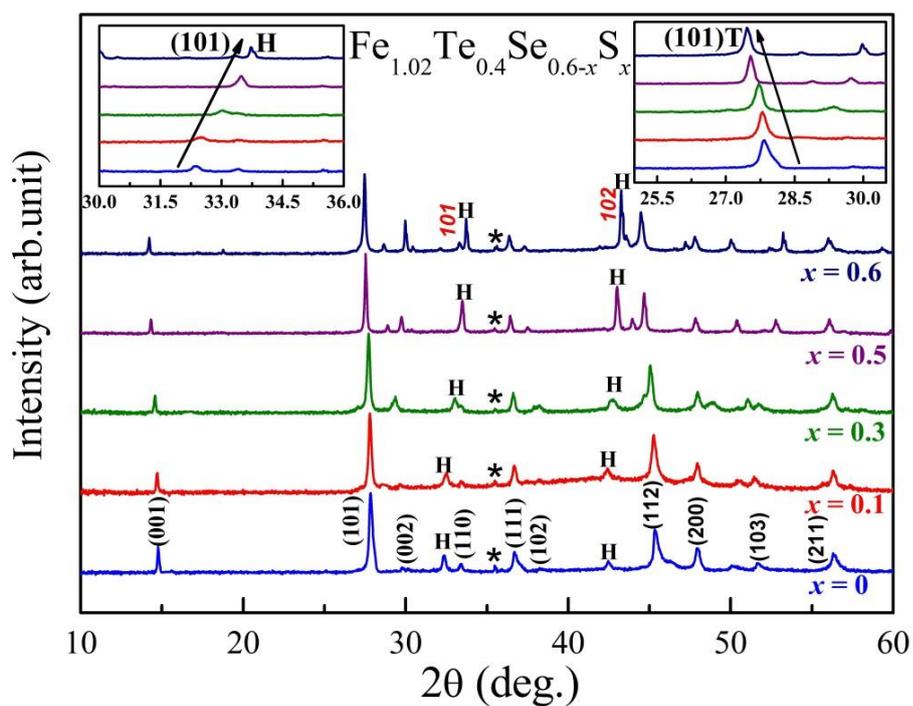


Рис. 3.1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.6-x}\text{S}_x$. На левой врезке: сдвиг пика (101) гексагональной фазы (H). На правой врезке: сдвиг рефлекса (101) тетрагональной фазы (T). Пики, связанные с присутствием оксида железа Fe_3O_4 , отмечены звездочкой.

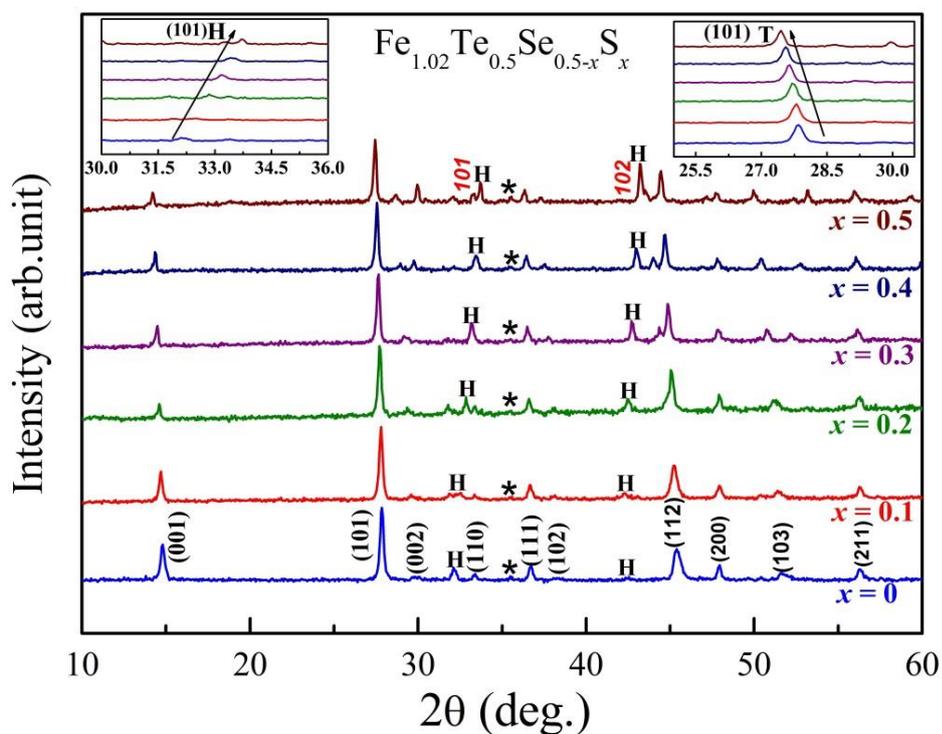


Рис. 3.2. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$. На левой врезке: сдвиг пика (101) гексагональной фазы (H). На правой врезке: сдвиг пика (101) тетрагональной фазы (T). Пики оксида железа Fe_3O_4 отмечены звездочкой.

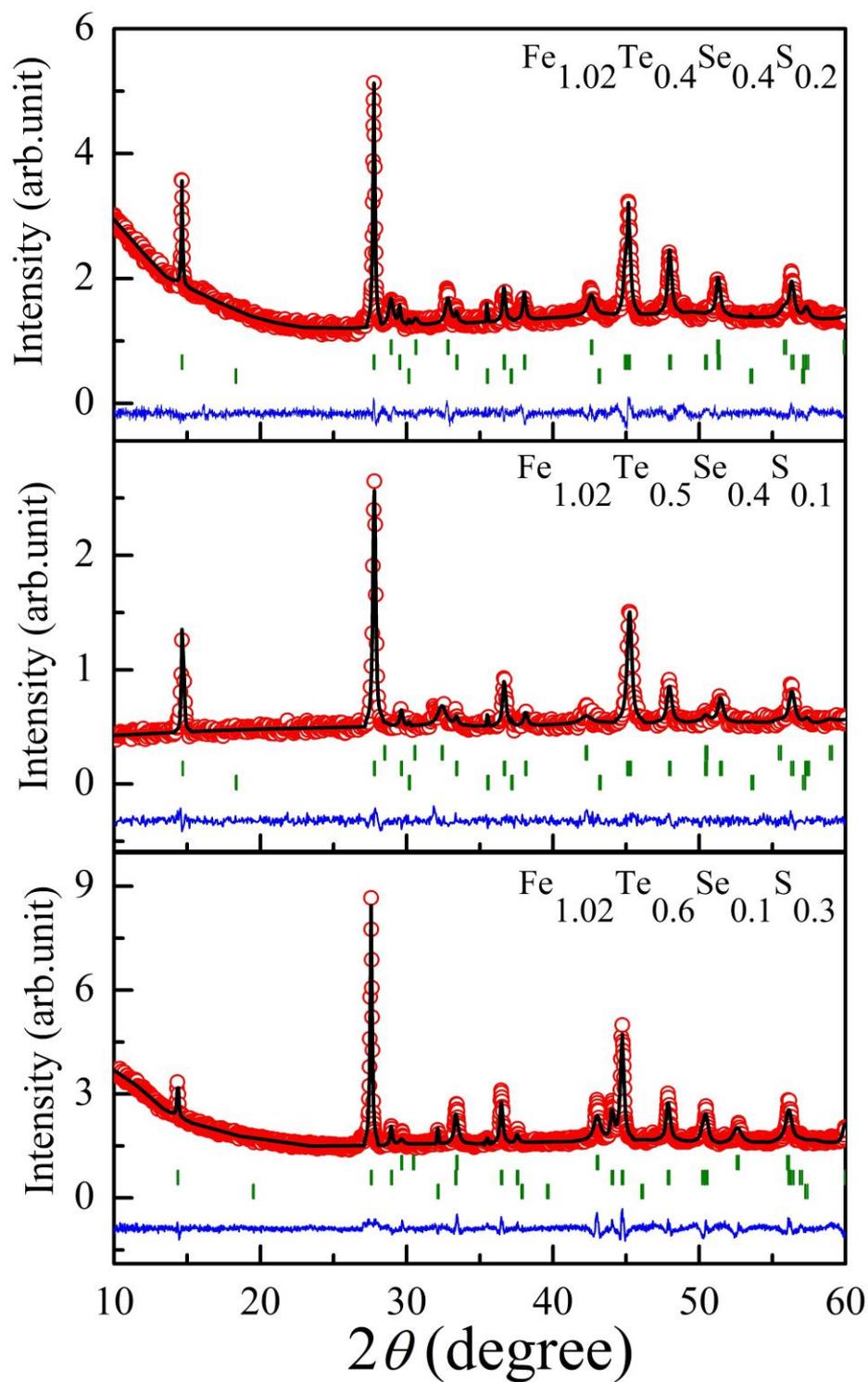


Рис. 3.3. Наблюдаемая (красные символы), расчётная (чёрная линия) и разностная (синяя линия) дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.2}$, $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.1}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.3}$. Вертикальными штрихами отмечено положение брэгговских рефлексов существующих в образцах фаз: верхний ряд - гексагональная фаза (пространственная группа $P6_3/mmc$), средний ряд - тетрагональная фаза типа β -FeSe (пространственная группа $P4/nmm$), нижний ряд - кубическая фаза Fe₃O₄ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$).

Таблица 3.1. Параметры элементарной ячейки a и c исходных соединений $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [93].

Соединение	a (Å)	c (Å)
$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$	3.792(6)	5.965(2)
$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	3.789(6)	5.976(5)
$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	3.788(5)	5.981(4)
$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$	3.801(9)	6.012(2)

Из анализа дифрактограмм получены значения параметров элементарной ячейки a и c тетрагональной и гексагональной фаз существующих образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$, которые приведены на рис. 3.4 в зависимости от номинальной концентрации серы. Как видно, параметр c элементарной ячейки тетрагональной фазы, который отражает среднее расстояние между слоями Se-Fe-Se, увеличивается с содержанием серы для всех серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$, несмотря на меньший ионный радиус серы по сравнению с селеном. Параметра элементарной ячейки тетрагональной фазы, который отражает изменения межатомных расстояний внутри слоёв Se-Fe-Se, остаётся практически неизменным. В гексагональной фазе параметр c элементарной ячейки увеличивается сравнительно слабо, но наблюдается существенное уменьшение параметра a элементарной ячейки. Увеличение параметра c элементарной ячейки тетрагональной фазы при замещении селена серой всех системах $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ на первый взгляд является необычным. Такое поведение отличается от наблюдаемого в соединениях $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$, $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ и $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ с бинарными смесями халькогенов, в которых, как отмечалось выше, изменение параметров решетки при замещении одного халькогена другим соответствовало различию их ионных радиусов. Как показано в таблице 3.2, значение относительного увеличения параметра c элементарной ячейки, характеризуемое наклоном зависимостей $c(x)$ уменьшается с ростом концентрации Te.

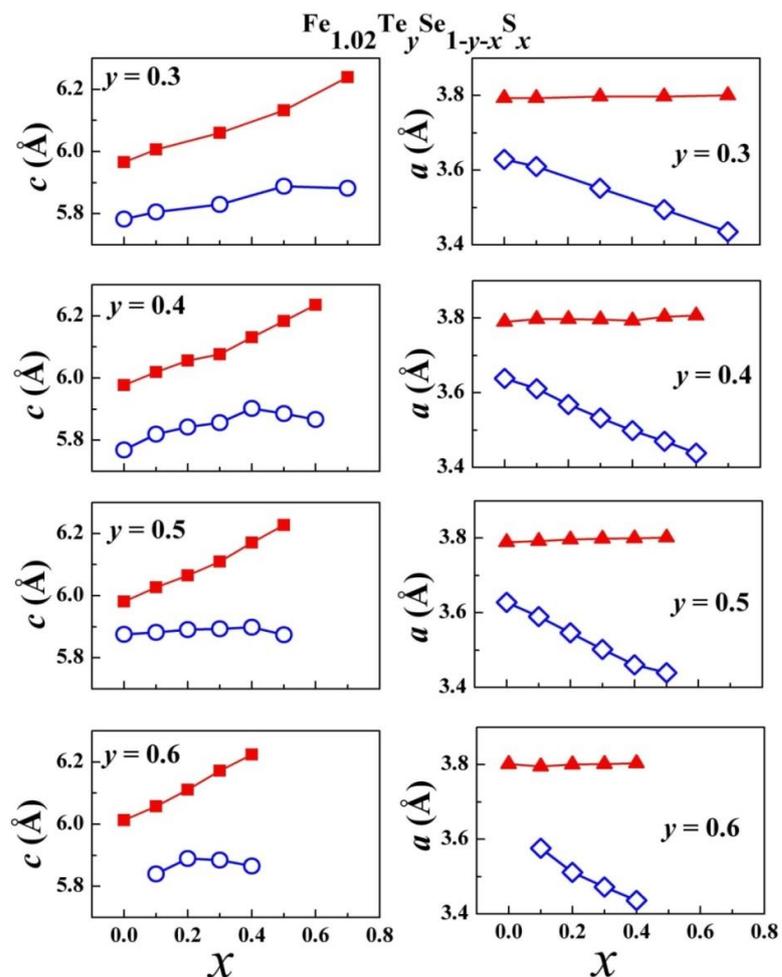


Рис. 3.4. Зависимость параметров a и c элементарных ячеек тетрагональной (заполненные символы) и гексагональной (открытые символы) фаз от номинальной концентрации серы.

Таблица 3.2. Значение относительного изменения параметра c элементарной ячейки тетрагональной фазы в четырёх сериях образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ при увеличении содержания серы

Соединение	$\left[\left(\frac{c-c_0}{c_0}\right) \cdot 100\right] \%$
$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.3}\text{Se}_{0.7-x}\text{S}_x$	4.58
$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.6-x}\text{S}_x$	4.32
$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$	4.12
$\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4-x}\text{S}_x$	3.51

Увеличение параметра c элементарной ячейки тетрагональной фазы при увеличении содержания серы в образцах может быть обусловлено

несколькими факторами. Во-первых, во всех образцах присутствует гексагональная фаза, объёмная доля которой увеличивается с концентрацией серы. Поскольку разница ионных радиусов S^{2-} (1.84Å) и Te^{2-} (2.21Å) [94] велика, предел замещение теллура серой в тетрагональной фазе меньше [17], чем в случае замещения теллура селеном [93]. Тетрагональная фаза обогащается теллуrom, имеющим максимальный ионный радиус среди халькогенов. Во-вторых, в ряду халькогенов сера-селен-телур увеличивается степень ковалентности и, соответственно, уменьшается степень ионности связей железо-халькоген, а также изменяется ван-дер-Ваальсово взаимодействие между соседними слоями ионов халькогена [95]. С другой стороны, уменьшение параметра a элементарной ячейки гексагональной фазы во всех системах $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$ (см. рис. 3.4) связано с увеличением содержания серы в гексагональной фазе, так как в ней растворимость теллура ограничена и стабильная фаза со структурой типа NiAs при комнатной температуре отсутствует [96]. Поскольку ионный радиус S^{2-} (1.84Å) меньше ионного радиуса Se^{2-} (1.98Å), замещение селена серой в гексагональной фазе должно приводить к уменьшению параметров элементарной ячейки [97].

Немонотонное изменение параметра c элементарной ячейки гексагональной фазы может объясняться изменением химического состава гексагональной фазы, что находится в хорошем согласии с фазовой диаграммой Fe-S, поскольку гексагональная фаза со структурой типа NiAs обладает широкой областью гомогенности [98]. В работе [17] показано, что параметр c элементарной ячейки гексагональной фазы значительно изменяется при изменении содержания серы в $FeTe_{1-x}S_x$.

3.1.2 Влияние замещения селена серой в соединениях $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ на их электрические свойства

На рис. 3.5 (a, b, c, d) и рис. 3.6 приведены температурные зависимости удельного сопротивления поликристаллических образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$. Как видно из полученных зависимостей, сопротивление образцов в нормальном состоянии значительно возрастает с увеличением концентрации серы при фиксированном содержании теллура. Вместе с этим расширяется температурный интервал, в котором температурная зависимость сопротивления имеет полупроводниковый характер, и на образцах с $y = 0.5$ и 0.6 во всем температурном диапазоне зависимости $\rho(T)$ имеют вид, характерный для полупроводников. Как следует из вставок на рис. 3.5 и рис. 3.6, сопротивление в нормальном состоянии сразу выше критической температуры с увеличением концентрация теллура выше $y = 0.3$ изменяется незначительно. Это можно объяснить уменьшением объемной доли гексагональной фазы с увеличением содержания теллура при фиксированном содержании серы. Увеличение концентрации серы приводит к увеличению объемной доли гексагональной фазы, что приводит изменению типа проводимости с металлического к полупроводниковому. Такое поведение находится в хорошем согласии с ранее опубликованными результатами [99], которые показывают, что FeS со структурой троилита демонстрирует полупроводниковый тип температурной зависимости сопротивления при нормальном давлении. Гексагональная фаза типа пирротина Fe_7Se_8 , как было показано ранее [100], образует непрерывный ряд твердых растворов при замещении селена серой, однако предел замещения селена теллуrom в этой фазе ограничен $\sim 15\text{at. \%}$ [101].

На врезках рис. 3.5 представлены низкотемпературные области ($T < 25$ К) температурных зависимостей удельного сопротивления. Температуры начала, середины и конца сверхпроводящего перехода (T_c^{onset} , T_c^{mid} , T_c^{offset}) уменьшаются с увеличением содержания серы. Поверхность критической

температуры T_c^{onset} , определённой по началу резкого уменьшения удельного сопротивления, как функция номинальных концентраций теллура (y) и серы (x) представлена на рис. 3.7. Увеличение концентрации серы приводит к понижению критической температуры во всех сериях. Существует хорошая корреляция между изменениями T_c^{onset} и параметра c элементарной ячейки тетрагональной фазы.

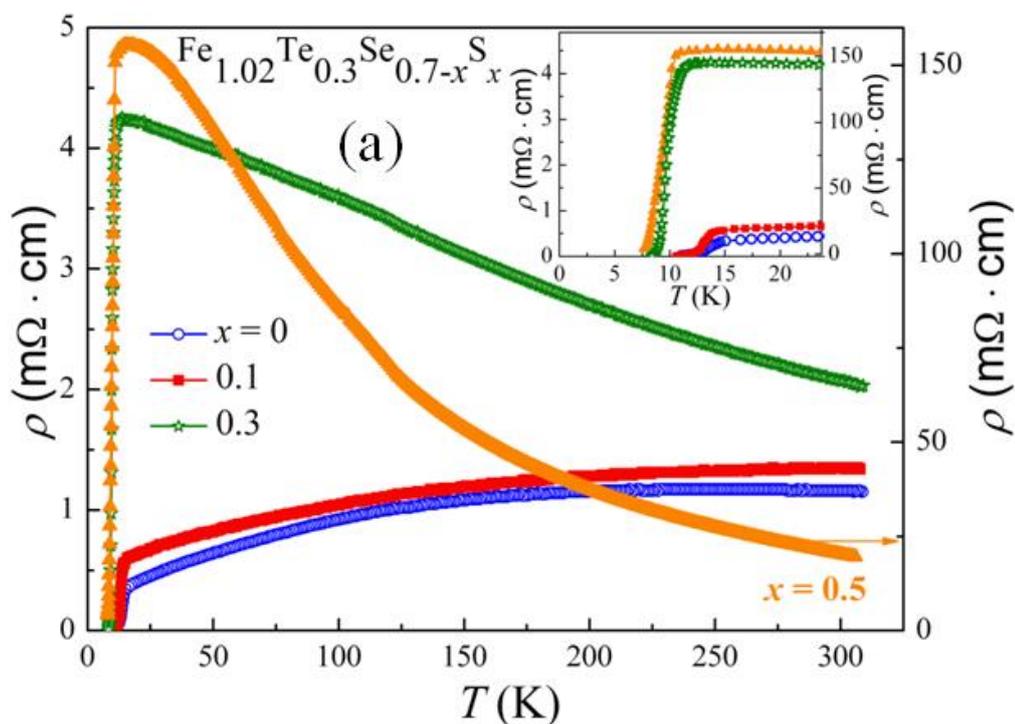


Рис. 3.5. а) температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.3}\text{Se}_{0.7-x}\text{S}_x$ с различным содержанием серы. На врезке более подробно показана область сверхпроводящего перехода.

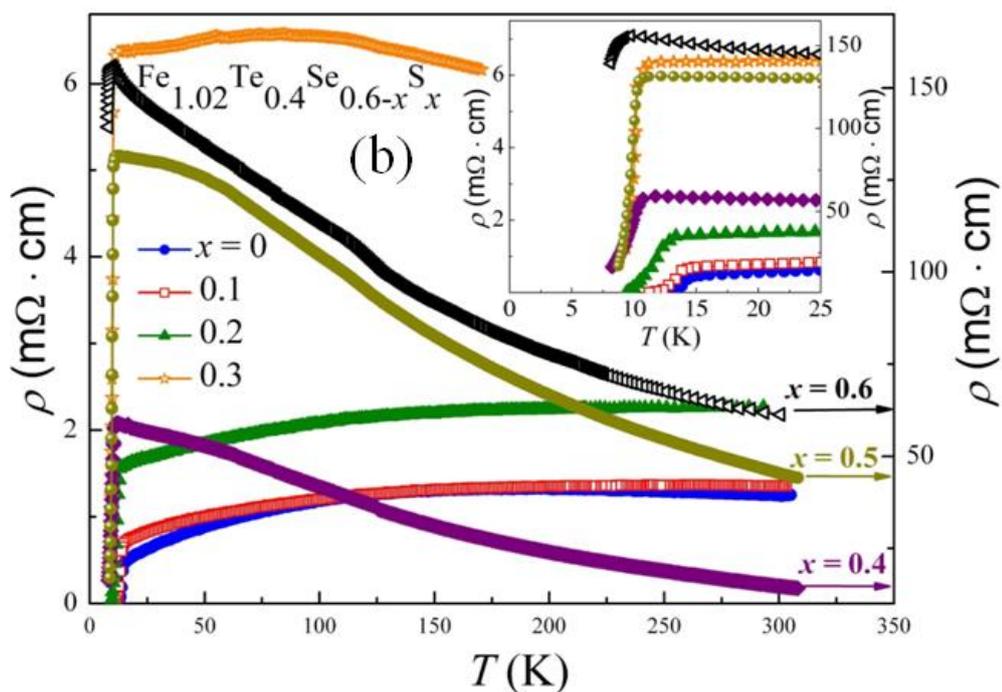


Рис. 3.5. b) температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.6-x}\text{S}_x$ с различным содержанием серы. На врезке более подробно показана область сверхпроводящего перехода.

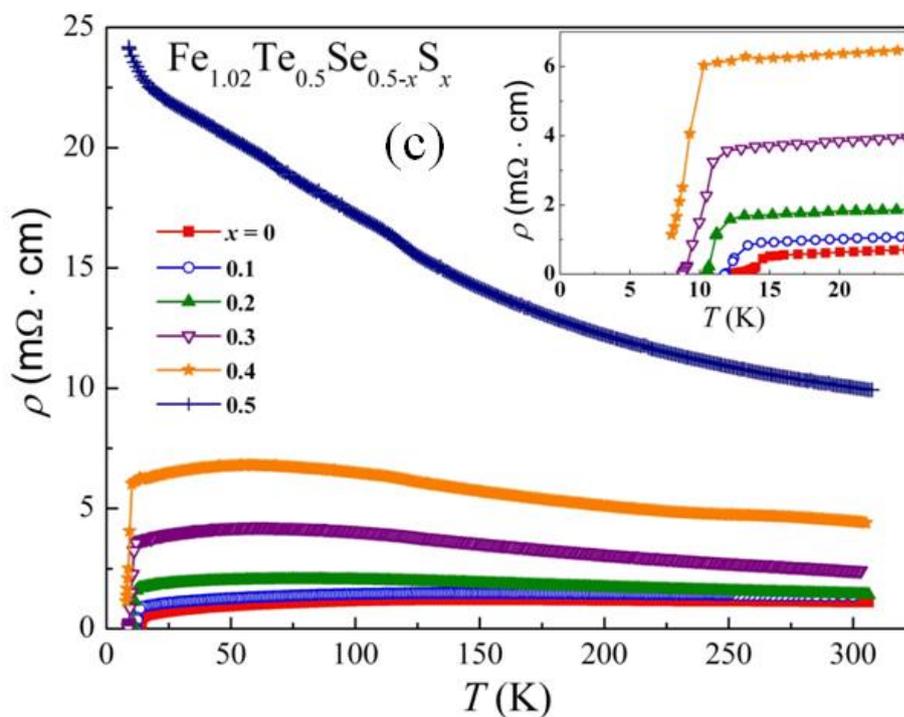


Рис. 3.5. c) температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$ с различным содержанием серы. На врезке более подробно показана область сверхпроводящего перехода.

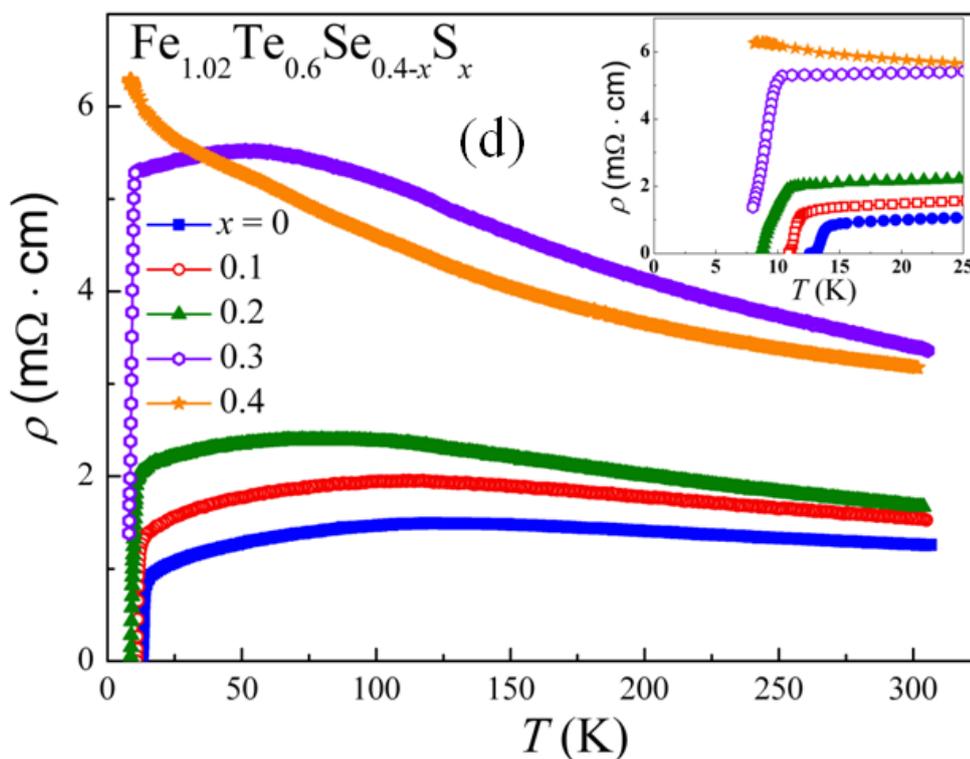


Рис. 3.5. (d) Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4-x}\text{S}_x$ с различным содержанием серы. На врезке более подробно показана область сверхпроводящего перехода.

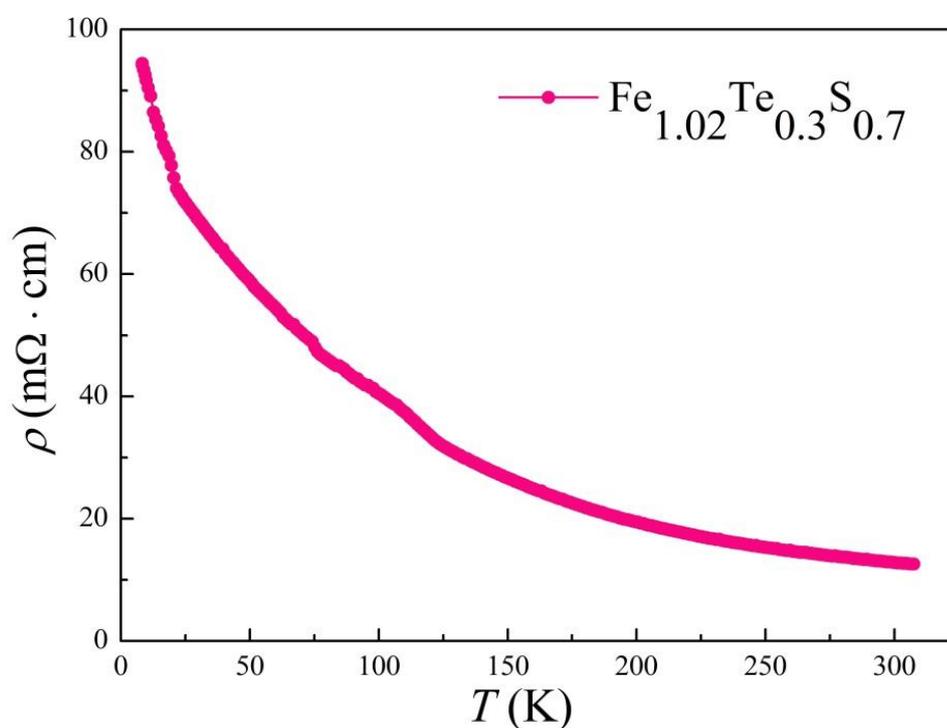


Рис. 3.6. Температурная зависимость удельного сопротивления образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.7}\text{S}_{0.3}$

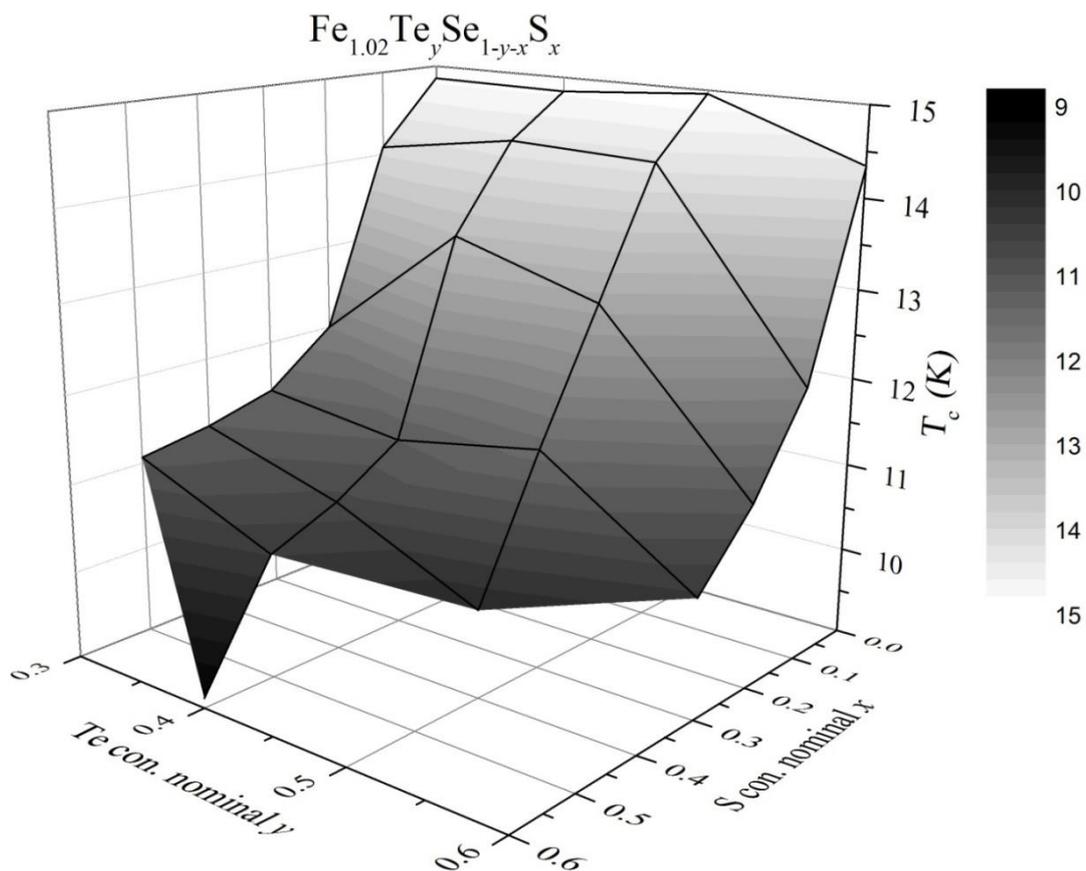


Рис. 3.7. Трехмерное изображение изменений критической температуры T_c^{onset} в образцах $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ в зависимости от номинальных концентраций теллура и серы.

3.1.3 Магнитные свойства образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$

На рис. 3.8 показаны температурные зависимости удельной намагниченности образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.3}\text{Se}_{0.7-x}\text{S}_x$ ($x = 0.1, 0.5$), $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.6-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$), $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5-x}\text{S}_x$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4-x}\text{S}_x$ ($x = 0.1, 0.3$), измеренные после охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC). Величины $T_c^{magonset}$, определённые из магнитных измерений, близки по значениям $T_c^{resonset}$, определяемым из измерений удельного сопротивления. Рис. 3.9 демонстрирует зависимость объемной доли сверхпроводящей фазы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ от номинальной концентрации серы. Как видно, объемная доля сверхпроводящей фазы уменьшается с ростом содержания серы независимо от содержания теллура.

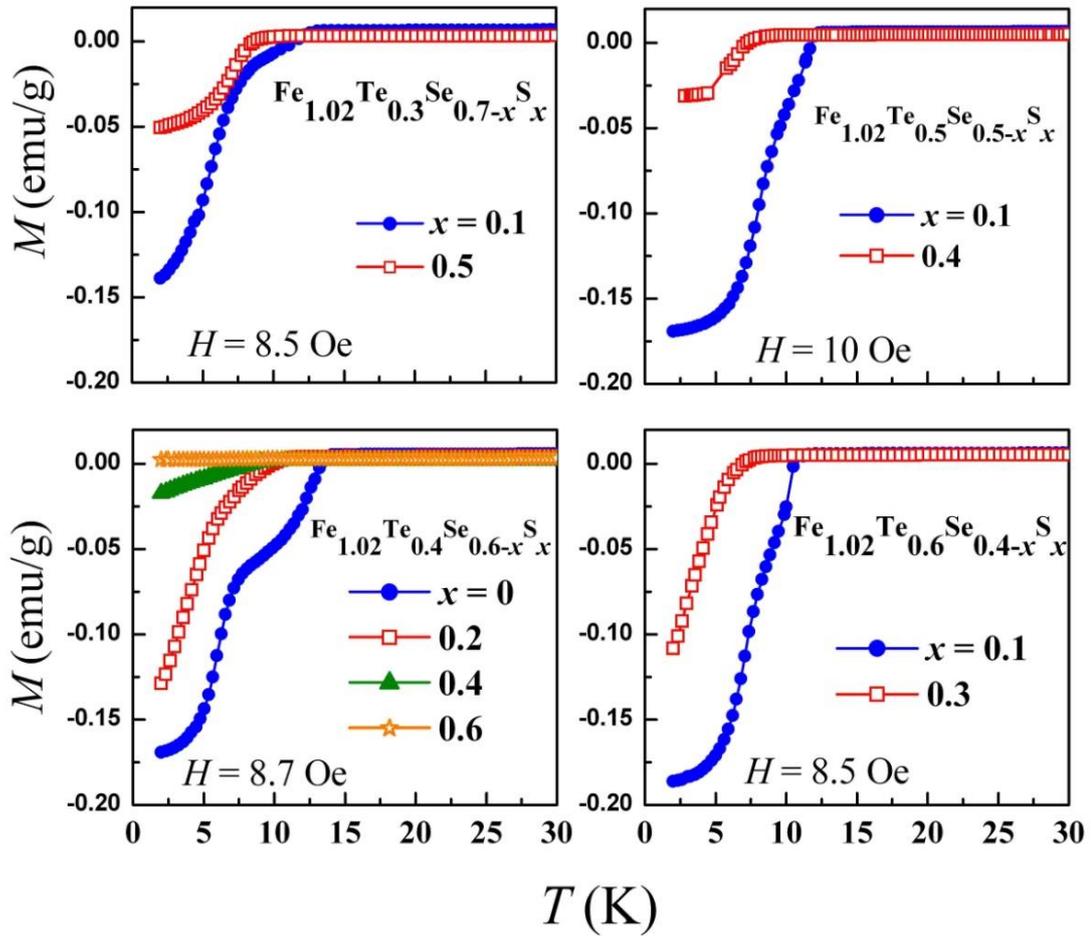


Рис. 3.8. Температурные зависимости удельной намагниченности образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$.

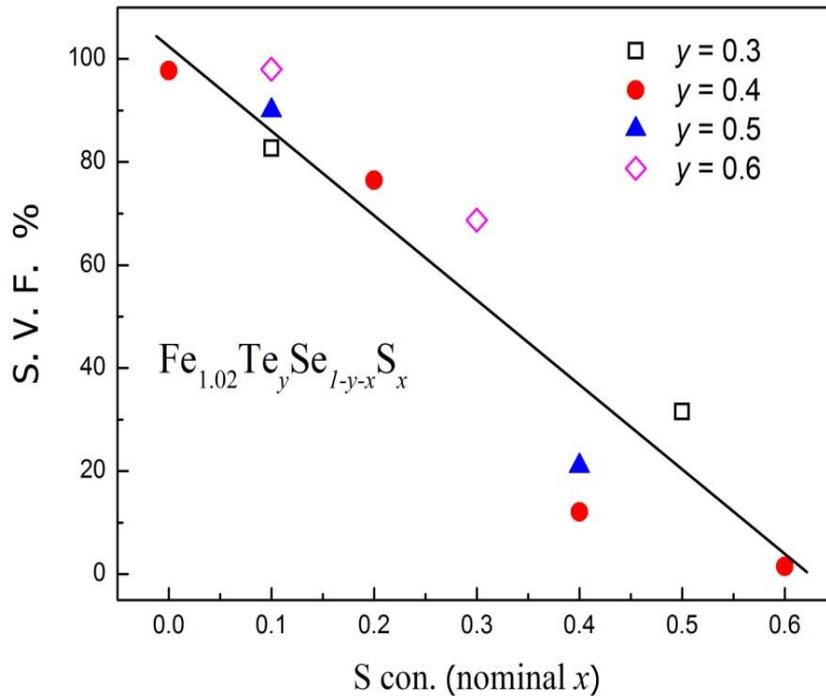


Рис. 3.9. Зависимость объёмной доли сверхпроводящей фазы от номинальной концентрации серы в системах $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ с различным фиксированным содержанием теллура.

3.2 Эффект замещения теллура серой в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$

3.2.1 Изменение фазового состава и кристаллической структуры фаз в образцах $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ при замещении: сравнение с системой $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$

На рис. 3.10 и рис. 3.11 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6-x}\text{S}_x$ с $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6$ и образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Se}_{0.4-x}\text{S}_x$ с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$. На дифрактограммах присутствуют пики, принадлежащие следующим фазам: 1) основной фазе с тетрагональной структурой типа PbO (пространственная группа $P4/nmm$, пики отмечены индексами в скобках); 2) примесной фазе с гексагональной структурой типа NiAs (пространственная группа $P6_3/mmc$, пики отмечены символом "H"); 3) фазе FeS с тетрагональной структурой типа макинавит (пространственная группа $P4/nmm$, пики отмечены стрелками); 4) оксиду железа Fe_3O_4 с кубической структурой (пространственная группа $Fd3m$, пики отмечены звездочкой). Пики, соответствующие тетрагональной фазе FeS, появляются на дифрактограммах соединений $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6-x}\text{S}_x$, начиная с $x = 0.3$, и для соединений $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Se}_{0.4-x}\text{S}_x$, начиная с $x = 0.2$; при увеличении номинального содержания серы их интенсивность начинает возрастать. В соединении $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6-x}\text{S}_x$ с $x = 0.6$ и в соединении $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Se}_{0.4-x}\text{S}_x$ с $x = 0.4$ сверхпроводящая тетрагональная фаза отсутствует.

На рис. 3.12 представлены результаты анализа дифрактограмм соединений $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.2}\text{S}_{0.5}$, $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{0.1}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.2}\text{S}_{0.3}$ по методу Ритвельда. Образцы $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.2}\text{S}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{0.1}$ содержат три фазы: 1) тетрагональную фазу типа PbO; 2) гексагональную фазу типа NiAs; 3) оксид железа Fe_3O_4 с кубической структурой. В образце $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.2}\text{S}_{0.3}$ к перечисленным трём фазам добавляется четвёртая, тетрагональная фаза на основе FeS.

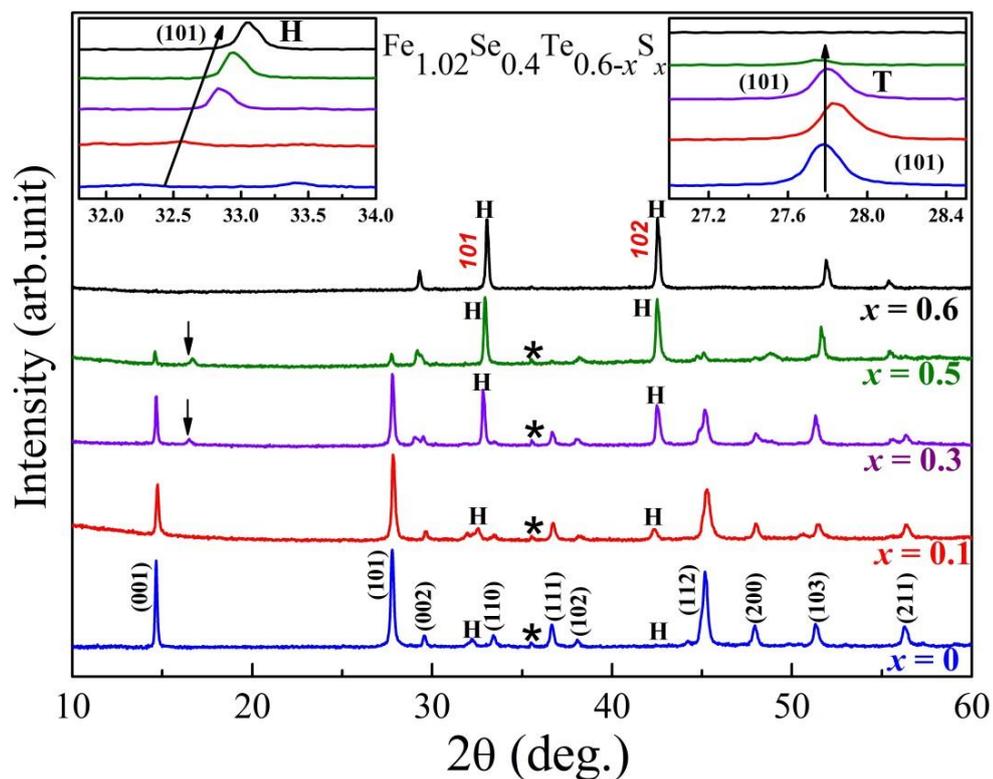


Рис. 3.10. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6-x}\text{S}_x$. На левой врезке: сдвиг пика (101) гексагональной фазы (H). На правой врезке: сдвиг пика (101) тетрагональной фазы (T). Пики оксида железа Fe_3O_4 отмечены звездочкой.

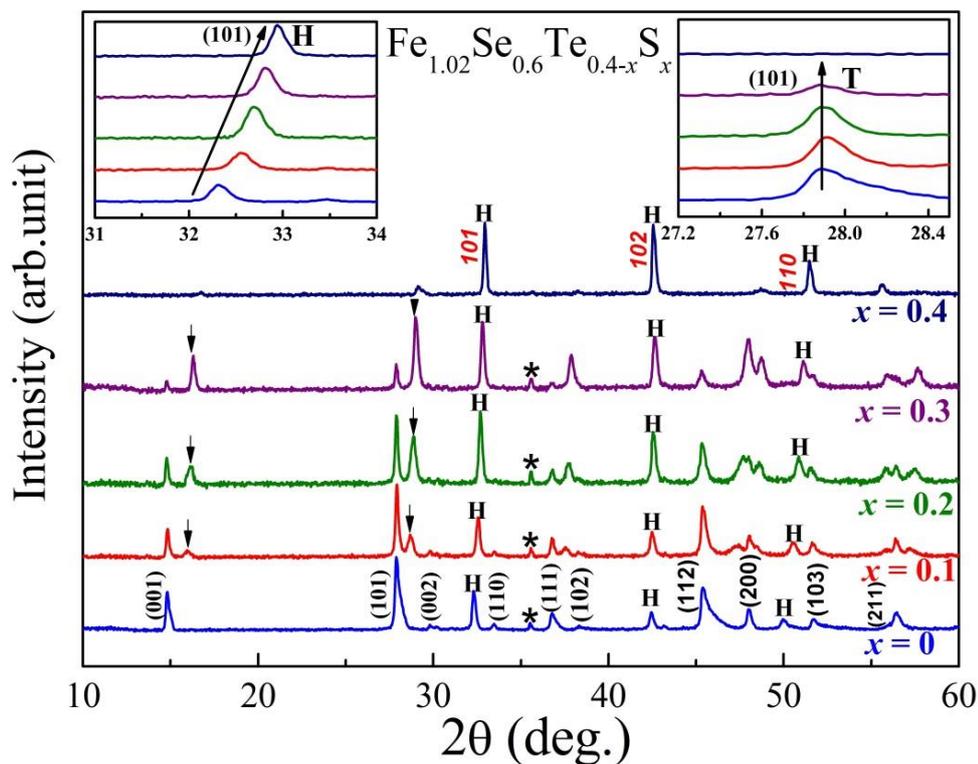


Рис. 3.11. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$. На левой врезке: сдвиг пика (101) гексагональной фазы (H). На правой врезке: сдвиг пика (101) тетрагональной фазы (T). Пики оксида железа Fe_3O_4 отмечены звездочкой.

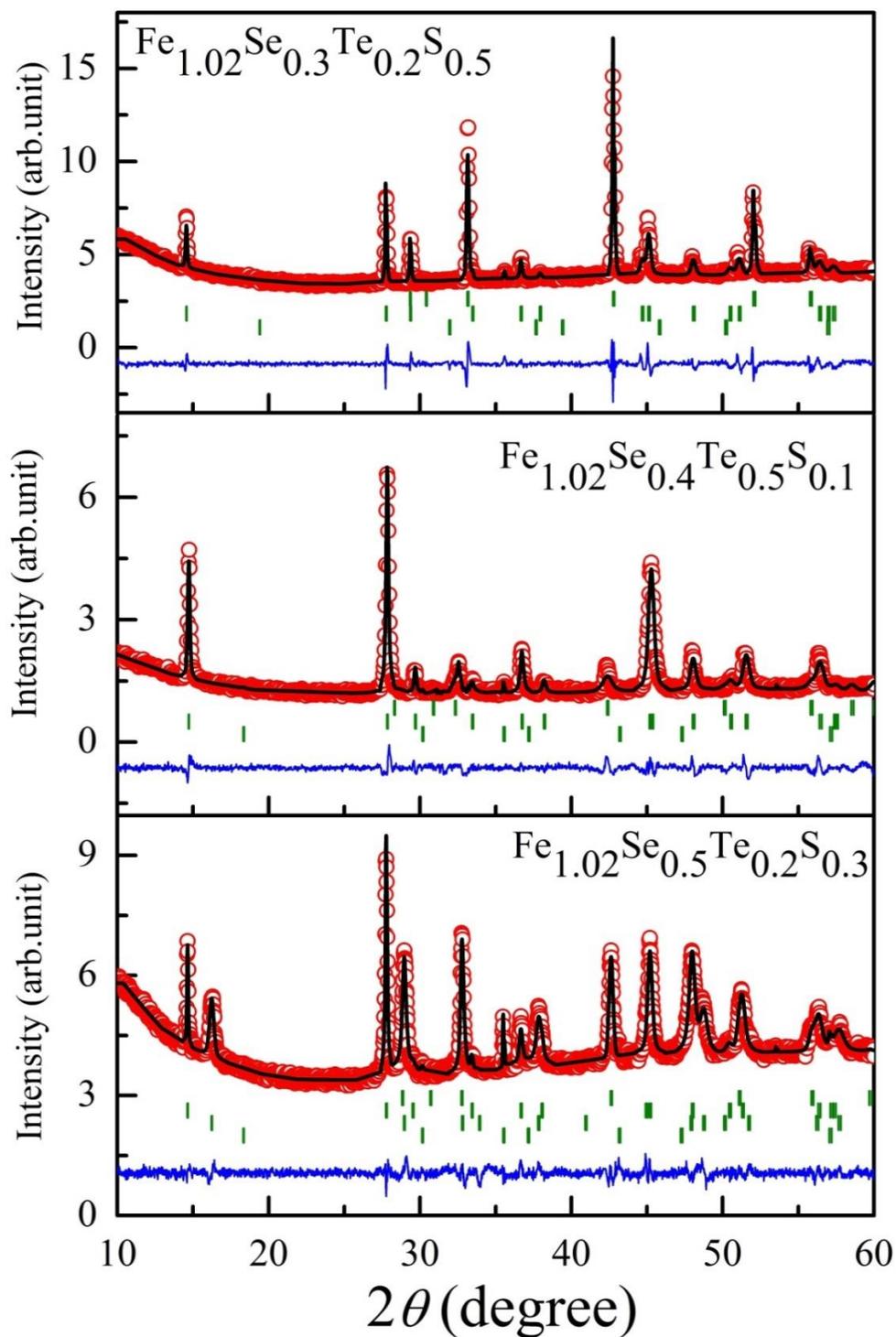


Рис.3.12. Наблюдаемая (красные символы), расчётная (чёрная линия) и разностная (синяя линия) дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.2}\text{S}_{0.5}$, $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{0.1}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.2}\text{S}_{0.3}$. Вертикальные штрихи отмечают брэгговские рефлексы существующих в образцах фаз (сверху вниз): первый ряд - гексагональная фаза (пространственная группа $P6_3/mmc$), второй ряд - тетрагональная фаза типа $\beta\text{-FeSe}$ (пространственная группа $P4/nmm$), третий ряд - кубическая фаза Fe_3O_4 (пространственная группа $Fd3m$). Для образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{S}_{0.3}$ четвёртый ряд - тетрагональная фаза FeS типа макинавита (пространственная группа $P4/nmm$)

Зависимости параметров a и c элементарной ячейки тетрагональной фазы типа PbO и гексагональной фазы типа NiAs от номинального содержания серы и селена в образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ приведены на рис. 3.13. Изменение параметра c элементарной ячейки тетрагональной фазы во всех образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ менее выражены, чем в образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$, где замещение селена серой приводит к существенному увеличению (на 3.9 %) среднего расстояния между слоями. В отличие от параметра c параметр a элементарной ячейки тетрагональной фазы практически не изменяется во всех сериях образцов.

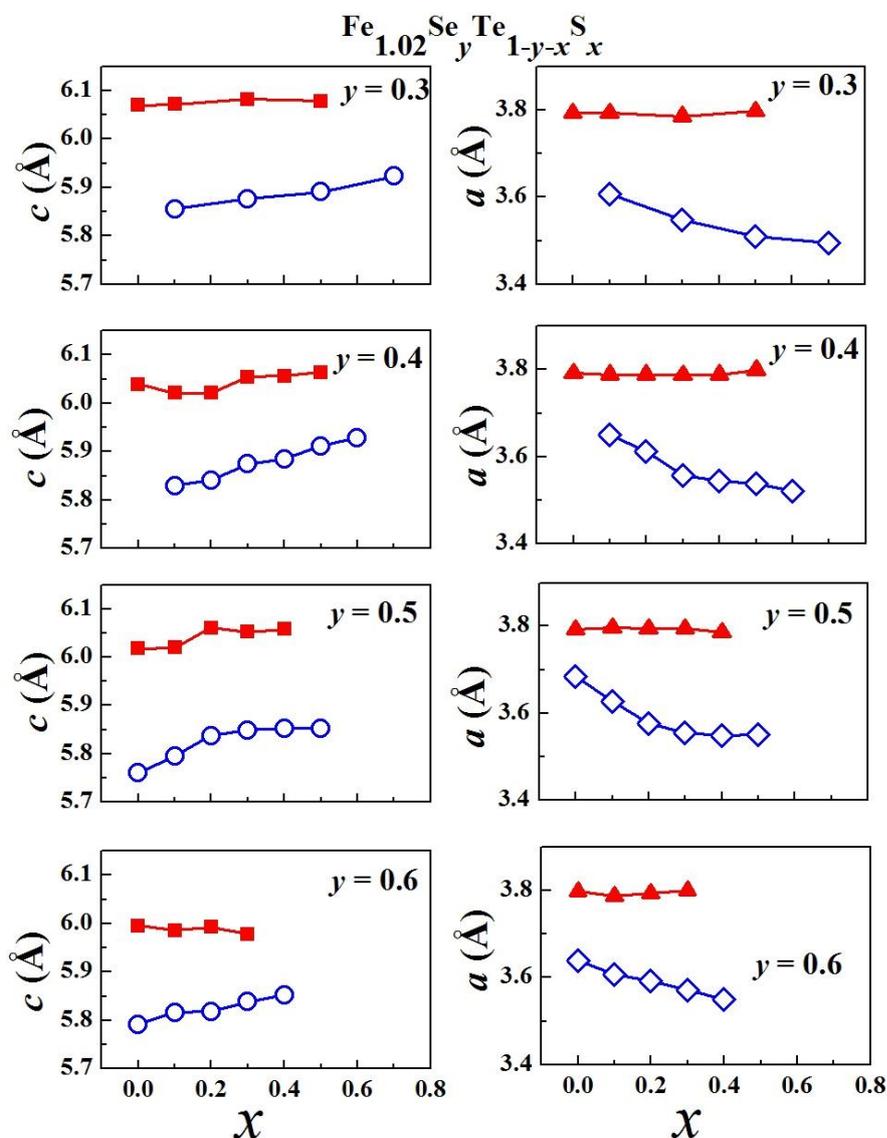


Рис. 3.13. Зависимость параметров a и c элементарных ячеек тетрагональной (закрытые символы) и гексагональной (открытые символы) фаз в образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ от номинальной концентрации серы.

Замещение теллура серой во всех сериях образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ приводит не только к увеличению объёмной доли гексагональной фазы (см. рис. 3.10 - 3.11), но и к изменению параметров её элементарной ячейки. Как показано на рис. 3.13, увеличение содержания серы в образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ сопровождается расширением кристаллической решетки фазы типа NiAs в направлении оси c и её сжатием в плоскости ab . Уменьшение объема элементарной ячейки гексагональной фазы и одновременное увеличение её объёмной доли говорит об изменении её химического состава, что, очевидно, влияет на химический состав сверхпроводящей тетрагональной фазы. Чтобы проследить изменение химического состава фаз при изменении содержания серы в образцах, мы провели исследование микроструктуры кристаллов, извлечённых из крупнозернистых образцов с номинальными составами $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.3}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.3}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.4}\text{S}_{0.1}$, полученного медленным охлаждением расплава. На рис. 3.14 и рис. 3.15 представлены микрофотографии поверхности монокристаллов (масштаб указан на снимках). Кристаллы обладают плоской морфологией поверхности и слоистой структурой. Методом энергодисперсионного анализа определён химический состав тетрагональной фазы: $\text{FeTe}_{0.7}\text{Se}_{0.18}\text{S}_{0.1}$ в образце $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.3}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.3}$ и $\text{FeSe}_{0.38}\text{Te}_{0.59}\text{S}_{0.07}$ в образце $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.4}\text{S}_{0.1}$. Как и предполагалось, тетрагональная фаза существенно обогащена теллуrom по сравнению с номинальным составом. При этом обнаружено, что, чем больше номинальное содержание серы в образце, тем больше отклонение содержания теллура в сверхпроводящей тетрагональной фазе от номинального значения. Следует отметить, что мы не обнаружили на поверхности присутствия гексагональной фазы типа NiAs, хотя в порошкообразных образцах того же номинального состава эта фаза присутствует (см выше). Можно предположить, что гексагональная фаза расположена между пластинками тетрагональной фазы.

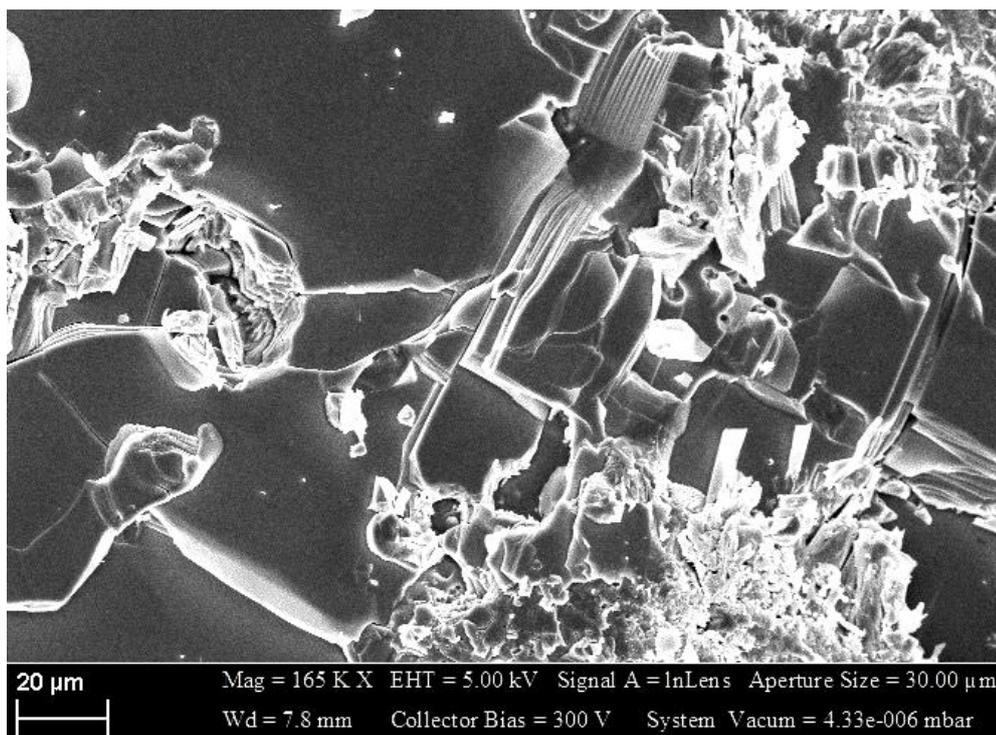


Рис. 3.14. Электронная микрофотография образца с номинальным составом $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.3}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.3}$.

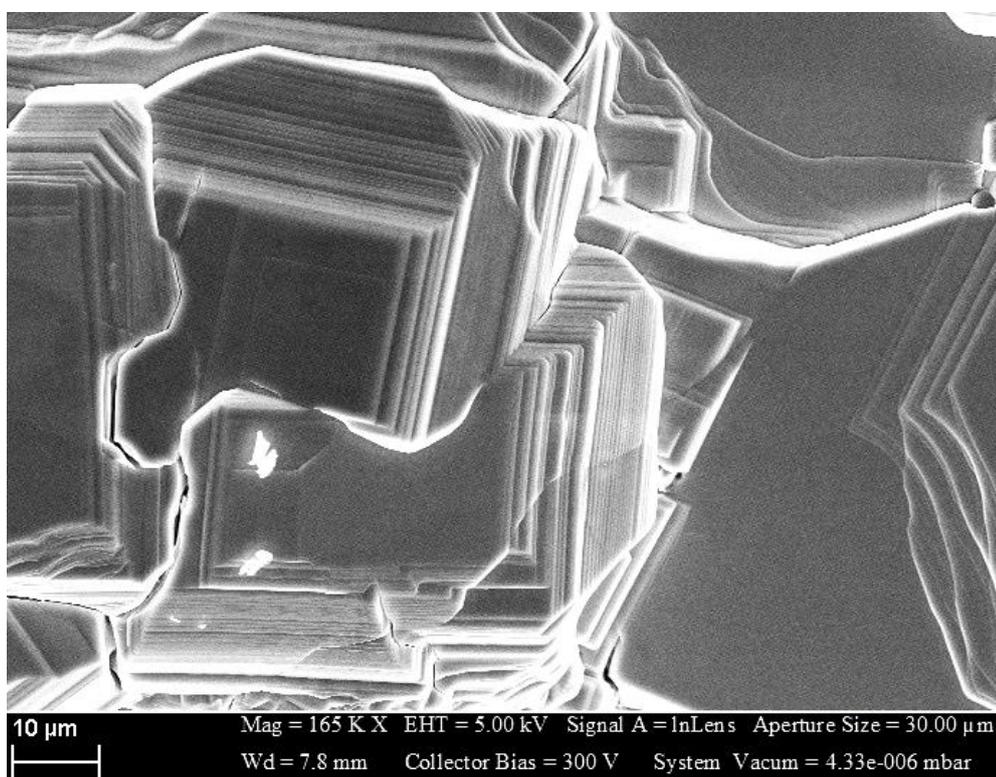


Рис. 3.15. Электронная микрофотография образца с номинальным составом $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.4}\text{S}_{0.1}$.

Сравнивая между собой серии $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ можно отметить, что замещение теллура или селена серой, имеющей минимальный среди халькогенов ионный радиус, не приводит к уменьшению объёма элементарной ячейки тетрагональной сверхпроводящей фазы, как следовало бы ожидать. Такое поведение отличается от наблюдаемого в квазибинарных соединениях $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$, $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ и $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$, в которых замещение халькогена с большим ионным радиусом халькогеном с меньшим ионным радиусом приводило к сжатию кристаллической решетки [4,17,70,102]. Как отмечалось выше, анизотропия расширения кристаллической решётки при замещении коррелирует с анизотропной сжимаемостью сверхпроводников на основе FeSe по данным измерений с использованием высоких давлений [11]. Можно отметить несколько причин, приводящих к описанным изменениям параметров элементарной ячейки: 1) изменение состава тройной смеси халькогенов в тетрагональной фазе типа PbO; 2) изменение соотношения мольных долей железа/халькогена в тетрагональной и гексагональной фазах из-за изменений их объёмных долей; 3) изменение соотношения ионности/ковалентности связей железо-халькоген и изменение ван-дер-Ваальсова взаимодействия [95]. Важным моментом является предел замещения халькогенов в тетрагональной и гексагональной фазах. Ранее для тетрагональной фазы типа PbO были пределы замещения различных халькогенов в квазибинарных соединениях. Они составляют: $x_c = 0.3$ для $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ [11]; $x_c \sim 0.15-0.3$ для $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ [103, 104]; твердый раствор $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ наблюдается в расширенном диапазоне концентраций (до $x = 0.6-0.7$) [4,17,70].

Что касается гексагональной фазы типа NiAs, замещение селена серой в соединениях $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_8$ типа пиротин не ограничено [100]. В системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ твёрдый раствор замещения, как уже отмечалось выше, существует в довольно узком диапазоне концентраций теллура ($0 < x < 0.15$) [101]. Было установлено [100], что замещение селена серой в $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_8$ приводит к сжатию элементарной ячейки как вдоль направления c , так и в

плоскости ab . Такое поведение поведение вполне ожидаемо, учитывая различие в ионных радиусах серы и селена. В системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ замещение селена теллуrom приводит к существенно разным изменениям параметров элементарной ячейки: к сжатию кристаллической решетки вдоль направления c и к увеличению параметра a элементарной ячейки [101]. То есть кристаллическая решётка соединений $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ становится более плоской при увеличении концентрации теллура. Различие в деформациях кристаллической решётки при замещении селена серой и теллуrom вызвано, по-видимому, повышенной поляризуемостью теллура по сравнению с селеном и серой (см. [105]). Более сильное расширение кристаллической решетки сверхпроводящей тетрагональной фазы наблюдаемый при той же самой концентрации серы в образцах $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ по сравнению с образцами $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ (рис. 3.4 и 3.13) может быть связано с существенно меньшей растворимостью теллура в гексагональной фазе $\text{Fe}_7(\text{Se},\text{Te})_8$ по сравнению с неограниченной растворимостью серы в системе $\text{Fe}_7(\text{Se},\text{S})_8$. В образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ увеличение объемной доли гексагональной фазы, обогащенной серой, при увеличении содержания серы может привести к обогащению теллуrom тетрагональной фазы типа PbO , что наряду с изменением степени ковалентности/ионности химических связей железо-халькоген, по-видимому, приводит к расширению тетрагональной кристаллической решетки в направлении c . Следует отметить, что чёткая тенденция к расширению кристаллической решётки при замещении селена серой была также обнаружена в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15-x}\text{S}_x$ [106].

3.2.2 Влияние замещения серы теллуrom в соединениях $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ на их электрические свойства

На рис. 3.16 (a, b, c, d) приведены температурные зависимости удельного электрического сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$. Величина удельного сопротивления в нормальном состоянии при

температурах выше сверхпроводящего перехода существенно увеличивается с ростом содержания серы во всех сериях образцов. Аналогичное поведение удельного сопротивления в нормальном состоянии с увеличением концентрации серы наблюдалась нами и в обсуждаемой выше системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ [17]. На врезках рис. 3.16 в увеличенном масштабе показана область сверхпроводящего перехода ($T < 25$ К). Как и в образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$, здесь наблюдается уменьшение температур начала, середины и конца сверхпроводящего перехода (T_c^{onset} , T_c^{mid} и T_c^{offset}) с увеличением содержания серы. Образцы $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7}$, $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ с максимальным содержанием серы в сериях демонстрируют полупроводниковый тип температурной зависимости сопротивления во всём температурном диапазоне, а сверхпроводящий переход не наблюдается вплоть до температуры 7.5 К (см. рис. 3.17).

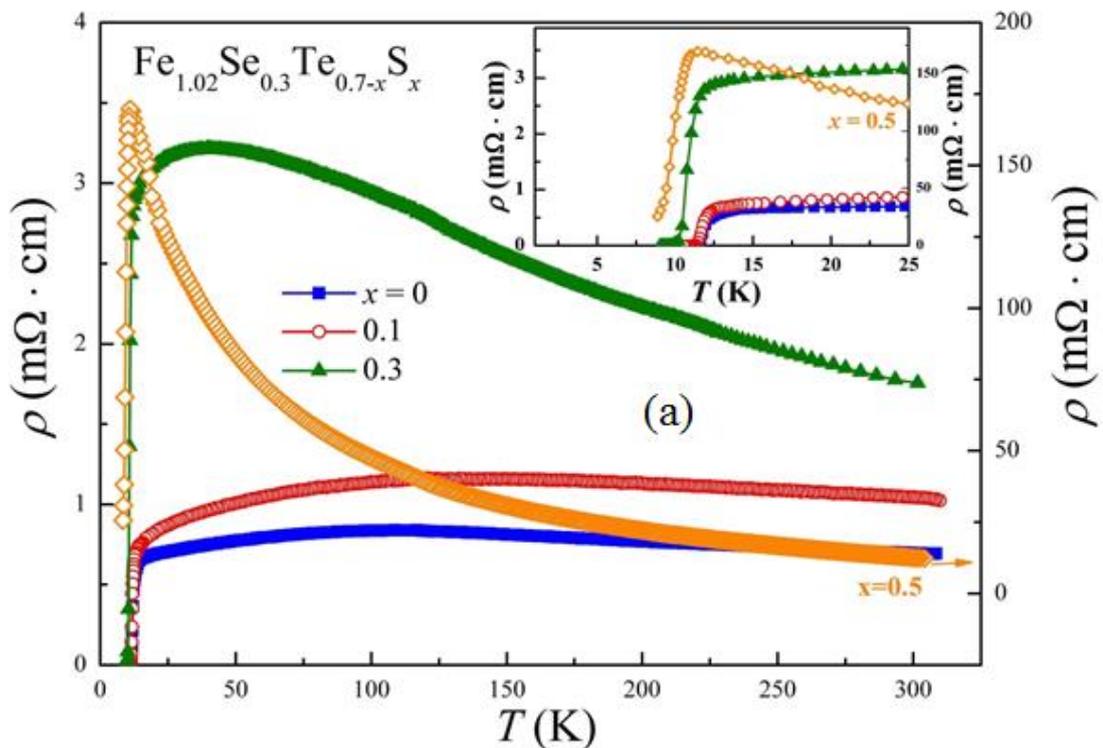


Рис. 3.16. а) температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7-x}\text{S}_x$ с различным содержанием серы. На врезке показано поведение сопротивления в области низких температур.

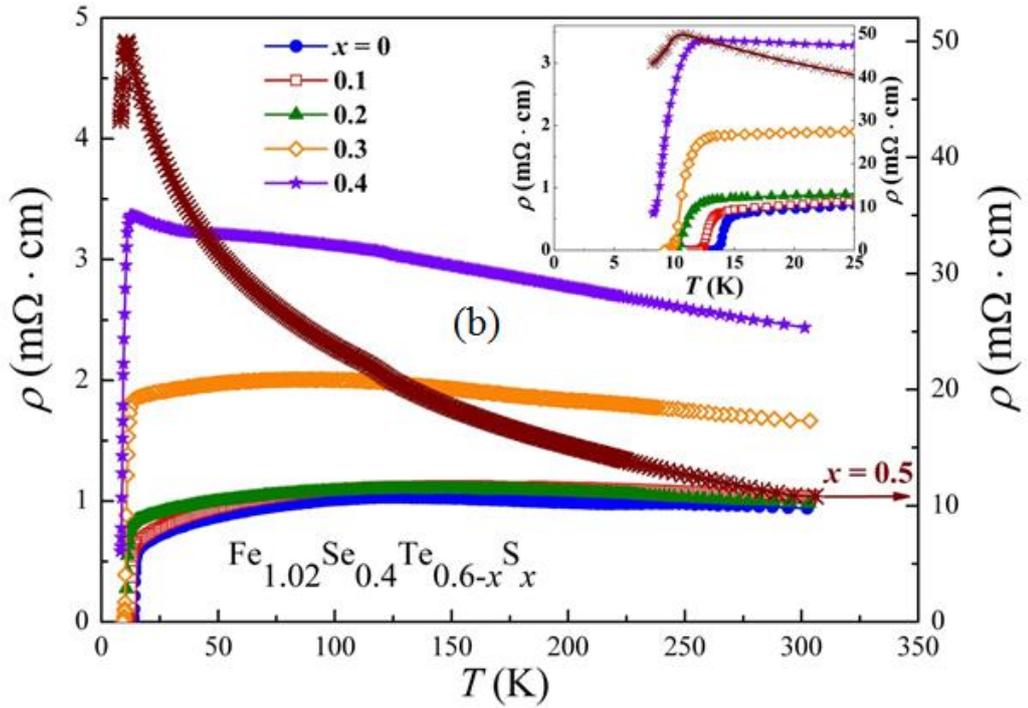


Рис. 3.16. б) температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6-x}\text{S}_x$ с различным содержанием серы. На врезке более подробно показано поведение сопротивления в области сверхпроводящего перехода.

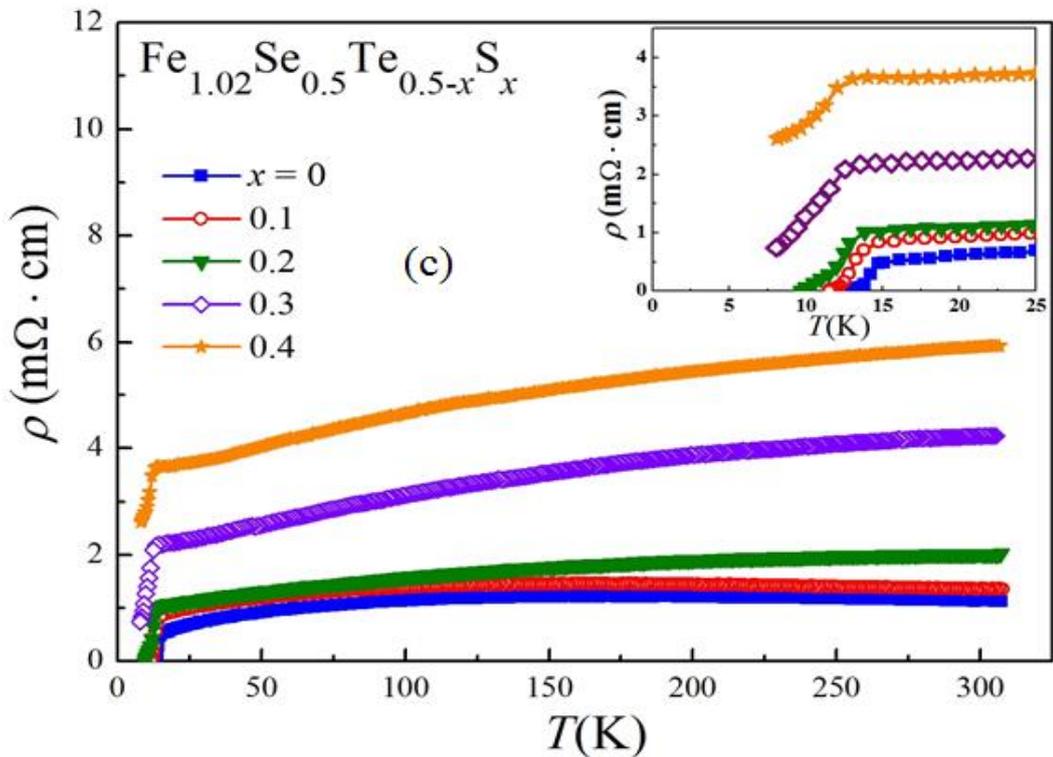


Рис. 3.16. в) Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ с различным содержанием серы. На врезке более подробно показана область сверхпроводящего перехода.

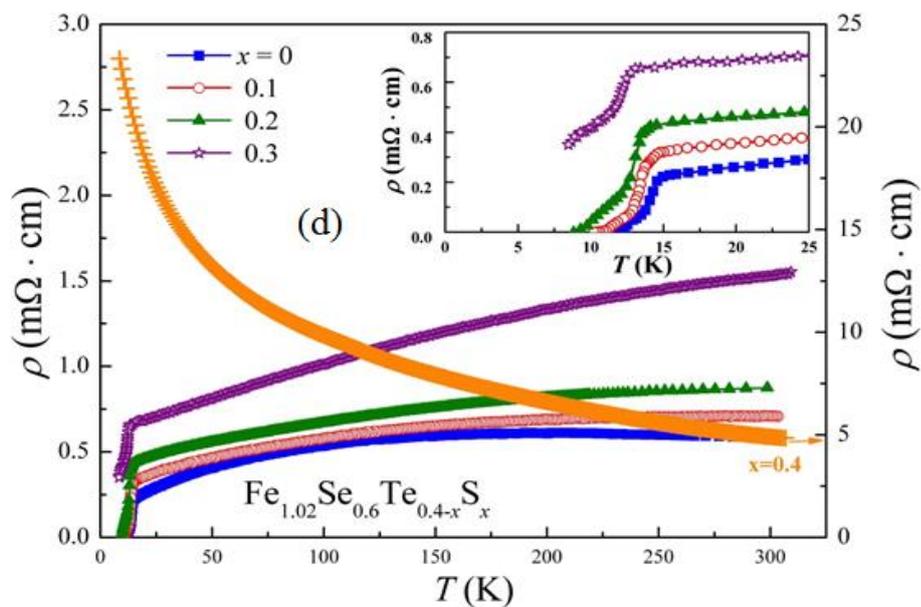


Рис. 3.16. d) температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5-x}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ с различным содержанием серы. На врезке показано поведение сопротивления ниже 25 К.

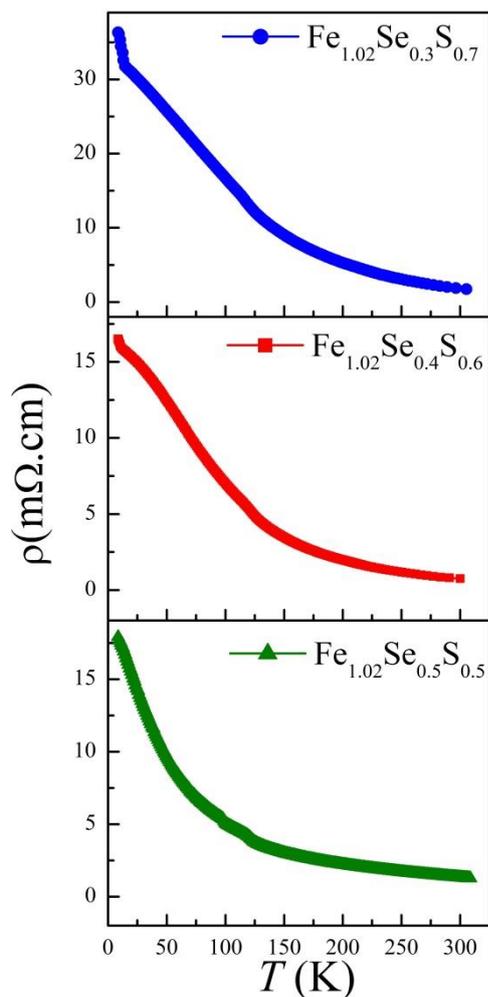


Рис. 3.17. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7}$, $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$.

Трехмерное изображение изменений температуры T_c^{onset} , в зависимости от номинальных концентраций теллура (y) и серы (x) представлена на рис. 3.18. Как и в образцах серий $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$, здесь наблюдается уменьшение критической температуры при увеличении содержания серы в образцах всех серий.

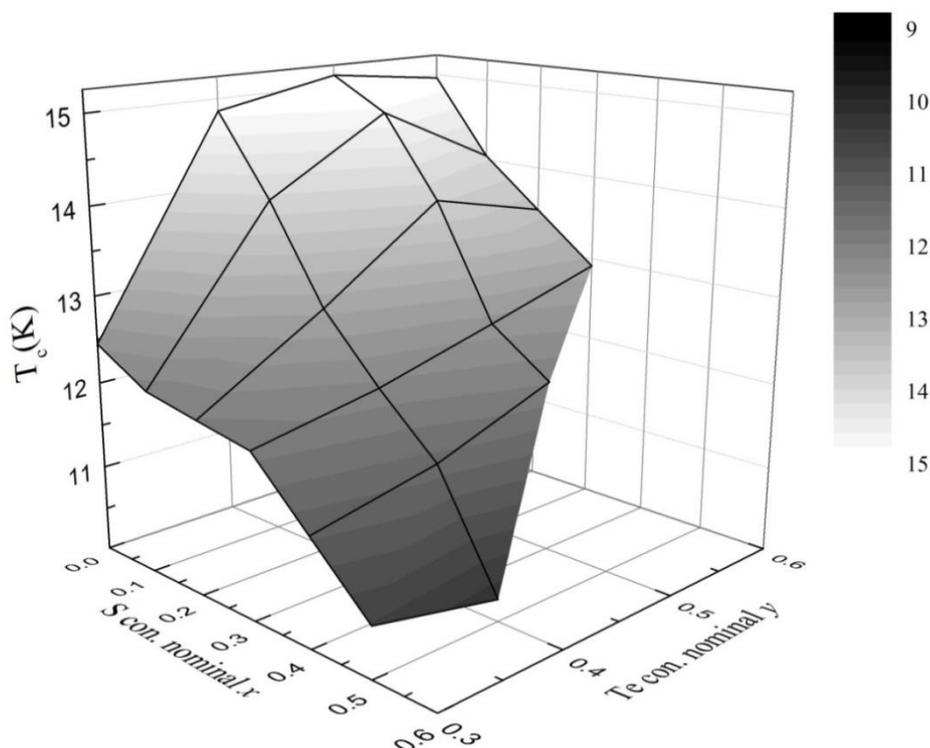


Рис. 3.18. Трехмерное изображение изменений критической температуры T_c^{onset} в материалах $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$ в зависимости от номинальных концентраций теллура и серы.

Существует заметное различие в зависимостях критических температур образцов серий $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$ и $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$ при увеличении содержания серы. В образцах серий $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$ относительное падение T_c^{offset} более значительно по сравнению с T_c^{onset} , а в образцах серий $Fe_{1.02}Te_ySe_{1-y-x}S_x$ эти изменения примерно одинаковы (рис.3.19). Медленное уменьшение T_c^{onset} в образцах серий $Fe_{1.02}Se_yTe_{1-y-x}S_x$ может быть результатом меньшего расширения кристаллической решетки сверхпроводящей тетрагональной фазы при замещении теллура серой (см. рис. 3.13). Что касается быстрого уменьшения T_c^{offset} и увеличения разницы между T_c^{onset} и

T_c^{offset} , такое поведение, по-видимому, обусловлено усилением неоднородности образцов с увеличением содержания серы. Сравнение данных, представленных на рис. 3.4 и рис. 3.7 для образцов серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$, а также на рис. 3.13 и рис. 3.18 для образцов серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ показывает наличие корреляции между изменениями T_c^{onset} и изменениями параметров c элементарной ячейки тетрагональной сверхпроводящей фазы при одной и той же концентрации серы: чем больше изменения относительного расширения решетки вдоль направления c , тем сильнее падение критической температуры.

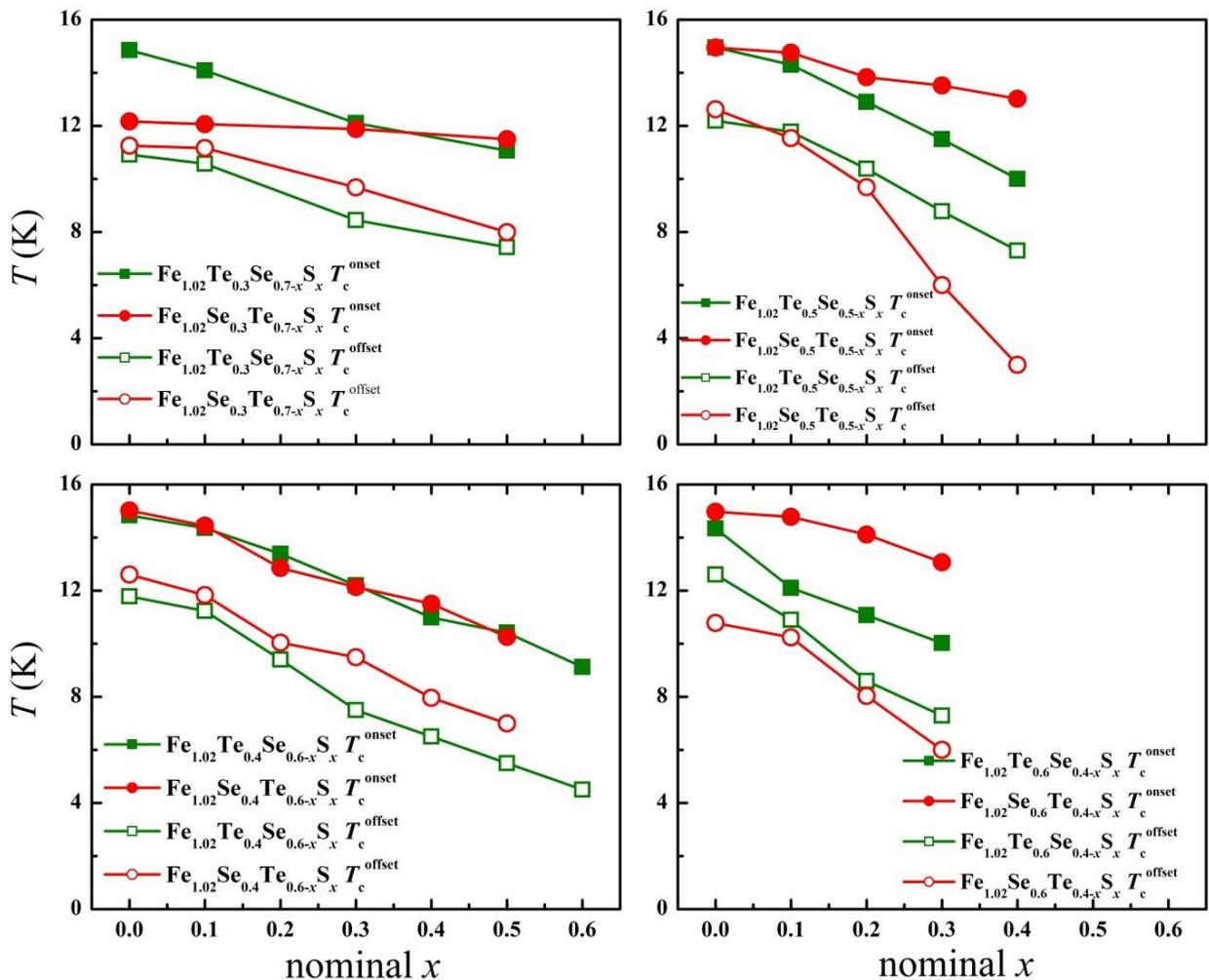


Рис. 3.19. Зависимость критической температуры T_c^{offset} и T_c^{onset} в $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ на исходном содержании S (x).

3.2.3 Влияние замещения серы теллуrom в соединениях $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ на их магнитные свойства

На рис. 3.20 показаны температурные зависимости удельной намагниченности образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7-x}\text{S}_x$ ($x = 0.1, 0.5$), $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$), $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$ ($x = 0.1, 0.3$), измеренные в режиме охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC). Величины T_c^{magnoset} , определённые из магнитных измерений, близки по значениям T_c^{resonset} , определяемым из измерений удельного сопротивления. Рис. 3.21 демонстрирует зависимость объёмной доли сверхпроводящей фазы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ от номинальной концентрации серы. Вне зависимости от содержания теллура, объёмная доля сверхпроводящей фазы уменьшается с ростом содержания серы.

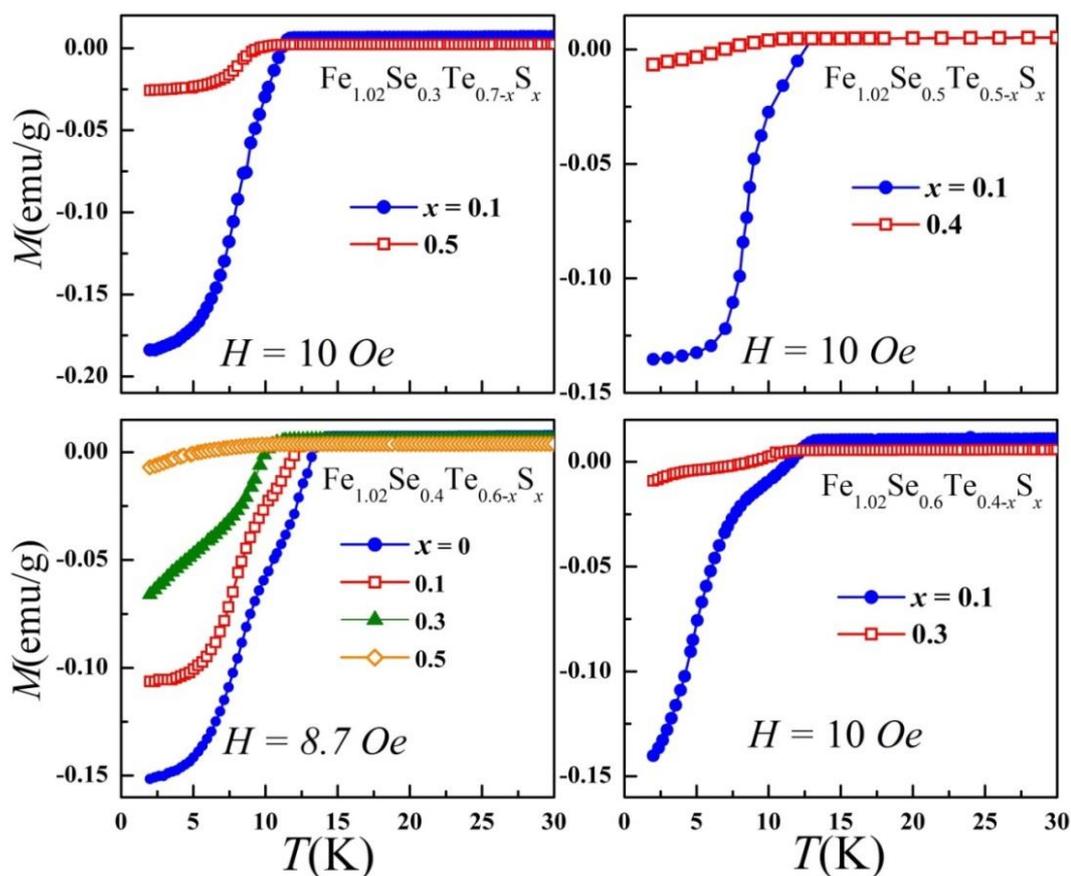


Рис. 3.20. Температурные зависимости удельной намагниченности образцов серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$.

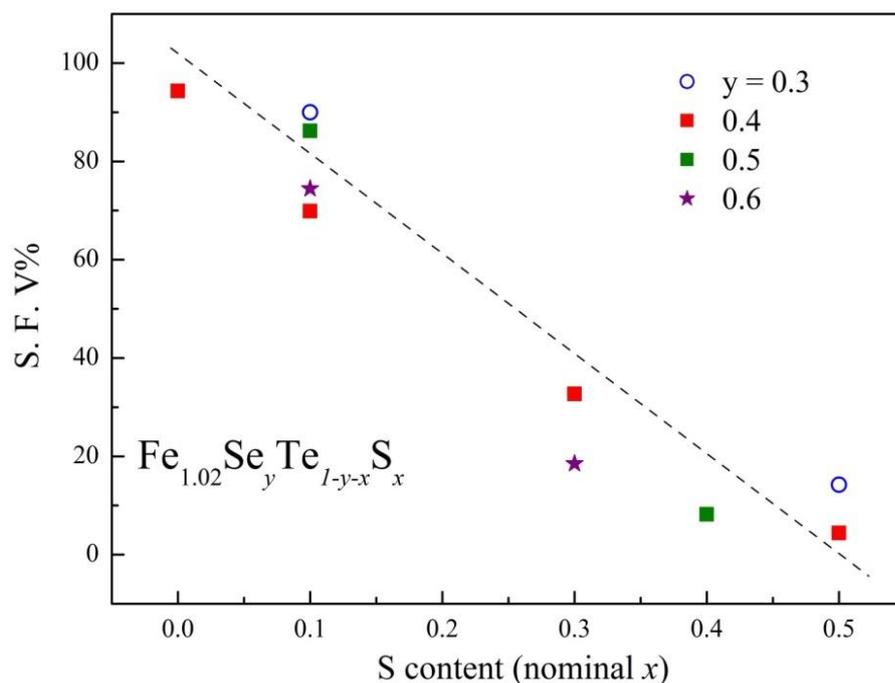


Рис. 3.21. Зависимость объёмной доли сверхпроводящей фазы от номинальной концентрации серы в материалах $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ с различным фиксированным содержанием селена.

3.3 Заключение по главе 3

В настоящей главе приведены результаты исследования фазового состава, кристаллической структуры и сверхпроводящих свойств впервые синтезированных соединений $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$. Анализ результатов рентгеновской дифрактометрии порошковых образцов показал, что тетрагональная фаза со структурой типа PbO присутствует во всех образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$, кроме образцов серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ с концентрацией серы $x = 0.7$ в $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7-x}\text{S}_x$, $x = 0.6$ в $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6-x}\text{S}_x$, $x = 0.5$ в $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ и $x = 0.4$ в $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4-x}\text{S}_x$. Обнаружено, что замещение селена серой в образцах с фиксированным содержанием теллура $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ приводит к сильному расширению кристаллической решетки сверхпроводящей тетрагональной фазы в направлении оси *c* несмотря на меньший ионный радиус серы по сравнению с селеном. С другой стороны, замещение теллура серой при фиксированном содержании селена в образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ приводит к сравнительно небольшому расширению

кристаллической решетки сверхпроводящей тетрагональной фазы в направлении оси c . Параметр a элементарной ячейки тетрагональной сверхпроводящей фазы, который характеризует среднее межатомное расстояние внутри слоя Se-Fe-Se, остаётся практически неизменным во всех исследованных образцах обеих систем $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$. Установлено, что наблюдаемые изменения параметров элементарной ячейки тетрагональной и гексагональной фаз являются результатом изменения химического состава и соотношения объёмных долей этих фаз. Обогащение сверхпроводящей тетрагональной фазы теллуром при увеличении содержания серы в образцах с увеличением содержания серы в $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6-x}\text{S}_x$ образцах подтверждается данными рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX). Полученные данные позволяют заключить, что повышение содержания теллура в тетрагональной фазе, наблюдаемое в образцах $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se},\text{S})$ с ростом концентрации серы, является, прежде всего, следствием различий в пределах растворимости разных халькогенов в гексагональной фазе типа NiAs.

Показано, что величина критической температуры уменьшается с ростом содержания серы во всех образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$. При этом наблюдается корреляция между уменьшением T_c^{onset} и относительным уменьшением параметра c элементарной ячейки тетрагональной фазы при одной той же концентрации серы в образцах: чем выше относительное расширение решетки в направлении оси c , тем значительнее уменьшение критической температуры T_c^{onset} .

Представленные в настоящей главе результаты показывают, что изменения в содержании серы, селена и теллура в образцах $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se},\text{S})$ с тройной смесью халькогенов приводят к изменениям фазового состава, относительного объема и химического состава сосуществующих фаз, что должно учитываться при анализе результатов, так как эти изменения влияют на сверхпроводящие свойства образцов [107].

Глава 4 Влияние частичного замещения железа или допирования титаном и замещения железа палладием на фазовый состав, структуру и свойства образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

В первой части главы представлены результаты исследования сверхпроводящих свойств $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ при легировании титаном по типу замещения ($\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$) и внедрения ($\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$). В качестве исходного был выбрано соединение $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, обладающее максимальной величиной критической температуры ($T_c = 14.5 \pm 0.2$ К) в квазибинарной серии $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$. Методом твёрдофазного синтеза получены две серии поликристаллических образцов: $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Максимальная концентрация титана составляла $x = 0.2$ в обеих сериях. Полученные материалы исследованы с использованием методик рентгеновской дифракции, измерены температурные зависимости электрического сопротивления и удельной намагниченности. В качестве легирующего элемента мы выбрали титан, предполагая, что он не будет иметь в соединениях собственного магнитного момента и будет препятствовать образованию оксида железа при синтезе. Особое внимание при исследовании уделялось изменению фазового состава синтезированных материалов, учитывая, что замещение железа титаном и допирование образцов титаном может влиять на соотношение объёмных долей и химический состав образующих материалы фаз.

Вторая часть главы посвящена изучению влияния замещения железа палладием на сверхпроводящие свойства образцов $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. В качестве замещающего элемента палладий был выбран по двум причинам. Во-первых, он в отличие от титана принадлежит к 4d переходным металлам, но также и является парамагнетиком [108, 109]. Во-вторых, существует соединение PdTe , которое является сверхпроводником с $T_c \approx 4.5$ К [110, 111].

4.1 Влияние допирования и замещения титаном на свойства $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

4.1.1 Изменение фазового состава и кристаллической структуры фаз в образцах $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

На рис. 4.1 и 4.2 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с концентрацией титана вплоть до $x = 0.2$. Основная фаза с тетрагональной структурой типа PbO (пространственная группа $P4/nmm$) присутствует во всех образцах. Образцы $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ без титана в обеих сериях содержат наряду с основной фазой небольшое количество фазы с гексагональной структурой типа NiAs (пространственная группа $P6_3/mmc$) и оксид железа Fe_3O_4 с кубической структурой (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) в следовых количествах. На дифрактограммах образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с $x = 0.02$ и $x = 0.04$ (см Рис. 4.1 и 4.3) присутствуют пики, принадлежащие только основной тетрагональной фазе. Начиная с $x = 0.06$ появляются и начинают расти пики гексагональной фазы со структурой типа NiAs (отмечены Н на рис. 4.1). Анализ дифрактограммы по методу Ритвельда выполнен для образца с $x = 0.08$ (см. рис. 4.4) и показывает, что образец содержит две фазы: тетрагональную со структурой типа PbO и гексагональную со структурой типа NiAs. В образцах серии $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, где титан замещает железо, гексагональная фаза со структурой типа NiAs присутствует в образцах во всём диапазоне концентрации титана ($0.02 \leq x \leq 0.2$). Результаты анализа дифракционных картин по методу Ритвельда для образцов с $x = 0.04$ и $x = 0.1$ приведены на рис. 4.3 и 4.4, соответственно. Как и в образцах $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, объемная доля гексагональной фазы увеличивается с ростом содержания титана до 30 % при $x = 0.2$. В обеих сериях, как видно из рис. 4.1 и рис. 4.2, оксид железа Fe_3O_4 присутствует только в образцах без титана ($x = 0$).

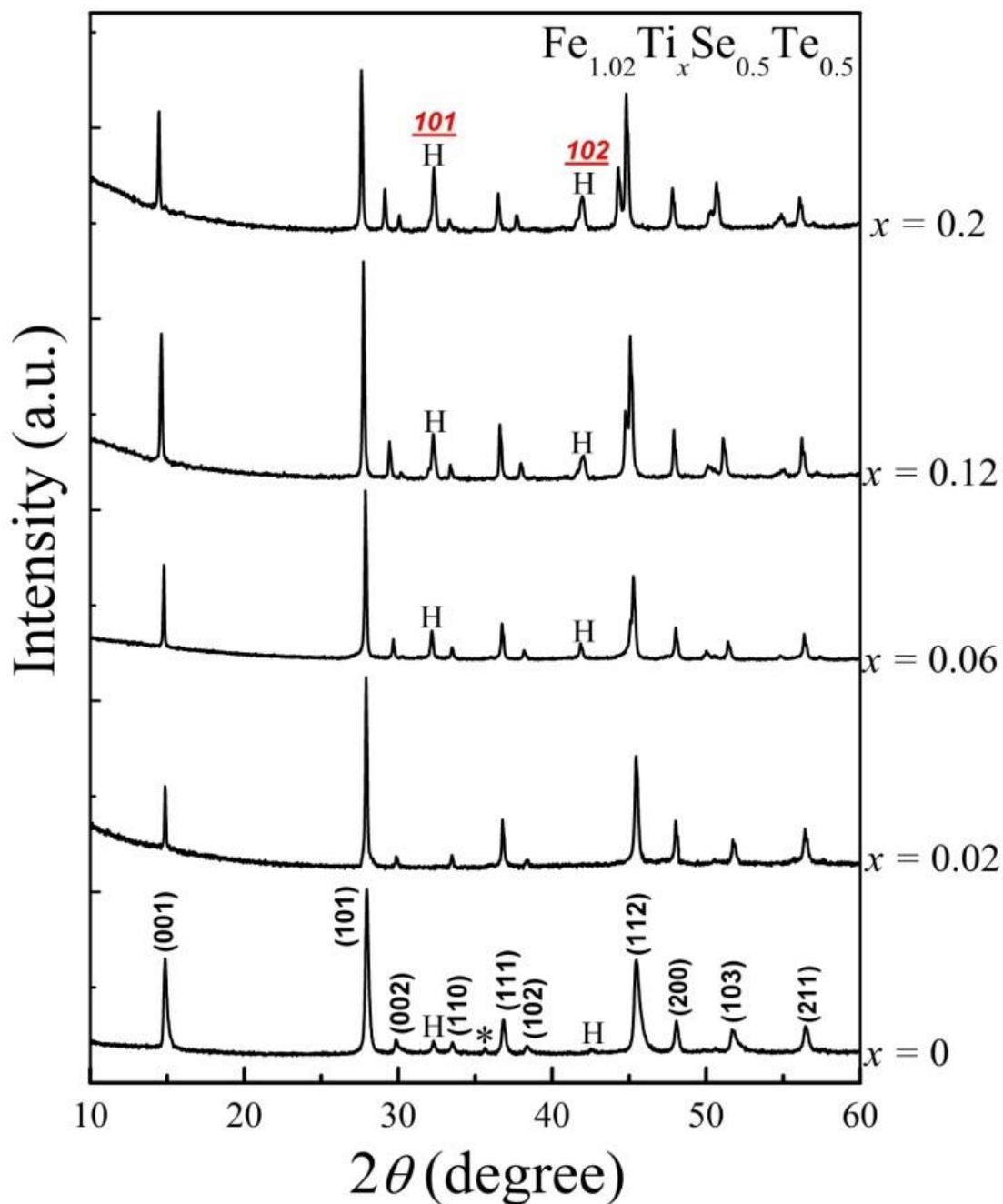


Рис. 4.1. Рентгеновские диффрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Индексами отмечены пики, принадлежащие тетрагональной фазе. Пики, принадлежащие гексагональной фазе, отмечены (H). Пики оксида железа Fe_3O_4 отмечены звёздочкой. Описание фаз см. в тексте.

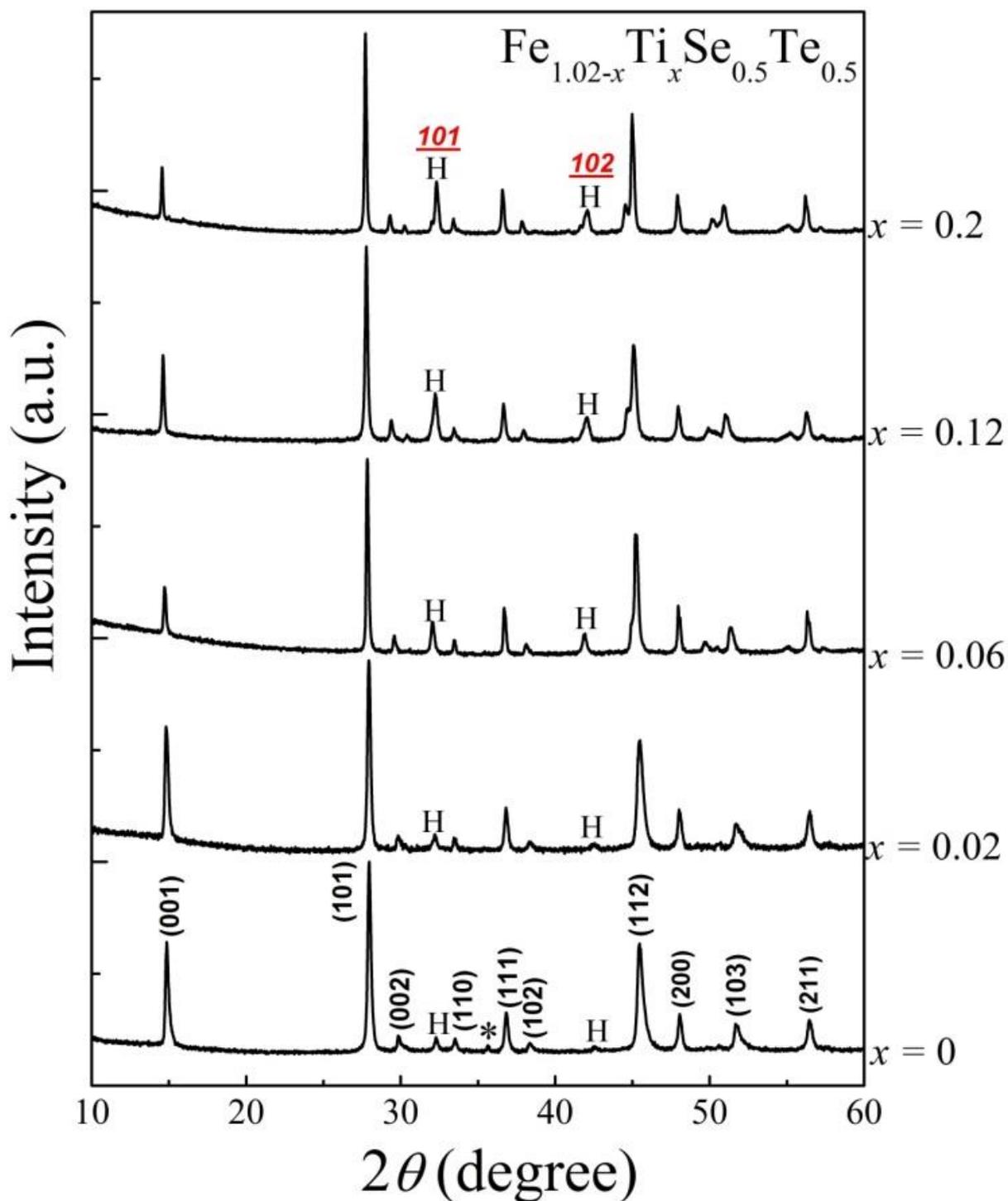


Рис. 4.2. Рентгеновские диффрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Индексами отмечены пики тетрагональной фазы. Пики гексагональной фазы отмечены (H). Пики оксида железа Fe_3O_4 отмечены звёздочкой. Описание фаз см. в тексте.

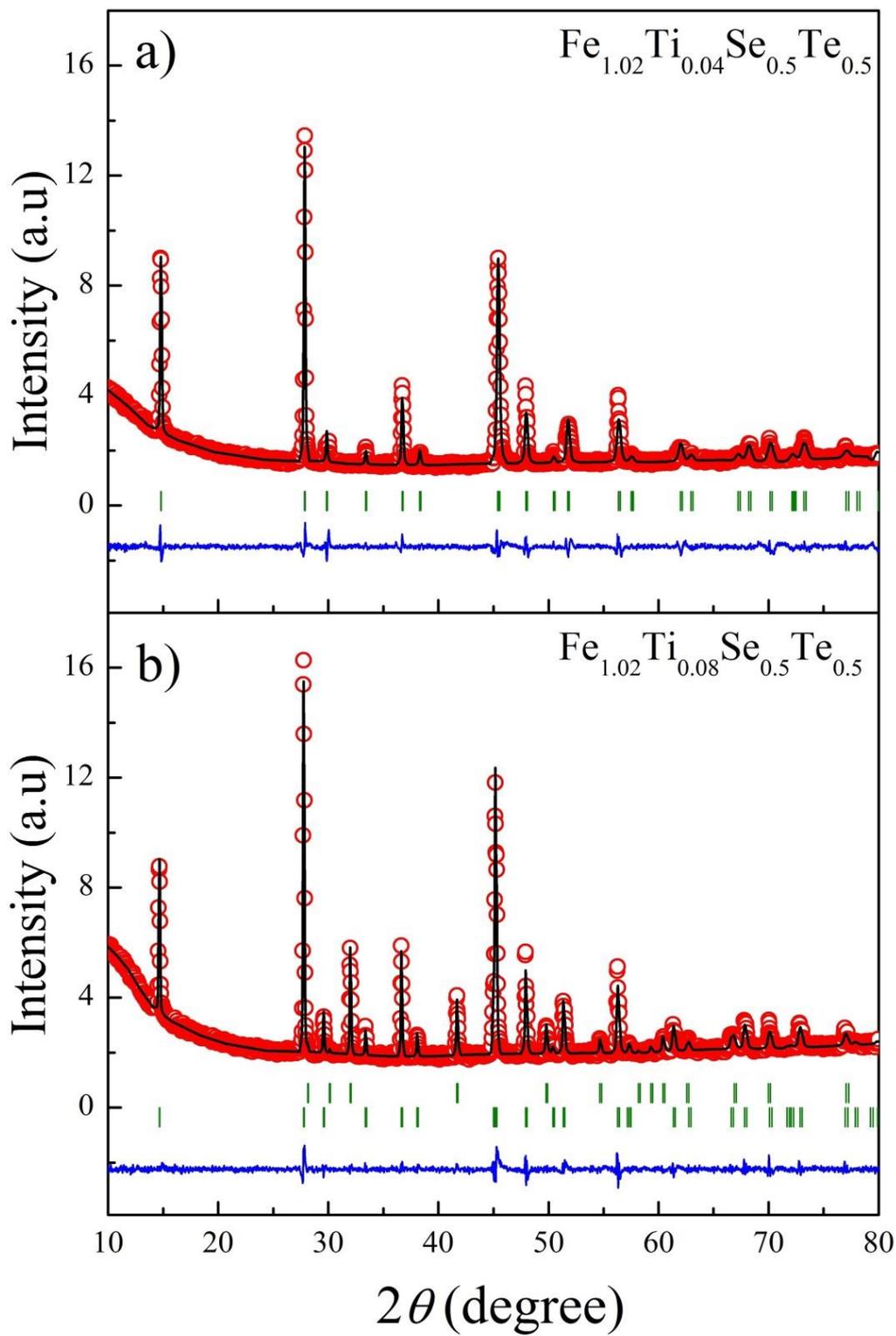


Рис. 4.3. Наблюдаемая (красные символы), расчётная (чёрная линия) и разностная (синяя линия) дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.08}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Вертикальные штрихи отмечаю брэгговские рефлексы присутствующих в образцах фаз: верхний ряд - гексагональная фаза (пространственная группа $P6_3/mmc$), нижний ряд - тетрагональная фаза типа $\beta\text{-FeSe}$ (пространственная группа $P4/nmm$).

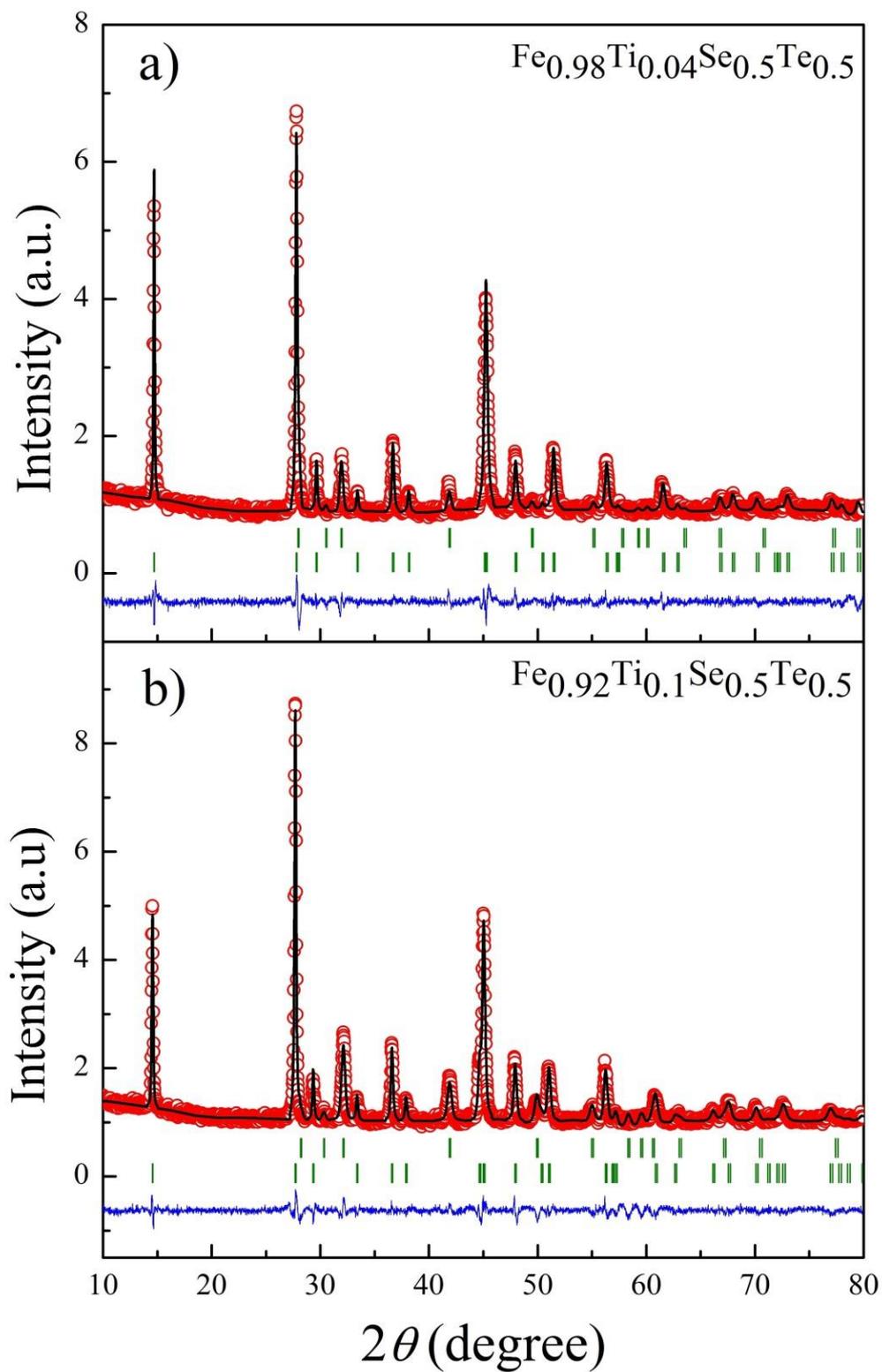


Рис. 4.4. Наблюдаемая (красные символы), расчётная (чёрная линия) и разностная (синяя линия) дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{0.98}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{0.92}\text{Ti}_{0.08}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Вертикальные штрихи отмечаю брэгговские рефлексы присутствующих в образцах фаз: верхний ряд - гексагональная фаза (пространственная группа $P6_3/mmc$), нижний ряд - тетрагональная фаза типа $\beta\text{-FeSe}$ (пространственная группа $P4/nmm$).

На рис. 4.5 представлены концентрационные зависимости параметров a и c и объёма элементарной ячейки тетрагональной и гексагональной фаз образцов систем $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Параметр c элементарной ячейки тетрагональной фазы монотонно увеличивается с концентрацией титана Ti , параметр a элементарной ячейки тетрагональной фазы при этом практически не изменяется. В свою очередь в гексагональной фазе изменения параметров a и c элементарной ячейки более значительны. Допирование титаном приводит к небольшому увеличению параметра c гексагональной фазы и к заметному уменьшению параметра a ; замещение железа титаном приводит к резкому увеличению параметра c в интервале концентраций титана $0 \leq x \leq 0.04$ в интервале концентраций титана $0.04 < x \leq 0.2$ наблюдается слабый рост параметра c , в то время как параметр a заметно уменьшается.

Увеличение параметра c элементарной ячейки тетрагональной фазы с концентрацией титана в обеих сериях в основном обусловлено двумя факторами: 1) большая разница в ионных радиусах Ti^{2+} (1.00 Å) и Fe^{2+} (0.77 Å) [94]; 2) увеличение объёмной доли гексагональной фазы, которое может привести к изменению соотношения Se/Te в сверхпроводящей фазе. В гексагональной фазе типа пирротина при замещении селена серой наблюдается непрерывный ряд твёрдых растворов $\text{Fe}_7(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_8$ с дефектной структурой типа NiAs [98], в то же время растворимость теллура ограничена (не превышает 15 ат. %) [101]. Поэтому в гексагональной фазе, присутствующей в наших образцах, соотношение Se/Te может быть завышено по отношению к номинальному, что, соответственно, должно приводить к большему содержанию теллура в тетрагональной фазе по сравнению с номинальной концентрацией. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что при концентрациях титана $x < 0.1$ имеет место заметное различие в поведении параметра c тетрагональной фазы в случае допирования и замещения. При замещении железа титаном резкое

увеличение параметра c элементарной ячейки гексагональной фазы в начале замещения может быть связано с различием ионных радиусов титана и железа. Важным обстоятельством является предел замещения по подрешётке халькогена в гексагональной фазе. В фазе типа пиротин в системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_8$ замещение селена серой не ограничено [104], но в системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ область существования твёрдых растворов замещения довольно узка ($0 < x < 0.15$ [100]).

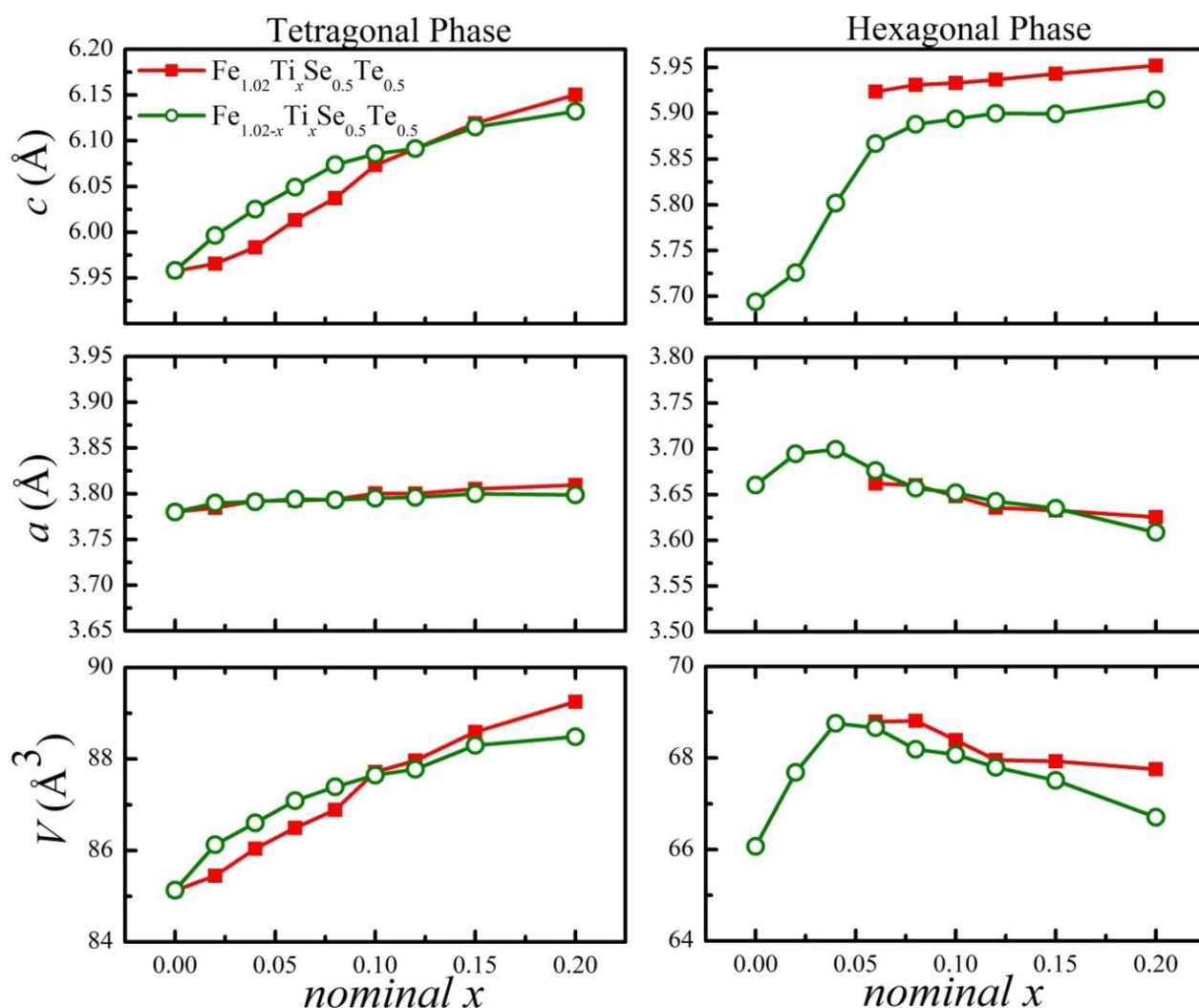


Рис. 4.5. Зависимость параметров a и c элементарных ячеек тетрагональной (слева) и гексагональной (справа) фаз от номинальной концентрации железа. Закрытые символы - $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, открытые символы - $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

4.1.2 Электросопротивление соединений $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

На рис. 4.6 и рис. 4.7 приведены температурные зависимости удельного сопротивления поликристаллических образцов систем $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, соответственно. Величина удельного сопротивления в нормальном состоянии значительно возрастает с ростом содержания титана. Также при увеличении концентрации титана металлический тип проводимости сменяется неметаллическим, который доминирует при $x > 0.04$. Такой переход металл-диэлектрик связан с увеличением объёмной доли гексагональной фазы при росте содержания титана.

На врезках рис. 4.6 и 4.7 в увеличенном масштабе показана область сверхпроводящего перехода ($T < 30$ К). Увеличение содержания титана в образцах приводит к понижению критических температур. На рис. 4.8 для приведены зависимости T_c^{onset} и T_c^{offset} для обеих систем от номинального содержания титана. Критическая температура T_c^{onset} определена в точке, где сопротивление на 5% меньше сопротивления в нормальном состоянии, а величина T_c^{offset} определялась как температура, при которой сопротивление обращается в ноль. Как следует из данных, представленных на рис. 4.6 и рис. 4.7, максимальные значения критических температур $T_c^{onset} \approx 15.1$ К и $T_c^{offset} \approx 12$ К наблюдаются для незамещенного образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Увеличение концентрации титана приводит к понижению критической температуры в обеих системах. Наиболее резко T_c уменьшается в начале легирования, вплоть до содержания титана $x = 0.04$, далее T_c изменяется слабо. Уменьшение T_c , по-видимому, связано с увеличением параметра c элементарной ячейки тетрагональной фазы, которое наблюдается как при замещении, так и при легировании.

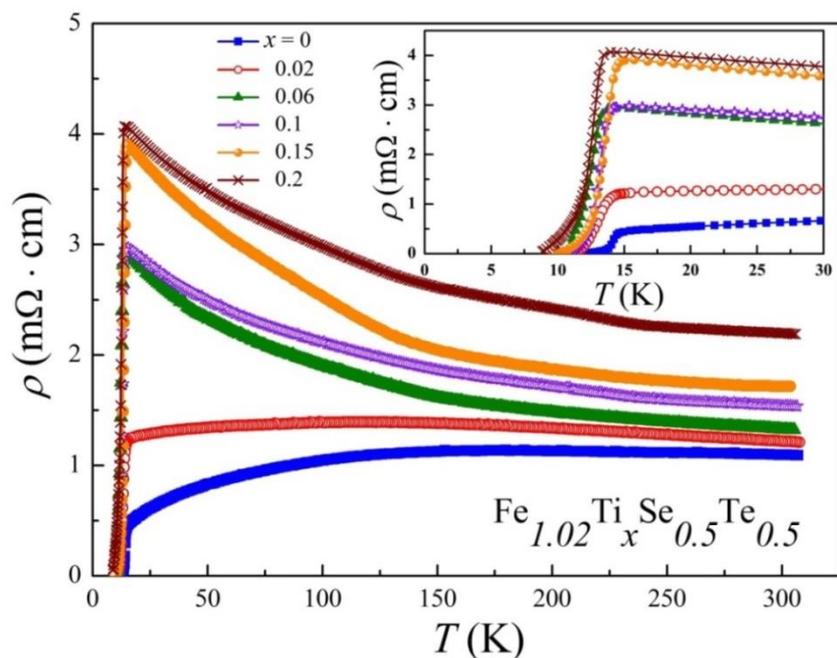


Рис. 4.6. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с различным содержанием титана. На врезке более подробно показана область сверхпроводящего перехода.

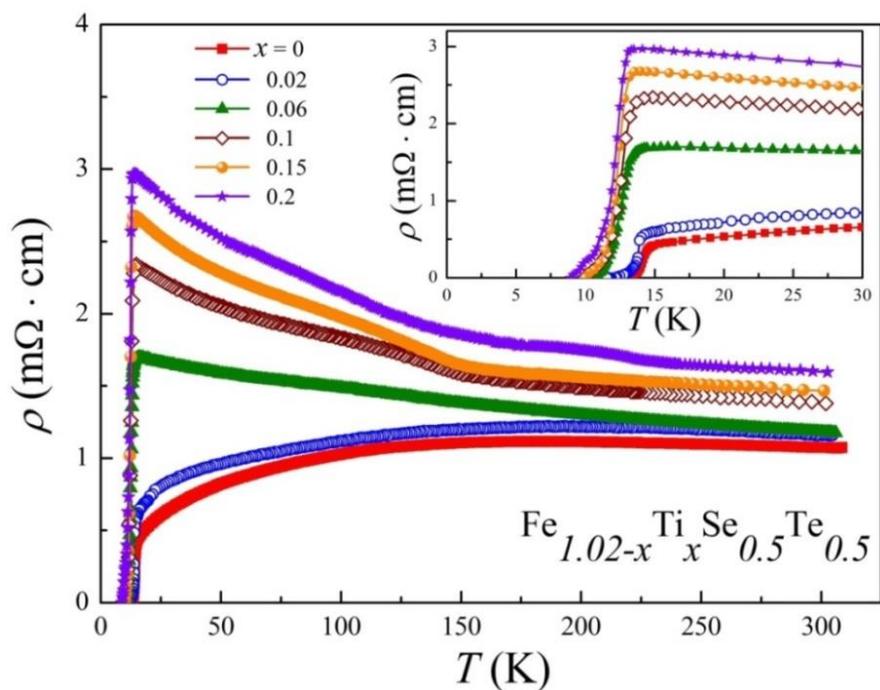


Рис.4.7. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с различным содержанием титана. На врезке более подробно показана область сверхпроводящего перехода.

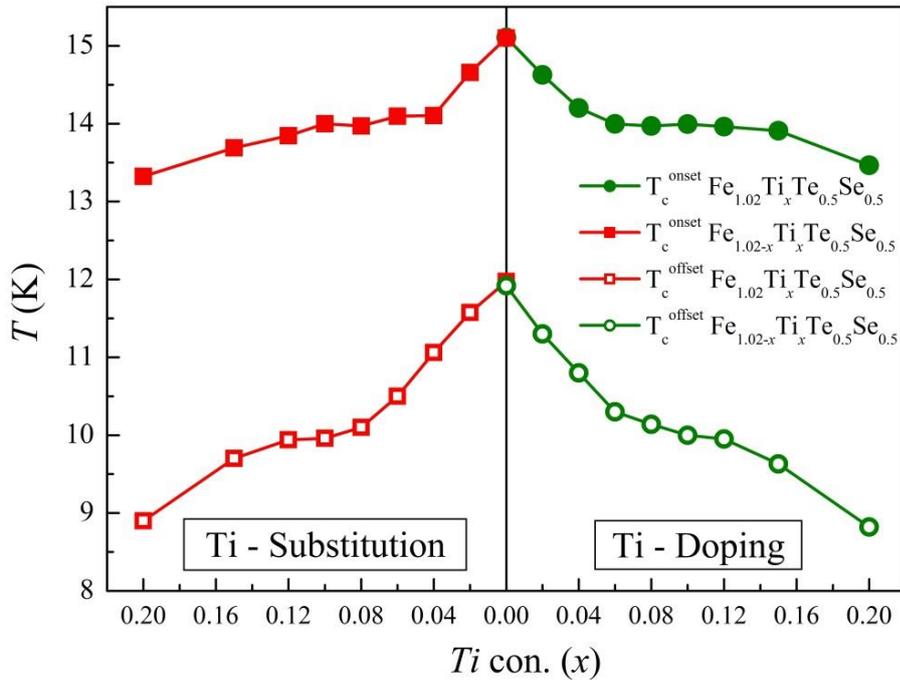


Рис. 4.8. Изменение критических температур T_c^{onset} и T_c^{offset} образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ при допировании титаном (слева) и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ при замещении железа титаном (справа).

4.1.3 Магнитные свойства соединений $\text{Te}_{0.5}\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

На рис. 4.9 (а, б) приведены температурные зависимости удельной намагниченности образцов с номинальными составами $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Fe}_{0.98}\text{Ti}_{0.04}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{0.92}\text{Ti}_{0.1}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ из системы $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.1}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ из системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, измеренные в режиме охлаждения в нулевом поле (ZFC). Величины T_c^{mag} , оцененные по данным магнитных измерений, находятся в хорошем согласии с величинами T_c^{res} , определёнными по данным измерений удельного сопротивления. Для всех измеренных образцов рассчитаны объёмные доли сверхпроводящей фазы, которые представлены на врезке рис. 4.9 как функции содержания титана. На вставках рис. 4.9 (а, б) в увеличенном масштабе показано изменение намагниченности с температурой выше критической температуры для исходного образца и для образцов, содержащих титан. Образец $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ без Ti, как отмечалось выше, содержит небольшое количество оксида железа Fe_3O_4 , что проявляется в

наличии характерной аномалии в окрестности 125 К, при которой магнетит испытывает так называемый переход Вервея [112]. Однако, на образцах с титаном подобной аномалии не наблюдалось, что согласуется с результатами рентгеновского анализа (см. рис. 4.1 – рис. 4.4). Из данных магнитных измерений были сделаны оценки изменений объёмной доли сверхпроводящей фазы в образцах с разным содержанием титана, которые представлены в таблице 4.1. Результаты магнитных измерений показали, что увеличение концентрации титана выше $x = 0.04$ приводит к значительному снижению объёмной доли сверхпроводящей фазы.

Таблица 4.1. Объёмная доля сверхпроводящей фазы (S.V.F.) в легированных титаном образцах $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

Соединение	S.V.F., %
$\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	86
$\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	94
$\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.1}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	8
$\text{Fe}_{0.98}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	90
$\text{Fe}_{0.92}\text{Ti}_{0.1}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	6

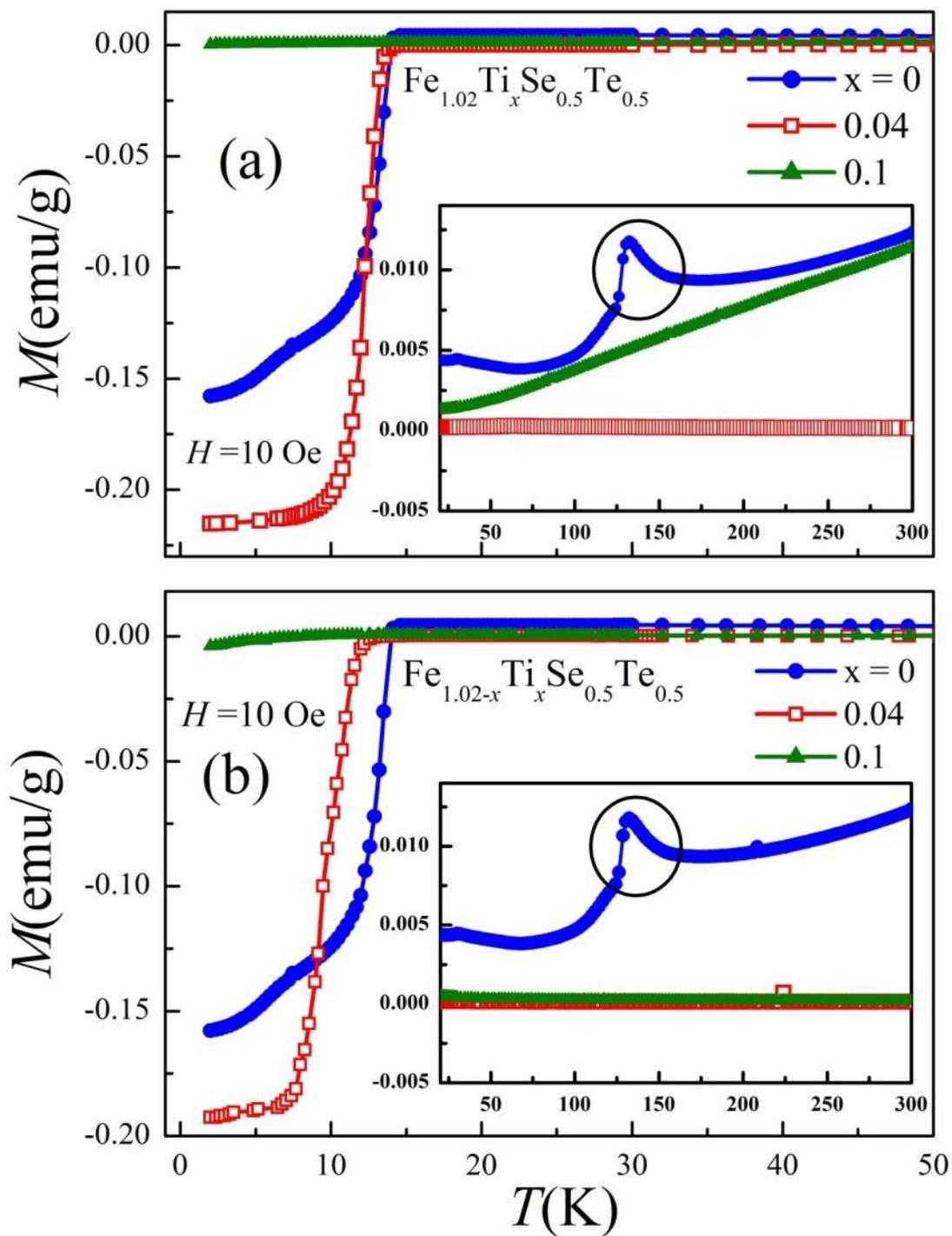


Рис. 4.9. Температурные зависимости намагниченности образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. На врезке показана температурная область, в которой для образца без титана наблюдается переход Вервея (см. текст).

4.1.4 Электрические и магнитные свойства крупнозернистого образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

Из всей серии образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, легированных титаном, мы выбрали образец с максимальной объёмной долей сверхпроводящей фазы $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (см. таблицу 4.1). Для этого состава модифицированным методом Бриджмена были выращены крупнозернистые образцы, и на отдельном зерне измерены температурные зависимости сопротивления в различных магнитных полях в интервале 0 - 10 Тл для определения величины верхнего критического поля $H_{c2}(0)$, а также зависимости $M(H)$ в интервале температур 2 - 14 К для определения критической плотности тока.

На рис. 4.10 приведены температурные зависимости сопротивления крупнозернистого образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ в области сверхпроводящего перехода при различных магнитных полях в интервале 0 - 10 Тл. Магнитное поле было ориентировано в направлении оси c образца. На рис. 4.11 представлены температурные зависимости верхнего критического поля $H_{c2}(T)$, определённые для T_c^{onset} (а), T_c^{mid} (б) и T_c^{offset} (в), вместе с данными из работы [113] для образца $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Для определения величины $H_{c2}(0)$ использовалась экстраполяционная формула Вертхамера - Хельфанда-Хоэнберга {4.1} [114]:

$$\mu_0 H_{c2}(0) = -0.693 \mu_0 T_c (dH_c/dT)_{T_c}, \quad \{4.1\} [114]$$

где $(dH_c/dT)_{T_c}$ - наклон кривой $H(T)$ при температуре перехода. Для T_c^{onset} $H_{c2}(0) = 116$ Тл, для T_c^{offset} $H_{c2}(0) = 25$ Тл. Эти значения существенно выше, чем те, что получены в работе [113] для нелегированного образца $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (для T_c^{onset} $H_{c2}(0) = 33.2$ Тл, для T_c^{offset} $H_{c2}(0) = 17.1$ Тл). Таким образом, даже слабое легирование титаном позволяет существенно повысить верхнее критическое поле материала $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

На рис. 4.12 представлены петли гистерезиса $M(H)$, измеренные в интервале магнитных полей 0 - 7 Тл и в интервале температур 2 - 14 К. Ширина петель уменьшается с повышением температуры, и гистерезис полностью пропадает при достижении критической температуры. Величина критической плотности тока в нулевом поле рассчитывалась по модели Бина {4.2} [115]:

$$J_c = 20 \Delta M [a(1 - a/3b)]^{-1}, \quad \{4.2\} [115]$$

где $a = 3$ мм и $b = 2.5$ мм - размеры образца. Разницы в удельной намагниченности $\Delta M \approx 82.34$ ему/см³ вычислена, принимая плотность образца 6.2 г/см³. Величина критической плотности тока в нулевом поле $J_c = 3.5 \cdot 10^6$ А/см², вычисленная для крупнозернистого образца $Fe_{1.02}Ti_{0.04}Se_{0.5}Te_{0.5}$ выше значения $J_c \approx (2 - 6) \cdot 10^5$ А/см², полученного для монокристаллов системы $Fe(Se_{1-x}Te_x)$ в работе [4]. Таким образом, даже слабое допирование $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ титаном приводит к значительному увеличению критической плотности тока, что может быть связано с дополнительным пиннингом вихрей на дефектах структуры, вызванных внедрением атомов титана, как это наблюдалось при частичном замещении селена серой в $Fe(Se,S)$ [116].

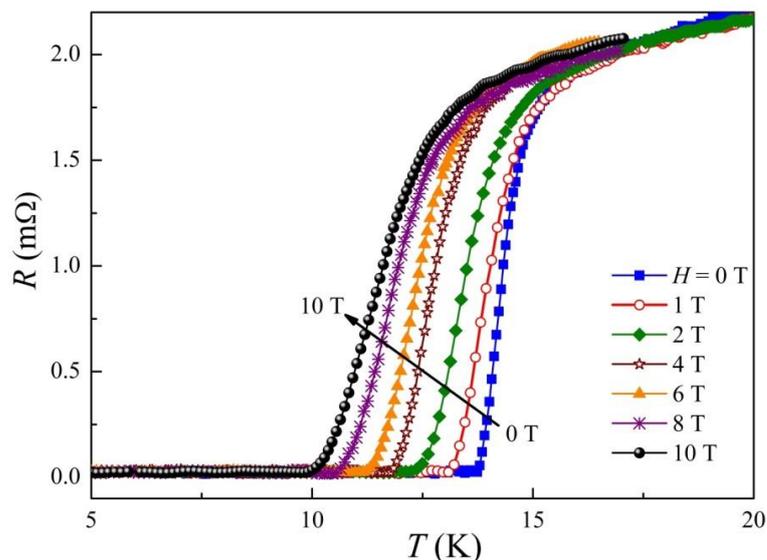


Рис. 4.10 Температурные зависимости сопротивления крупнозернистого образца $Fe_{1.02}Ti_{0.04}Se_{0.5}Te_{0.5}$ вблизи области сверхпроводящего перехода при приложении внешнего магнитного поля. Направление вектора индукции магнитного поля совпадает с направлением оси с образца.

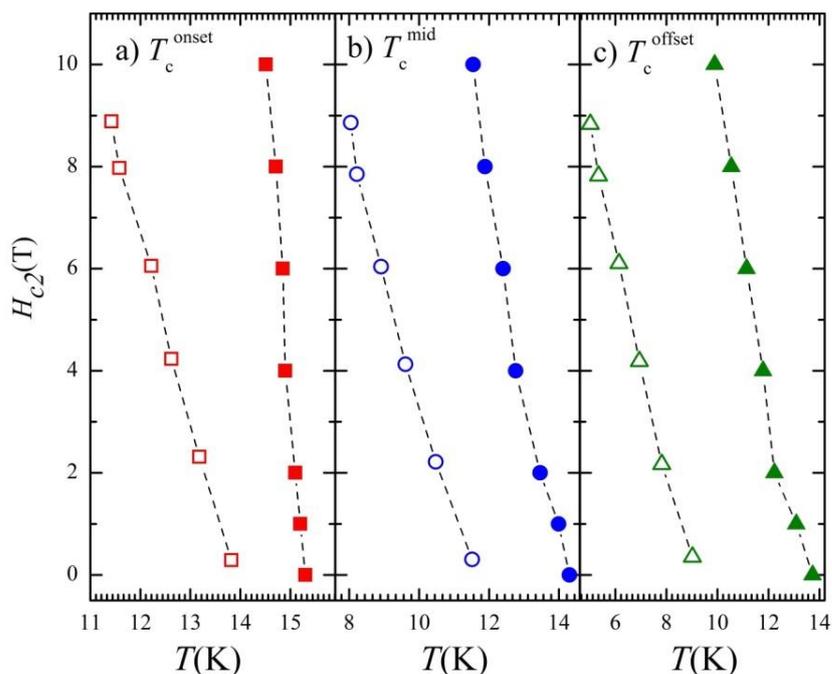


Рис. 4.11. Температурные зависимости верхнего критического поля, определённые для температур T_c^{onset} (а), T_c^{mid} (б) и T_c^{offset} (в), крупнозернистого образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (закрытые символы) по данным наших измерений и нелегированного образца $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (открытые символы) по данным работы [113].

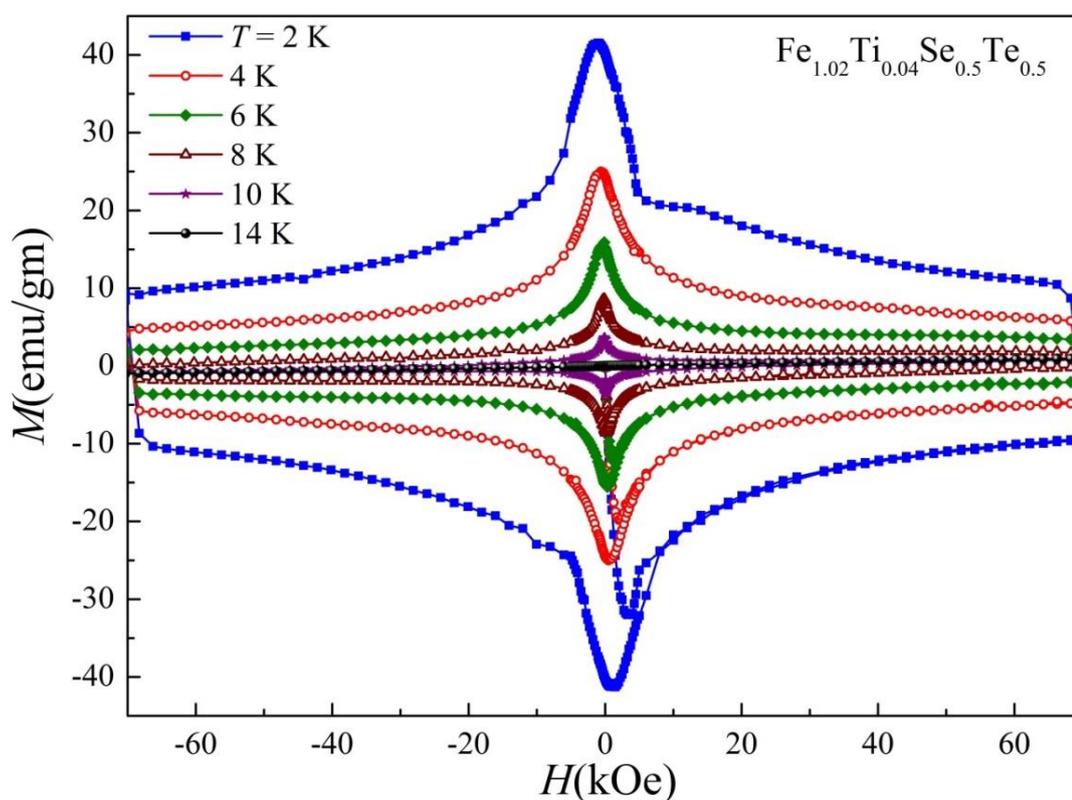


Рис. 4.12 Петли гистерезиса $M(H)$ крупнозернистого образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ при температурах 2 - 14 К.

4.2 Влияние замещения железа палладием на свойства $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

4.2.1 Изменение фазового состава и структурных параметров в образцах системы $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

На рис. 4.13 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15$). Основной фазой в образце с $x = 0$ является сверхпроводящая фаза с параметрами решетки вблизи фазы FeTe (далее в тексте будем называть её фазой на основе FeTe) с тетрагональной структурой типа PbO (пространственная группа $P4/nmm$), дополнительно содержится небольшое количество фазы с гексагональной структурой типа NiAs (пространственная группа $P6_3/mmc$) и магнетита Fe_3O_4 (пространственная группа $Fd3m$). Допирование палладием приводит к появлению и дальнейшему росту объёмной доли второй фазы с тетрагональной структурой (пространственная группа $P4/nmm$) с параметрами решетки вблизи фазы FeSe (далее - фаза на основе FeSe). Уменьшение объёмной доли сверхпроводящей тетрагональной фазы на основе FeTe при увеличении концентрации палладия сопровождается увеличением объёмной доли тетрагональной фазы на основе FeSe. Врезка на рис. 4.13 демонстрирует противоположные сдвиги пиков (101) тетрагональных фаз на основе FeTe (нормальный индекс) и на основе FeSe (подчёркнутый индекс).

На рис. 4.14 представлена зависимость параметров элементарной ячейки обеих тетрагональных фаз в зависимости от номинальной концентрации палладия. Параметры элементарной ячейки сверхпроводящей фазы на основе FeTe нелегированного $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ составляют $a = 3.789 \text{ \AA}$ и $c = 5.984 \text{ \AA}$ и согласуются с литературными данными [20, 69]. Расширение кристаллической решетки сверхпроводящей тетрагональной фазы почти изотропно и составляет $\sim 1.5 \%$ в плоскости a и $\sim 1.3 \%$ в направлении оси c . Деформация же кристаллической решётки тетрагональной фазы на основе

FeSe анизотропна: кристаллическая решётка сжимается на $\sim 1.8\%$ в направлении оси c и практически не деформируется в плоскости ab . Такое поведение может быть обусловлено двумя факторами. Первый - это предел растворимости палладия в сверхпроводящей тетрагональной фазе. Как видно из рис. 4.14, пики тетрагональной фазы на основе FeSe появляются при $x = 0.05$, но всё ещё отсутствуют при $x = 0.02$. Если предположить, что появление второй тетрагональной фазы вызвано наличием в системе палладия, то предел его растворимости в первой (сверхпроводящей) тетрагональной фазе будет составлять от 2 до 5 ат. %. Увеличение параметров элементарной ячейки сверхпроводящей тетрагональной фазы на основе FeTe может быть вызвано обогащением этой фазы теллуром (как это происходит, например, в системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{1-y}\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$). Тетрагональная же фаза на основе FeSe в свою очередь обогащается селеном - это видно по стремлению параметров элементарной ячейки этой фазы к значениям, характерным для чистой тетрагональной фазы FeSe. Уменьшение параметра c элементарной ячейки для фазы на основе FeSe указывает на то, что в конкуренции между факторами, влияющими на деформацию кристаллической решётки, обогащение селеном является доминирующим.

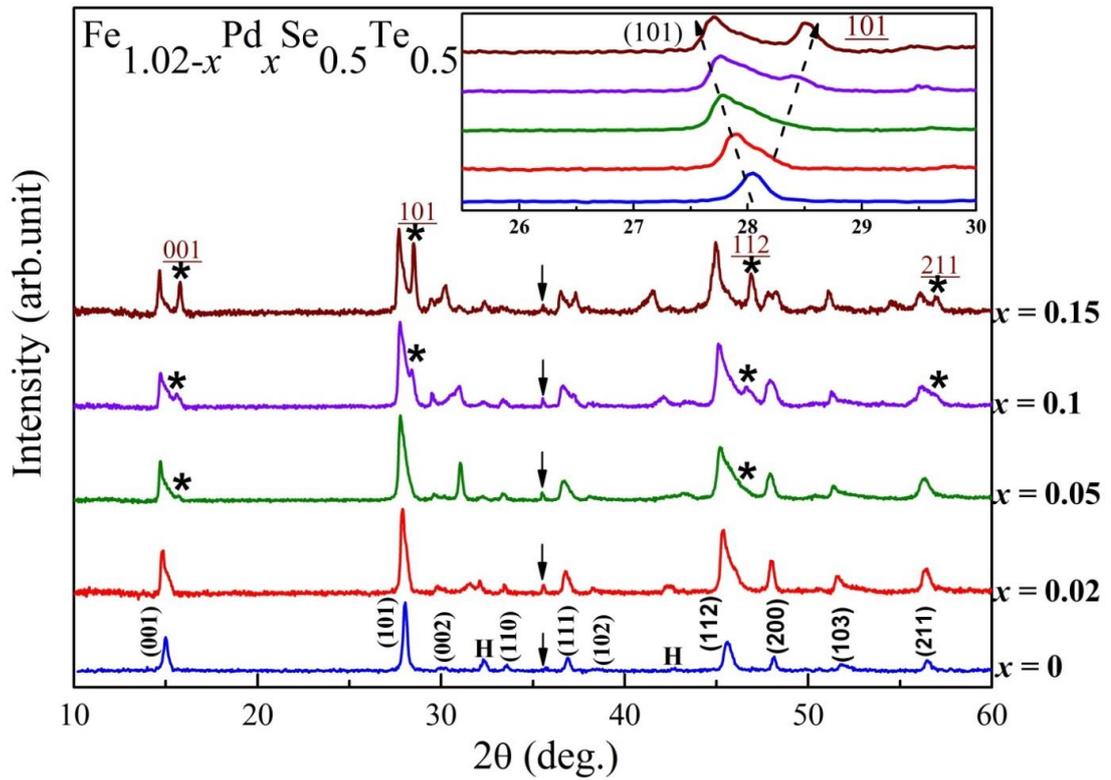


Рис. 4.13. Рентгеновские дифрактограммы образцов системы $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Обычными индексами обозначены пики тетрагональной сверхпроводящей фазы на основе FeTe . Пики гексагональной фазы отмечены H. Пики второй тетрагональной фазы на основе FeSe обозначены звёздочкой и подчёркнутыми индексами. Пики оксида железа Fe_3O_4 обозначены стрелками. На врезке показаны противоположные сдвиги пиков (101) тетрагональных фаз на основе FeTe (обычные индексы) и на основе FeSe (подчёркнутые индексы) при увеличении номинальной концентрации палладия.

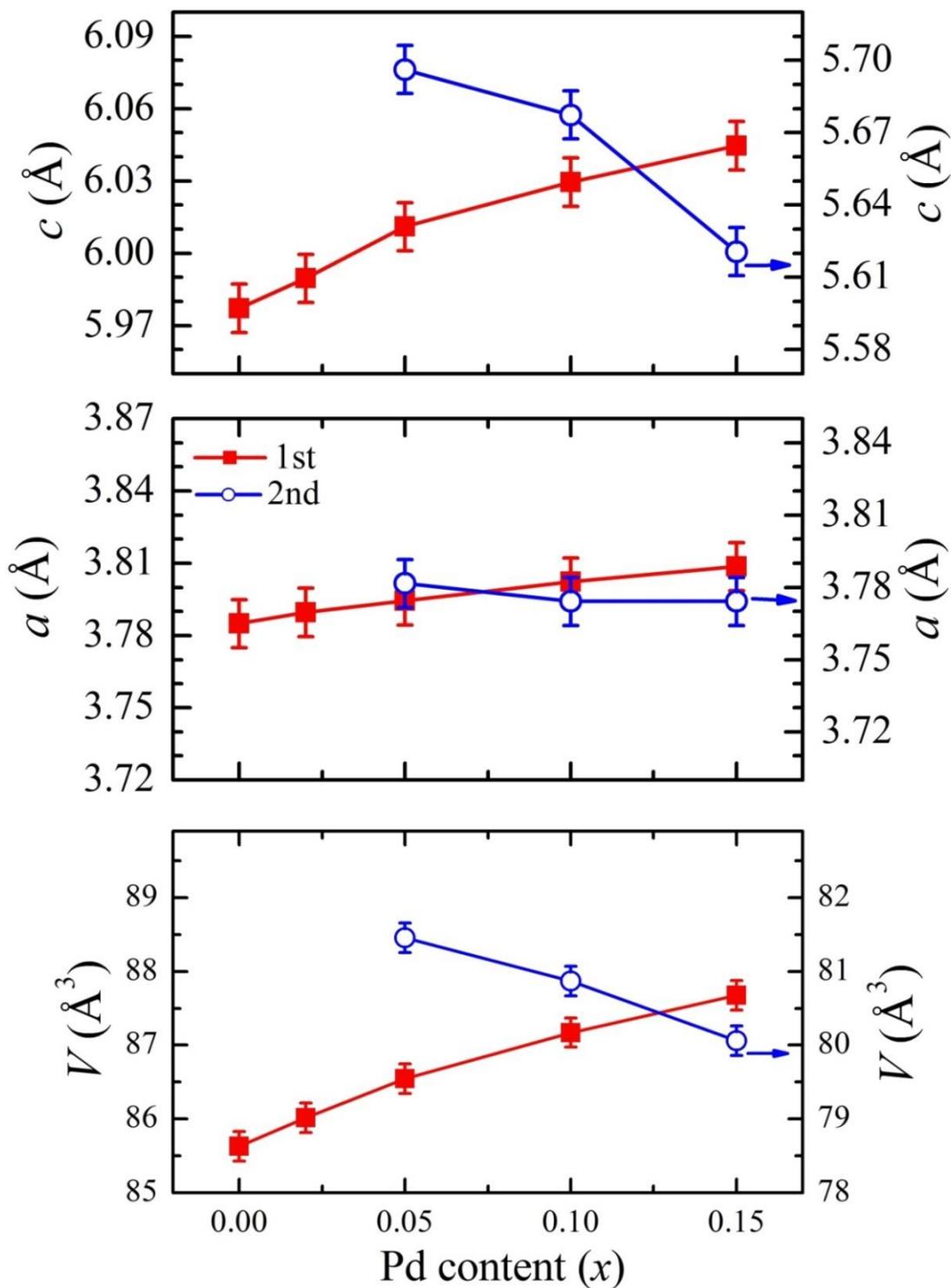


Рис. 4.14. Зависимости параметров a и c элементарной ячейки тетрагональных фаз на основе FeTe (закрытые символы) и на основе FeSe (открытые символы) от номинальной концентрации палладия в системе $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

4.2.2 Влияние замещения железа палладием в соединениях $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ на их электрические свойства

На рис. 4.15 представлены температурные зависимости удельного электрического сопротивления поликристаллических образцов системы $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Они похожи на те, что наблюдались ранее в различных халькогенидах железа (см. главу 3, раздел 4.1). Увеличение содержания палладия приводит к уменьшению абсолютных значений удельного сопротивления в нормальном состоянии. Снижение сопротивления может быть вызвано как различием в степенях окисления палладия и железа, так и наличием неконтролируемой примеси межузельных атомов железа и палладия, чьи валентные электроны становятся свободными. На вставке к рис. 4.15 в увеличенном масштабе представлена область сверхпроводящего перехода ($T < 25$ К). Для нелегированного образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ($x = 0$) величина температуры начала перехода составляет $T_c^{\text{onset}} = 14.9 \pm 0.2$ К, что хорошо согласуется как с литературными данными [69], так и с нашими предыдущими результатами (см. главу 3, раздел 4.1). На рис. 4.16 представлена зависимость температуры начала сверхпроводящего перехода T_c^{onset} от номинального содержания палладия в образцах системы $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Уменьшение величины T_c^{onset} , наблюдаемое при увеличении содержания палладия, характерно для легирования FeSe другими 3d-переходными металлами [20]. Сравнение поведения критической температуры T_c^{onset} с зависимостью параметра c основной тетрагональной фазы (рис. 4.11) позволяет предположить, что основным фактором ответственным за падение T_c^{onset} является увеличение междолинного расстояния.

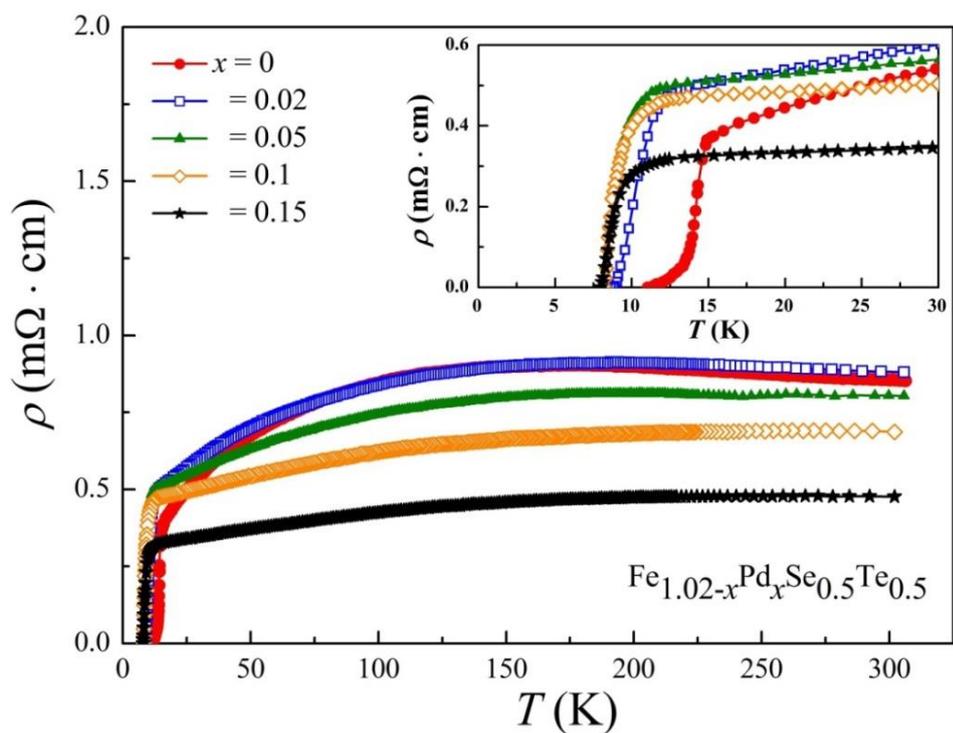


Рис. 4.15. Температурные зависимости удельного сопротивления поликристаллических образцов системы $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с различным содержанием палладия. На врезке более подробно показана область сверхпроводящего перехода ($T < 25$ K).

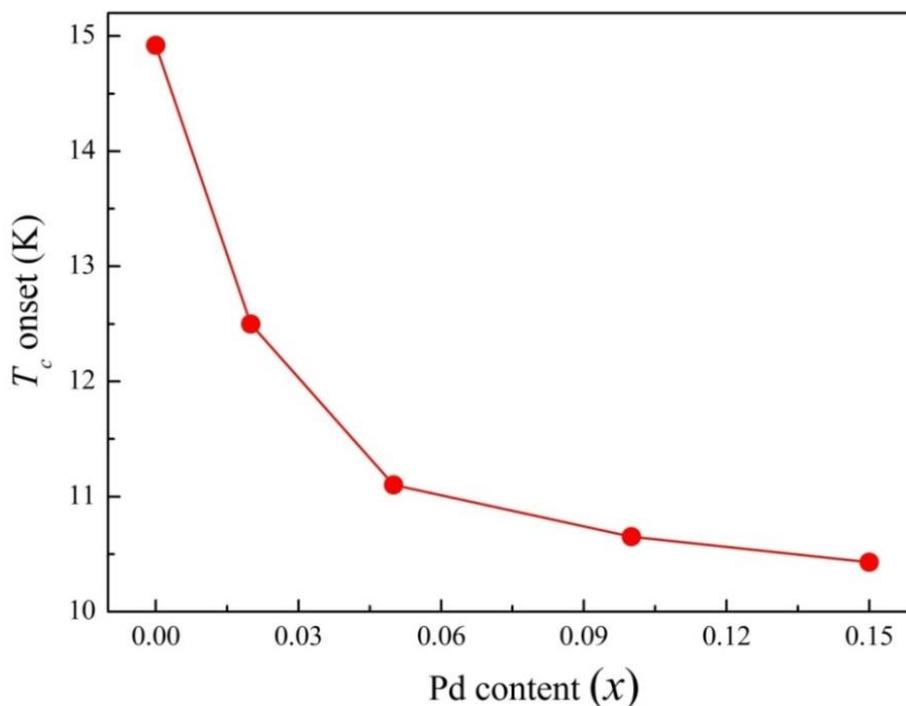


Рис. 4.16. Зависимость температуры начала перехода T_c^{onset} от номинального содержания палладия в образцах системы $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

4.2.3 Влияние замещения железа палладием в соединениях $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ на их магнитные свойства

На рис. 4.17 приведены температурные зависимости удельной намагниченности образцов с номинальными составами $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$), измеренные в режиме охлаждения в нулевом поле (ZFC). Величины T_c^{mag} , оцененные по данным магнитных измерений, находятся в хорошем согласии с величинами T_c^{res} , определёнными по данным измерений удельного сопротивления. Из данных магнитных измерений были сделаны оценки изменений объёмной доли сверхпроводящей фазы в образцах с разным содержанием палладием, которые представлены в на врезке. Результаты магнитных измерений показали, что увеличение концентрации палладием приводит к значительному снижению объёмной доли сверхпроводящей фазы.

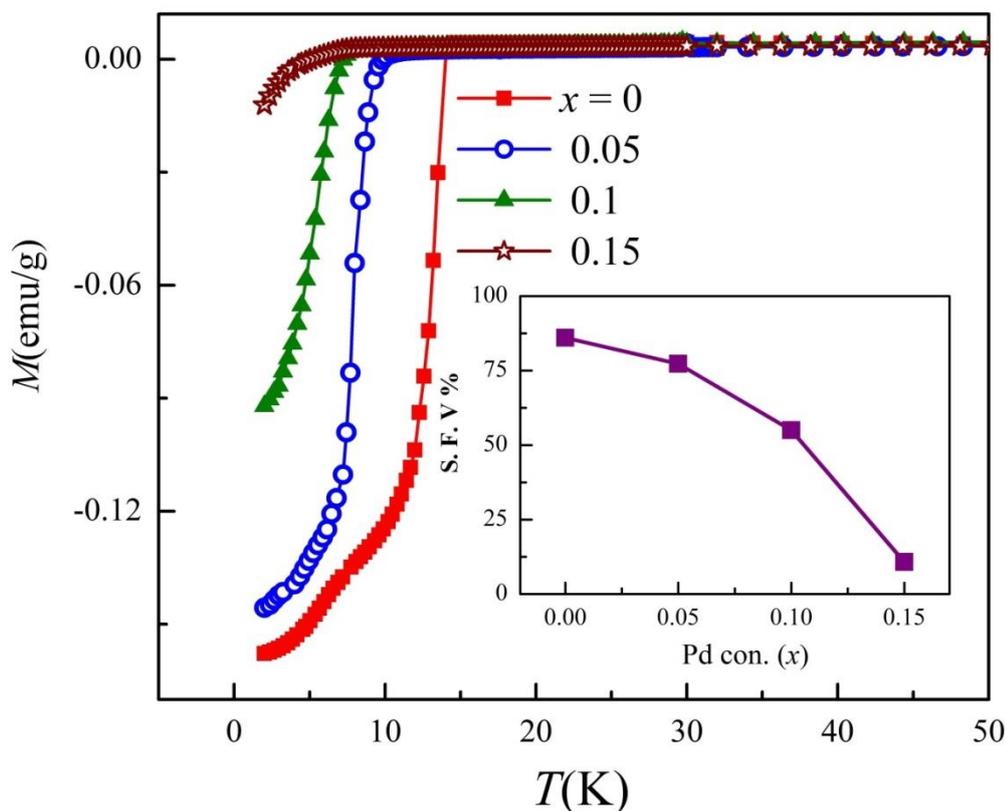


Рис. 4.17. Температурные зависимости намагниченности образцов $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. На врезке показана зависимость S.F.V. от содержания палладия.

4.3 Заключение к главе 4

Выполнен синтез образцов на основе соединения $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, обладающего максимальным значением критической температуры, допированных атомами титана, а также с замещением атомов железа титаном и палладием. Проведена детальная аттестация фазового состава синтезированных образцов и выполнены исследования их электрических и магнитных свойств.

Получены результаты о влиянии допирования атомами Ti соединения $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, а также частичного замещения железа титаном в этом соединении на кристаллическую структуру и сверхпроводящие свойства. Установлено, что легирование и частичное замещение железа титаном в образцах $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ приводит к росту объемной доли гексагональной фазы и к изменениям параметров элементарной ячейки как тетрагональной, так и гексагональной фазы. При этом, в отличие от исходных образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, которые, как правило, содержали небольшое количество оксида железа Fe_3O_4 с кубической структурой, в образцах содержащих титан образование оксидов выявлено не было.

Показано, что как допирование образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ титаном, так и частичное замещение железа атомами титана в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ сопровождается ростом объемной доли гексагональной фазы и приводит к изменениям параметров элементарной ячейки как тетрагональной, так и гексагональной фазы. В тетрагональной фазе параметр элементарной ячейки c , характеризующий межслоевое расстояние, монотонно возрастает (до 2.8 %) при увеличении концентрации Ti в обеих сериях до $x = 0.2$, в то время, как параметр a демонстрирует существенно меньший рост (не более 0.7 %). Анизотропный характер деформаций решетки тетрагональной решетки $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ при замещениях отмечался и другими авторами. В случае с титаном увеличение межслоевого расстояния в тетрагональной фазе с ростом концентрации может быть обусловлено двумя факторами: 1) различием в

ионных радиусах Ti^{2+} и Fe^{2+} и 2) изменением соотношения между содержанием селена и теллура в тетрагональной и гексагональной фазах из-за их разной растворимости в этих фазах.

Все синтезированные образцы $Fe_{1.02}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ и $Fe_{1.02-x}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ при содержании титана до $x = 0.2$ проявляют переход в сверхпроводящее состояние. Однако в обеих системах увеличение содержания титана приводит к уменьшению критической температуры T_c^{onset} , что может быть обусловлено увеличением параметра элементарной ячейки c тетрагональной фазы. Это наглядно демонстрируют зависимости T_c^{onset} от параметра c тетрагональной ячейки, представленные на рис. 4.18 для случая замещения

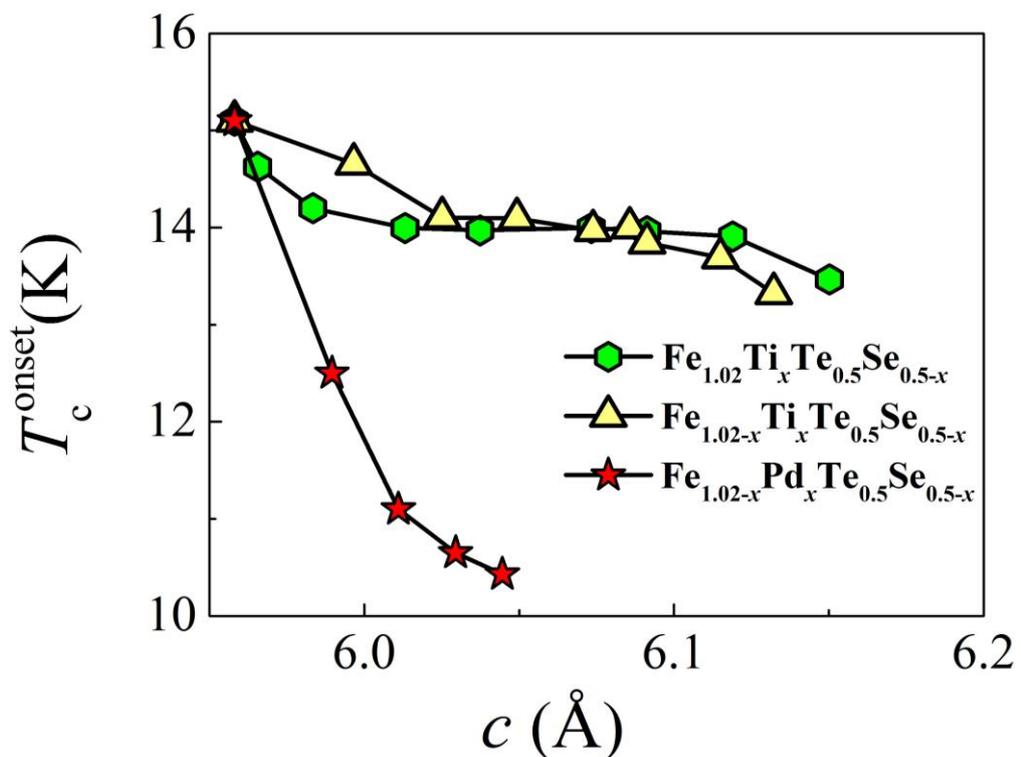


Рис. 4.18. Зависимость критической температуры T_c^{onset} от параметра c тетрагональной фазы в образцах $Fe_{1.02}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$, $Fe_{1.02-x}Ti_xSe_{0.5}Te_{0.5}$ и $Fe_{1.02-x}Pd_xSe_{0.5}Te_{0.5}$.

железа титаном и допирования титаном соединения $Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.5}$. Увеличение среднего межслоевого расстояния в тетрагональной фазе при замещении или допировании в обеих системах приводит к монотонному снижению критической температуры.

С помощью измерений намагниченности различных магнитных полях, выполненных на крупном зерне образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, полученного переплавкой, сделана оценка критического тока. Получено, что величина критического тока при температуре 2 К достигает в этом образце в нулевом поле более высокого значения $J_c = 3.5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$, чем сообщается в литературе для недопированных титаном монокристаллических образцов системы $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ в работе ($J_c \approx (2 - 6) \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ [49]). Увеличение критического тока может быть связано с дополнительным пиннингом вихрей на дефектах структуры, вызванных внедрением атомов титана. Из измерений сопротивления допированного титаном образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ получено также, что для допирование титаном приводит к значительному повышению критических полей.

Установлено, что частичное замещение железа палладием приводит в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ к появлению и росту объемной доли второй, несверхпроводящей, фазы с тетрагональной структурой (пространственная группа $P4/nmm$) на основе FeSe , наряду с основной, сверхпроводящей, фазой со структурой типа PbO (пространственная группа $P4/nmm$) на основе FeTe . Появление второй тетрагональной фазы на основе FeSe обусловлено ограниченной растворимостью палладия в основной тетрагональной фазе. Увеличение параметров элементарной ячейки a и c основной тетрагональной фазы на основе FeTe может быть вызвано обогащением теллуром, а уменьшение параметров элементарной ячейки второй тетрагональной фазы – обогащением селена. Последнее подтверждается близостью параметров элементарной ячейки этой фазы к тетрагональной FeSe . Установлено, что, как и при замещении атомов железа другими 3d элементами, увеличение концентрации палладия в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ приводит к уменьшению критической температуры. Как при замещении или допировании титаном, основным фактором, ответственным за падение T_c^{onset} в случае замещения железа палладием, по-видимому, является увеличение межслоевого расстояния. Однако, как следует из данных, представленных на

рис. 4.18, при замещении атомов железа палладием зависимость критической температуры от параметра c является более резкой, чем в образцах, содержащих титан, что очевидно является следствием различий в электронных характеристиках атомов титана и палладия, которые принадлежат 3d и 4d переходным элементам, соответственно.

Глава 5 Фазовые отношения и сверхпроводимость в $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ система: эффект сосуществования фаз

Как отмечалось в обзоре (см. раздел 1.2), на сверхпроводящие свойства образцов $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ оказывает влияние структурная и химическая неоднородность [18,19]. Кроме того, из-за очень узкой области гомогенности тетрагональной сверхпроводящей фазы поликристаллические и даже монокристаллические образцы на основе $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$, как показано во многих работах (см., например, [16,59,117]), являются неоднородными; они содержат включения посторонних фаз, в частности, гексагональную фазу типа Fe_{1-z}Se со структурой типа NiAs и с дефицитом железа [16,18,19]. На рис. 5.1 представлен еще один вариант фазовой диаграммы бинарных соединений $\text{Fe}-\text{Se}$ [16], согласно которой дефицит железа по отношению к фазе $\beta\text{-FeSe}$ должен приводить к образованию соединения Fe_7Se_8 со слоистой структурой типа пирротина. Структура соединения Fe_7Se_8 состоит из полностью заполненных гексагональных слоев селена, расположенных между слоями Fe с вакансиями. Как и в пирротине Fe_7S_8 [118], в селениде Fe_7Se_8 магнитные моменты Fe упорядочены ферромагнитно в слоях, а взаимодействие между слоями антиферромагнитно [119-121]. Наличие вакансий в каждом втором слое приводит к отсутствию полной компенсации магнитных моментов и к существованию в результирующей намагниченности, то есть к ферримагнетизму. Соединение Fe_7Se_8 обладает ферримагнитным упорядочением ниже $T_N \approx (450-460) \text{ K}$ [119-121]. Магнитные свойства Fe_7Se_8 сильно зависят от замещений в подрешетке железа и халькогена [122]. Однако, в отличие от систем $\text{Fe}-\text{S}$ и $\text{Fe}-\text{Se}$ согласно фазовой диаграммы $\text{Fe}-\text{Te}$ соединение Fe_7Te_8 не существует [123].

Принимая во внимание особенности фазовых диаграмм $\text{Fe}-\text{Se}$ и $\text{Fe}-\text{Te}$ в окрестности эквиатомного состава, можно было бы ожидать, что замещение селена теллуром в Fe_7Se_8 приведет к фазовому расслоению образцов и к появлению тетрагональной PbO -типа фаза. В настоящей главе будут

представлены результаты исследования образцов $\text{Fe}_7(\text{Se},\text{Te})_8$, чтобы выяснить, как сосуществование тетрагональной и гексагональной фаз в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se},\text{Te})_8$ влияет на их сверхпроводящие свойства. Образцы были исследованы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, теплового расширения, удельного электрического сопротивления и измерений намагниченности.

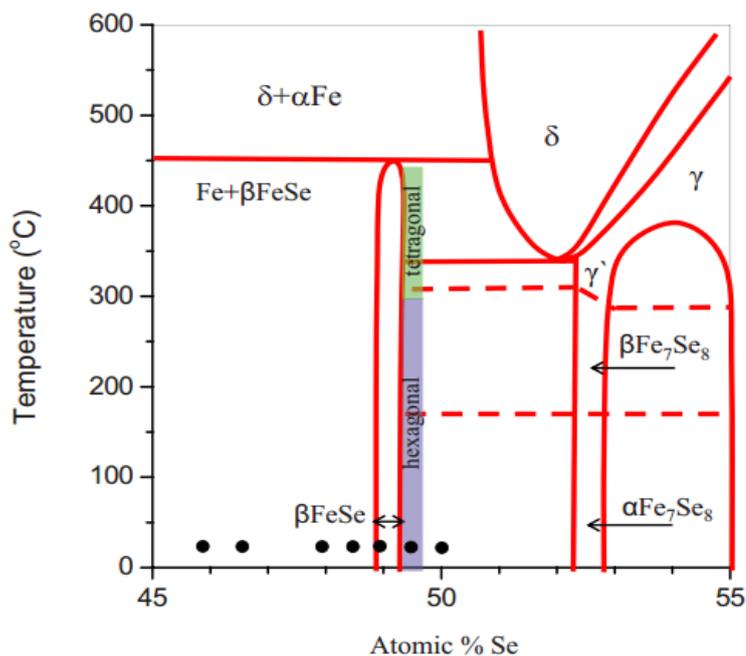


Рис. 5.1. Фазовая диаграмма Fe-Se вблизи эквиатомного состава [16].

5.1 Изменение фазового состава, а также химического состава и структуры фаз в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$

На рис. 5.2 представлены рентгенограммы порошковых образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с разным содержанием теллура, полученных закалкой от 700 °C. Как было показано ранее [124], соединение Fe_7Se_8 может образовывать различные сверхструктуры из-за разного упорядочения вакансий в зависимости от условий охлаждения: гексагональную сверхструктуру 3C ($a = 2a_0$; $c = 3c_0$) которая формируется путем закалки от температур выше чем 400 °C, или триклинную сверхструктуру 4C ($a = 2a_0\sqrt{3}$; $b = 2a_0$; $c = 4c_0$), которая может быть получена путем медленного охлаждения или длительной

термической обработки при температуре ниже 240 °С (a_0 и c_0 - это параметры решетки элементарной ячейки примитивных NiAs). Согласно рентгеновским данным, наш незамещенный образец Fe_7Se_8 после закалки действительно имеет сверхструктуру 3C. Параметры решетки полученного образца Fe_7Se_8 $a_0 = 3.595(9) \text{ \AA}$ и $c_0 = 5.835(2) \text{ \AA}$ находятся в согласии с данным, имеющимися в литературе [120,124,125]. Отсутствие сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах закаленных образцов $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ с содержанием теллура до $y = 0.3$ указывает на то, что частичное замещение теллура селеном препятствует упорядочению вакансий. Это следует из рис. 5.2, на котором в качестве примера приведена рентгенограмма для образца $Fe_7(Se_{0.9}Te_{0.1})_8$. По Анализ показал, что кристаллическая структура образцов $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ с концентрациями Te $y \leq 0.3$ является гексагональной типа NiAs (1C) и описывается пространственной группой $P6_3/mmc$. Следует отметить, что аналогичное влияние смешивания халькогенов разного сорта на распределение вакансий в катионных слоях наблюдалось в системе $Fe_7(S_{1-y}Se_y)_8$ [98]. Однако, в отличие от системы $Fe_7(S_{1-y}Se_y)_8$ с неограниченным замещением серы селеном рост содержания теллура выше $y = 0.3$ в образцах $Fe_7(S_{1-y}Te_y)_8$, как оказалось, приводит к появлению набора новых рефлексов на рентгенограммах. Хотя, и в образце с концентрацией $y = 0.3$ было выявлено несколько брэгговских пиков очень низкой относительной интенсивности, которые могли быть связаны с присутствием следов тетрагональной фазы.

На рис.5.2 показана дифракционная картина и результаты анализа с помощью программы FullProf для образца $Fe_7(Se_{0.6}Te_{0.4})_8$. Как видно, экспериментальная дифрактограмма может быть достаточно хорошо описана, если наряду с гексагональной фазой 1C ($P6_3/mmc$) включить в рассмотрение еще вторую тетрагональную фазу типа PbO ($P4/nmm$). В некоторых образцах $Fe_7(S_{1-y}Se_y)_8$ было также обнаружено наличие

небольшого количества (менее 5%) оксида железа (магнетита Fe_3O_4), имеющего кубическую структуру.

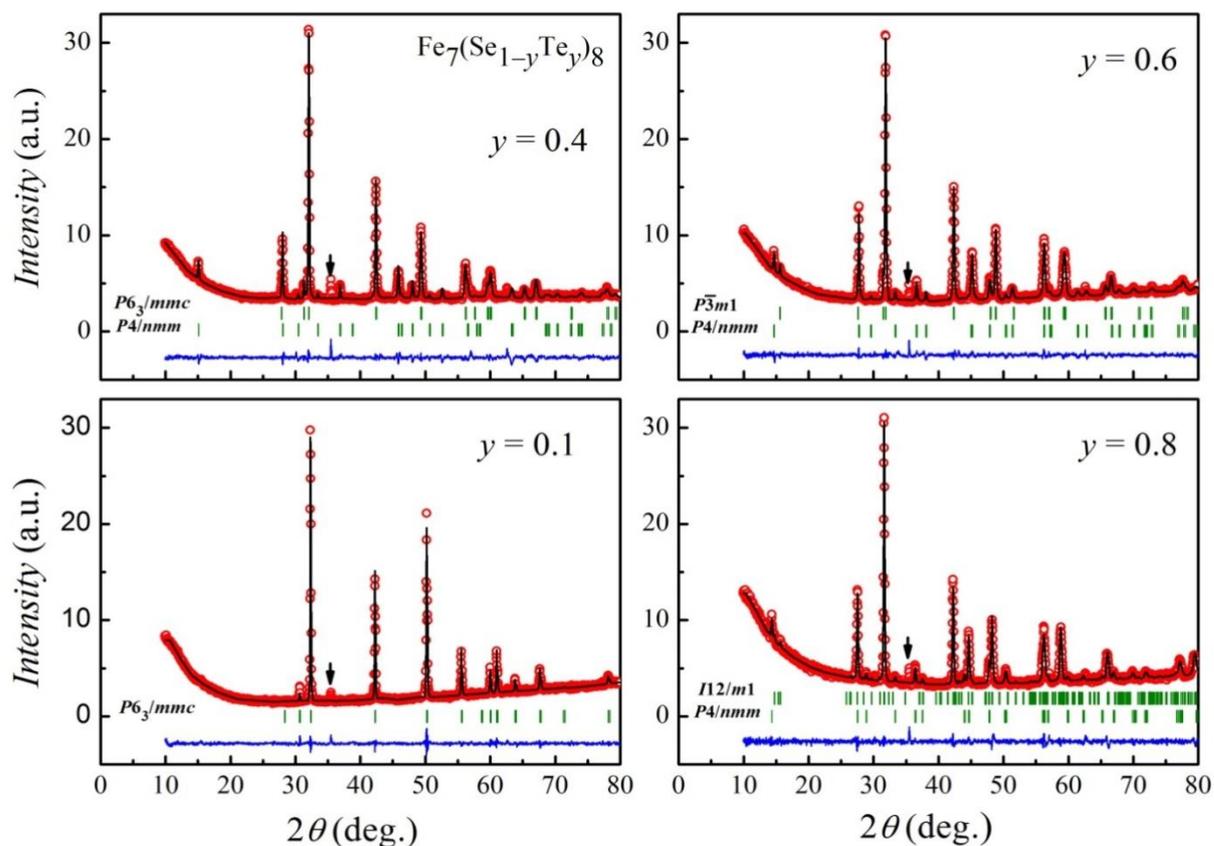


Рис.5.2 . Наблюдаемые (символы) и расчетные (линии) рентгенограммы для образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с различными концентрациями теллура после закалки от 700°C . Вертикальные штрихи указывают на позиции брэгговских рефлексов для фаз с различными структурами (гексагональной $P6_3/mmc$, тетрагональной $P4/nmm$, тригональной $P\bar{3}m1$ и моноклинной $I12/m1$). Стрелка указывает на пик от Fe_3O_4 примеси. Разница между вычисленными и наблюдаемыми интенсивностями показана в нижней части.

В интервале концентраций $0.5 \leq y \leq 0.7$, в образцах после закалки наблюдается сосуществование тетрагональной ($P4/nmm$) и тригональной фазы 1С CdI_2 -типа ($P\bar{3}m1$). Формирование фазы CdI_2 типа вместо фазы NiAs типа 1С в этом диапазоне концентраций, по-видимому, является следствием разупорядочения в слоях железа с вакансиями. В качестве примера сосуществования фазы типа PbO и фазы типа CdI_2 на рис.5.2 представлена дифракционная картина для образца $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.4}\text{Te}_{0.6})_8$ вместе с результатами расчета. Как видно, рост содержания Te в $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ выше $y = 0.4$

повышает интенсивность отражений, связанных с тетрагональной фазой, что свидетельствует о росте удельного объема этой фазы в образцах. Оценка показала, что доля тетрагональной фазы составляет около 20% при $y = 0.4$ и возрастает до 30% с ростом содержания теллура до $y = 0.8$. Позиции пиков, принадлежащих к обеим основным фазам, смещаются с ростом концентрации Te, что указывает на изменение параметров решетки при замещении очевидно из-за изменений состава сосуществующих фаз. Расчет рентгенограмм показал, при больших концентрациях теллура (выше $y = 0.6$) фаза с тригональной структурой типа CdI_2 в образцах $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ трансформируется в фазу типа Fe_3Se_4 с моноклинной структурой ($I12/m1$), которая также принадлежит к семейству $NiAs$. Рис. 5.2 демонстрирует, в качестве примера дифракционную картину для образца $Fe_7(Se_{0.2}Te_{0.8})_8$, в котором тетрагональная фаза ($P4/nmm$) сосуществует с моноклинной фазой ($I12/m1$), имеющей следующие параметры решетки: $a = 6.910(8) \text{ \AA}$, $b = 3.523(6) \text{ \AA}$, $c = 11.327(5) \text{ \AA}$ и $\beta = 92.72^\circ$. Оказалось, что полученное значение параметра a для этой фазы типа $Fe_3(Se,Te)_4$ в образце $Fe_7(Se_{0.2}Te_{0.8})_8$ существенно завышено (примерно на 11%) по сравнению с наблюдаемым для однофазного незамещенного соединения Fe_3Se_4 [126]. Хотя для параметров b и c значения отличаются незначительно (не более 0.4%). Такие анизотропные деформации кристаллической решетки в фазе $Fe_3(Se,Te)_4$ могут быть результатом большой поляризуемости электронного облака Te и моноклинности кристаллической структуры. В этом случае, моноклинность связана с упорядочением вакансий в катионных слоях, что, по-видимому приводит к появлению анизотропии связей железо-халькоген и халькоген-халькоген в плоскости слоев и, соответственно, к анизотропии смещений при колебаниях атомов. Моноклинную фазу Fe_3Se_4 типа можно рассматривать как фазу $Fe_{1-z}(Se,Te)$ ($0.25 \leq z < 0.125$) с пониженным содержанием Fe по отношению стехиометрии 7:8, для которой $z = 0.125$. Для выяснения природы анизотропных деформаций кристаллической структуры, вызванных замещением селена теллуром, необходимы дальнейшие исследования.

Следует подчеркнуть, что фаза типа пирротина $Fe_7(Se,Te)_8$, фаза $Fe_{1-x}(Se,Te)_x$ со структурой CdI_2 типа и моноклинной фазы $Fe_3(Se,Te)_4$ принадлежат к одному и тому же семейству дефектных структур типа $NiAs$. Смещение состава этих фаз при замещении селена теллуrom в область более низких концентраций Fe можно объяснить тем, что тетрагональная фаза типа PbO обладает более высокой концентрацией Fe и ее появление фазы и рост относительного объема в образцах с увеличением содержания Te приводит к уменьшению концентрации железа в фазах типа $NiAs$.

Предел растворимости теллура $y_s \approx 0.3$ в закаленных образцах $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$, полученный из наших рентгеновских данных, оказался выше значения $y_s \sim 0.15$, которое опубликовано в работе [101]. Такое различие, по-видимому, является следствием разных условий термообработок и охлаждения образцов. Действительно, медленное охлаждение или проведение низкотемпературного отжига приводит к изменению соотношений фаз в образцах $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ и уменьшает значение y_s . Влияние на фазовый состав образцов двухнедельного отжига при температуре $200^\circ C$ наглядно демонстрирует рис.5.3, на котором представлены рентгенограммы для образцов $Fe_7(Se_{0.7}Te_{0.3})_8$ и $Fe_7(Se_{0.5}Te_{0.5})_8$ после закалки (вверху) и отжига (внизу). Как видно, образец $Fe_7(Se_{0.7}Te_{0.3})_8$ является практически однофазным после закалки; в нем был обнаружен лишь небольшой дополнительный рефлекс около $2\theta \approx 28.4^\circ$ (см вставку на рисунке 5.3), который может быть отнесен к тетрагональной фазе типа PbO . Однако после низкотемпературного отжига на дифрактограмме был выявлен целый ряд брэгговских пиков, обусловленных присутствием в образце тетрагональной фазы типа PbO . После двухнедельного отжига при $200^\circ C$ в образце $Fe_7(Se_{0.7}Te_{0.3})_8$ происходит выделение второй фазы: наряду с гексагональной фазой $1C$ ($P6_3/mmc$) появляется тетрагональная фаза типа PbO ($P4/nmm$).

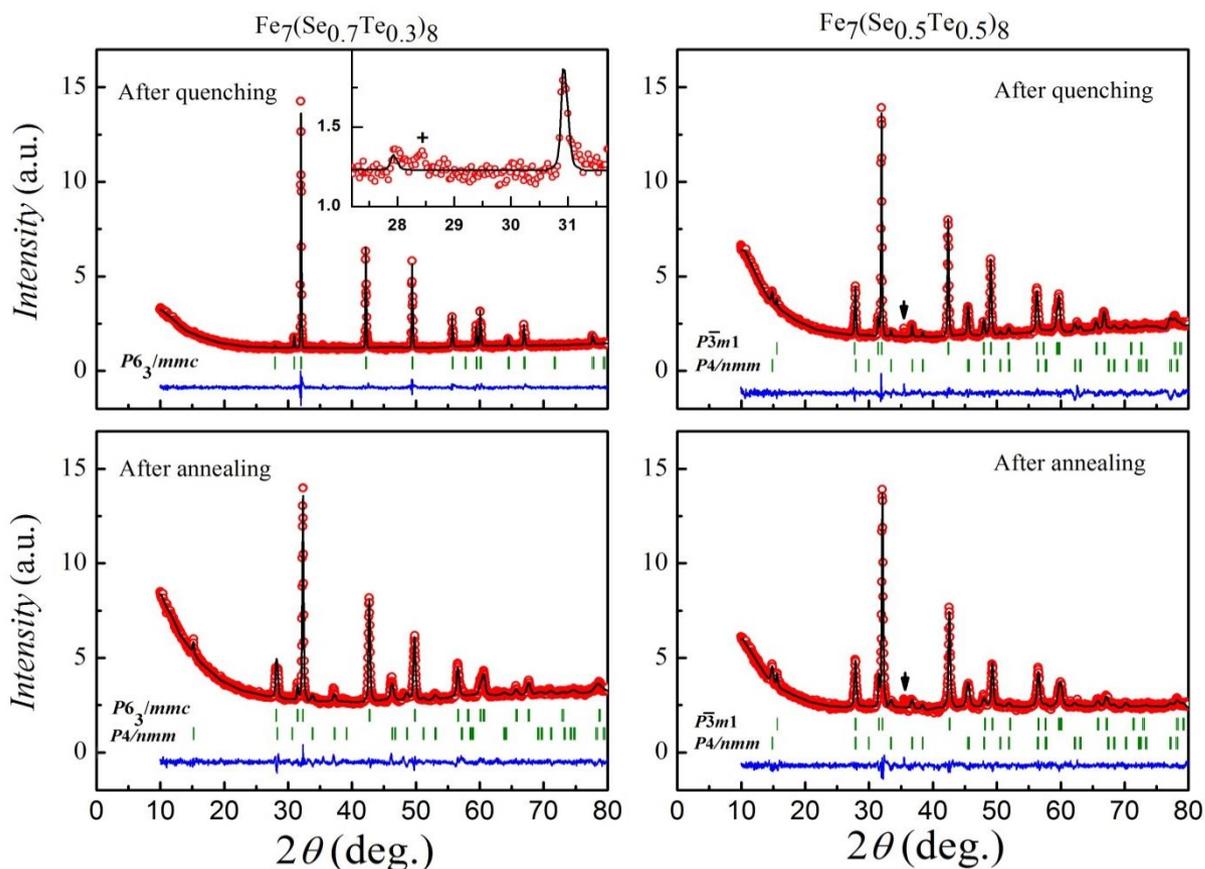


Рис. 5.3. Наблюдаемые (символы) и рассчитанные (линии) рентгенограммы для образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$ и $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_8$ после закалки (вверху) и после отжига в течении 2 недель при 200 °С (внизу). Вертикальные штрихи указывают на позиции рефлексов для сосуществующих фаз. Разница между вычисленными и наблюдаемыми интенсивностями показана в нижней части рисунков. Стрелка указывает на пик, связанный с примесью Fe_3O_4 . На вставке показана часть дифракционной картины в увеличенном масштабе. Символ (+) указывает на пик, который не принадлежит к гексагональной фазе.

Появление тетрагональной фазы после низкотемпературного отжига была обнаружено в $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ образцах с существенно более низкими концентрациями ($y \sim 0.1$), чем после закалки ($y \sim 0.3$). В образцах с высокой концентрацией теллура ($y \geq 0.4$) отжиг при 200 °С не оказывает существенного влияния на фазовый состав образцов. Это видно из данных, представленных на рис. 5.3 для $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_8$. Полученные результаты показывают, что закаленные образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с невысокими концентрациями теллура ($0.1 < y < 0.4$) находятся в метастабильном состоянии.

Изменения параметров решетки a_0 и c_0 , а также объема элементарной ячейки V_0 для гексагональной фазы, приведенных к элементарной ячейке структуры NiAs, а также параметров тетрагональной фазы в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ показаны на рис. 5.4. Как можно видеть, замещение селена теллуром до $y = 0.3$ приводит к росту объема элементарной ячейки фазы типа NiAs, что является вполне ожидаемым, имея в виду больший ионный радиус Te по сравнению с Se. Однако, поведение параметров a и c необычно: вместо монотонного увеличения внутрислоевых и межслоевых расстояний с ростом концентрации Te наблюдается уменьшение параметра c . В целом такое изменение параметров решетки гексагональной фазы в наших закаленных образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ согласуется с опубликованными ранее результатами [101]. Как было показано в работе [101], вместо расширения решетки вдоль оси c и в базисной плоскости при замещении селена теллуром, имеющего больший ионный радиус, увеличение концентрации теллура в $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ приводит к сжатию решетки в направлении c и к росту параметра a , в результате чего структура становится более плоской. Следует подчеркнуть, что в случае замещения серы селеном в системе $\text{Fe}_7(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_8$ наблюдалось расширение элементарной ячейки вдоль обоих направлений a и c [100], как и следовало ожидать, учитывая разницу в ионных радиусах серы и селена. Различие в деформациях решетки в $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ и $\text{Fe}_7(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_8$ систем может быть связано с большей поляризуемостью атомов теллура по сравнению с серой и селеном. Вместе с высокой поляризуемостью ионов Te на поведение параметров решетки в системы $\text{Fe}_7(\text{Se,Te})_8$ и $\text{Fe}_3(\text{Se,Te})_4$ может оказывать влияние их близость к пределам растворимости теллура, когда эти фазы становятся неустойчивыми.

Как следует из рис.5.4, при концентрации Te $y \sim 0.3$, выше которой в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ даже после закалки от 700°C появляется тетрагональная фаза, имеет место изменение наклона зависимостей $c_0(y)$, $a_0(y)$ и $V_0(y)$.

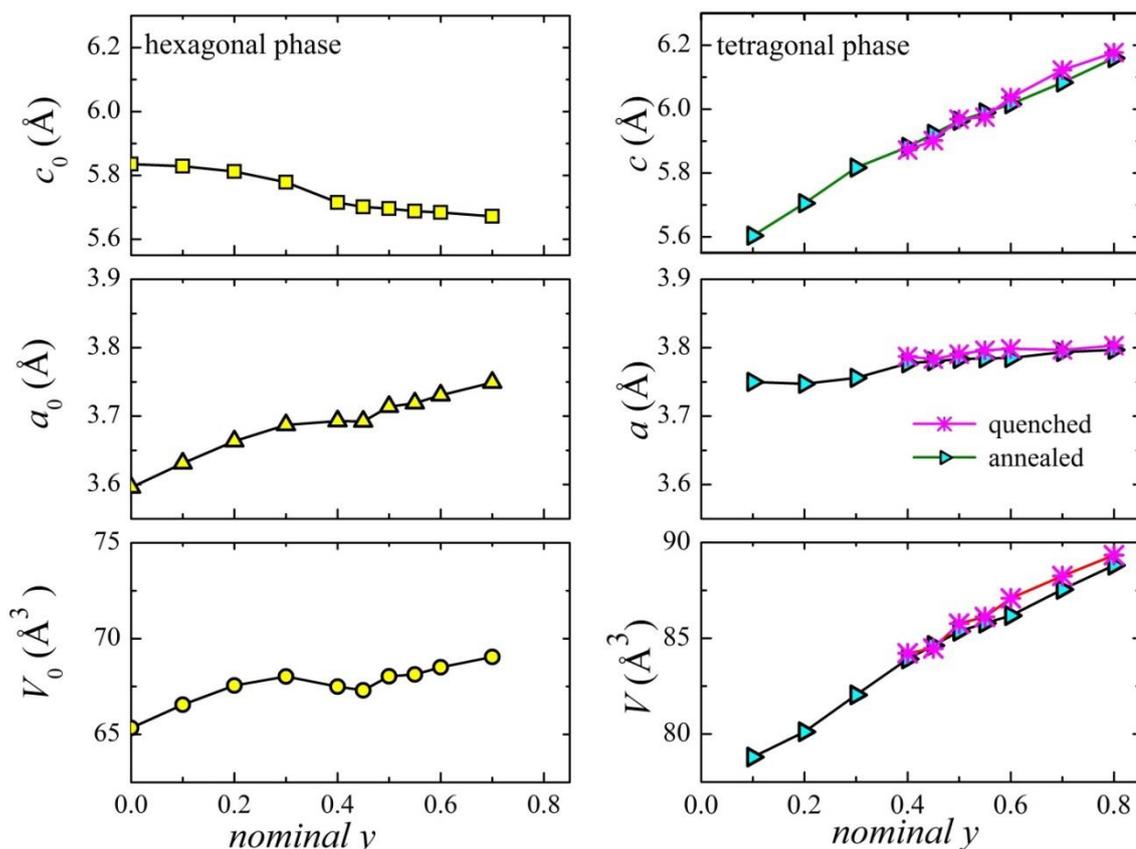


Рис. 5.4. Изменения параметров и объема элементарной ячейки гексагональной фазы (слева) и тетрагональной фазы (справа) в зависимости от номинальной концентрации Те в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$.

Что касается тетрагональной фазы, которая появляется в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ при $y \geq 0.3$ после закалки от 700°C и при $y \geq 0.1$ после двух недель отжига при 200°C , то параметры решетки a и c и объем элементарной ячейки этой фазы монотонно возрастают с ростом концентрации теллура (рис. 5.4). Как оказалось, что параметры решетки a и c тетрагональной фазы типа PbO , возникающей в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$, изменяются в тех же интервалах, что и в соединениях $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$, испытывающих фазовый переход в сверхпроводящее состояние. Для того чтобы определить состав фаз мы провели рентгеновский энергодисперсионный (EDX) анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа на образцах с концентрацией $y = 0.3$ и $y = 0.4$, полученных путем переплавки. На рис. 5.5 и рис. 5.6 показаны в качестве примера микрофотографии поверхности образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$ и

$\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$. Видно, что образцы являются неоднородными. Согласно EDX анализу образцы содержат две фазы с разным содержанием селена и теллура. В образце $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$ составы фаз были определены как $\text{Fe}_{6.89}(\text{Se}_{0.84}\text{Te}_{0.16})_8$ (основная фаза) и $\text{Fe}_{0.98}\text{Se}_{0.61}\text{Te}_{0.38}$ (примесная фаза). В образце с номинальным составом $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$ были обнаружены фазы с составом $\text{Fe}_{6.9}(\text{Se}_{0.63}\text{Te}_{0.37})_8$ и $\text{FeSe}_{0.34}\text{Te}_{0.66}$. Это означает, что фаза типа NiAs в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ обогащена селеном по сравнению с номинальным соотношением Se/Te, в то время как тетрагональная фаза PbO типа оказалась обогащенной теллуром. Такое различие очевидно обусловлено разными пределами растворимости теллура в гексагональной фазе типа NiAs и в тетрагональной фазе типа PbO. Кроме того, как следует из рис. 5.6 сосуществующие фазы обладают разной морфологией поверхности. Представляет большой интерес детальное исследование переходной области между двумя фазами.

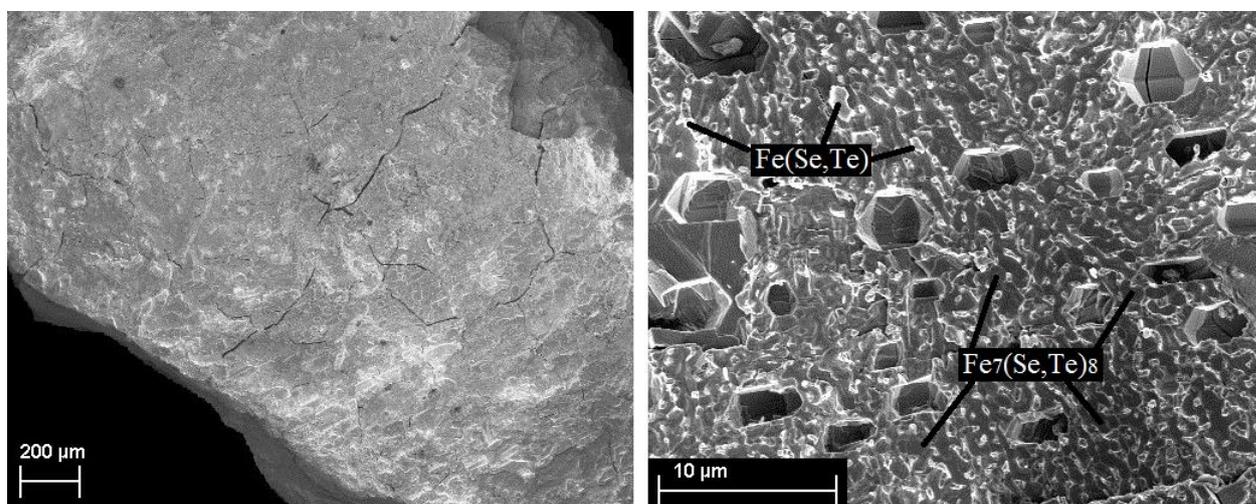


Рис. 5.5. Микрофотографии, демонстрирующие двухфазное состояние образца $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$, полученного путем плавления.

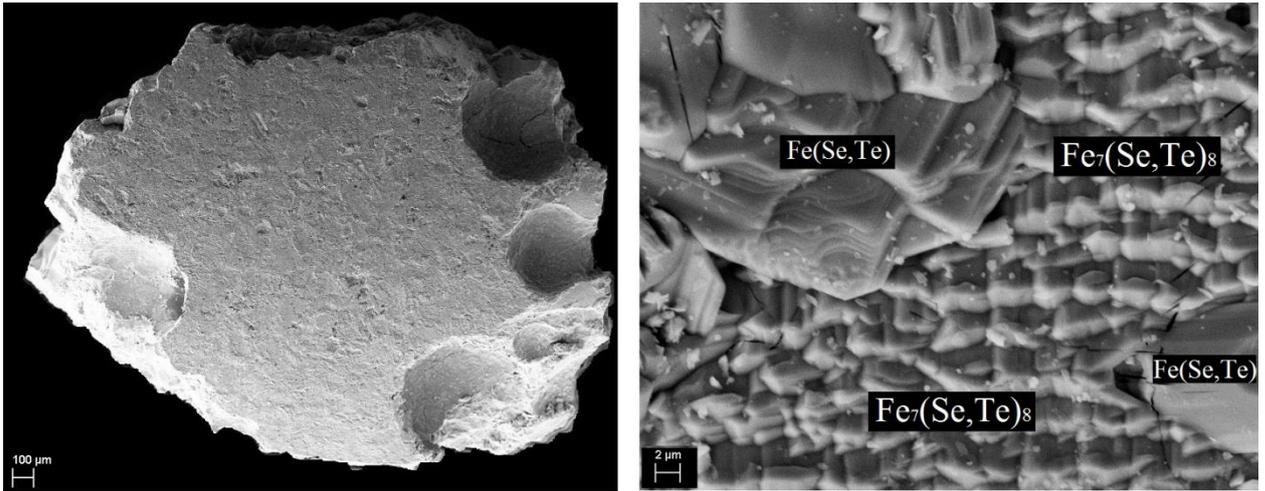


Рис. 5.6. Изображение поверхности образца $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$ при разном увеличении. На правом рисунке показаны сосуществующие фазы типа $\text{Fe}_7(\text{Se,Te})_8$ и $\text{Fe}(\text{Se,Te})$.

5.2 Аномалии теплового расширения в $\text{Fe}_7(\text{Se,Te})_8$

Оценка плотности фазы Fe_7Se_8 ($y = 0$), сделанная нами по данным, представленным на рис. 5.4., дала значение 6.44 г/см^3 . Эта величина значительно превышает массовую плотность FeSe фазы тетрагональной фазы (5.65 г/см^3 [127]). Такое различие позволило нам предположить, что появление или исчезновение тетрагональной фазы в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ будет оказывать сильное влияние на поведение теплового расширения при изменении температуры. Действительно, как следует из рис. 5.7 рост концентрации Te в $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ существенно изменяет температурные зависимости коэффициента теплового расширения, α . В отличие от незамещенного соединения Fe_7Se_8 , которое демонстрирует аномальное поведение $\alpha(T)$ в интервале температур (645 - 690) К, связанное со структурным переходом от сверхструктуры 3С к сверхструктуре 2С, а затем к сверхструктуре 1С [124], то в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$, содержащих теллур подобная аномалия не наблюдалась. Это означает, что даже небольшое количество ($\sim 10 \text{ ат.}\%$) атомов Te , введенное в решетку Fe_7Se_8 вместо селена предотвращает упорядочение вакансий в катионных слоях. Это согласуется с данными рентгеновского анализа (рис. 5.2), которые показывают, что, что

образец $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.9}\text{Te}_{0.1})_8$ не обладает упорядочением вакансий. Для образцов с концентрациями Te в интервале $0.2 \leq y \leq 0.5$ на зависимостях $\alpha(T)$ наблюдается широкий максимум около 520 К. Согласно рентгеновским данным, эта аномалия может быть связана с появлением в закаленных образцах тетрагональной $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ фазы с более низкой плотностью и с ростом объема этой фазы. Как следует из температурных зависимостей относительного изменения длины образца (правая часть рис. 5.7), появление и увеличение объема тетрагональной фазы сопровождается ростом длины образца при повышении температуры выше 450 К. Отсутствие такой аномалии в образце с высокой концентрацией теллура ($y > 0.7$) можно объяснить тем фактом, что эти образцы кроме фазы типа NiAs содержат большое количество фазы типа PbO независимо от условий охлаждения. Что касается максимума коэффициента α , который наблюдается при $T \sim 630 \text{ К} - 655 \text{ К}$ в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с $y \geq 0.3$, то он может быть связан с фазовым переходом типа «порядок-беспорядок» в фазе типа NiAs, также как это наблюдалось в незамещенном соединении Fe_7Se_8 [58, 124]. Принимая во внимание бинарную фазовую диаграмму Fe-Se [19, 58], аномалия на кривых $\alpha(T)$ в окрестности 770 К может быть связана с перитектоидным превращением тетрагональной фазы типа $\beta\text{-FeSe}$ в гексагональную фазу типа NiAs. Смещение этого превращения в наших образцах в сторону более высоких температур по сравнению с температурой 730 К в бинарной системе Fe-Se [28, 46], по-видимому, является следствием частичного замещения Se атомами Te. Следует также отметить, что увеличение концентрации Te в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ сдвигает аномалию, связанную с магнитным фазовым переходом, в сторону более низких температур (рис. 5.7), по-видимому, из-за увеличения межатомных расстояний в фазе типа NiAs.

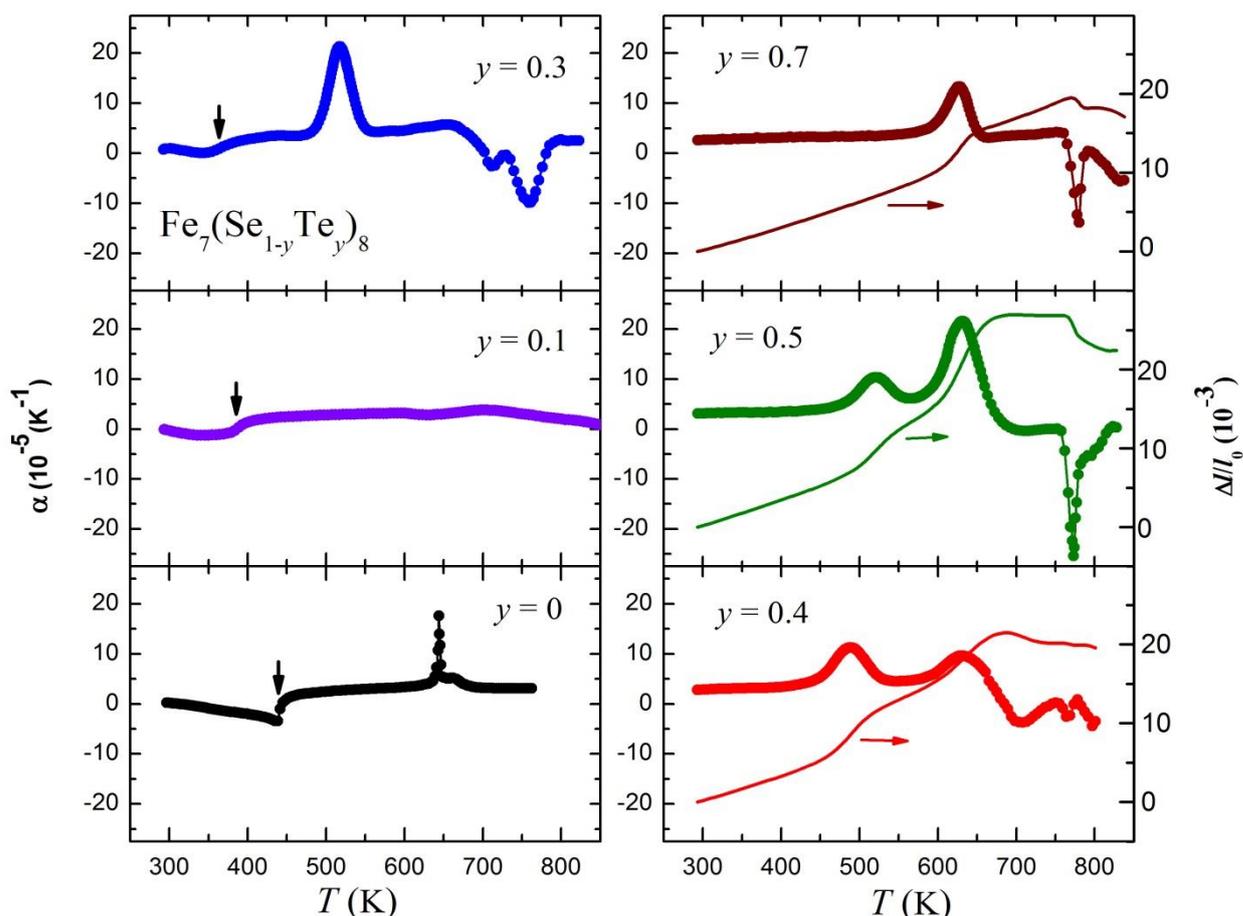


Рис. 5.7. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения для $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ образцов с различными концентрациями Ti. Стрелки указывают магнитные температуры упорядочения. Строки без символов указывают на изменение относительного удлинения образцов.

5.3 Влияние замещения селена теллуrom на электрические свойства соединений $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$

Поскольку параметры решетки тетрагональной фазы, появляющейся в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ при увеличении концентрации теллура оказались близкими к параметрам решетки однофазных сверхпроводящих $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ образцов (смотри выше), то вполне естественно было предположить, что переход в сверхпроводящее состояние может иметь место и в двухфазных образцах. На рис. 5.8 приведены температурные зависимости электрического сопротивления, полученные нами для образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с различными концентрациями Te в интервале температур от 8 К до 300 К. Незамещенное соединение Fe_7Se_8 демонстрирует поведение сопротивления металлического

типа, что согласуется с ранее опубликованными данными [128]. Замещение селена теллуrom в $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ заметно снижает значения удельного сопротивления и существенно изменяет вид зависимостей $\rho(T)$. Как следует из рис. 5.8, на образце с концентрацией теллура $y = 0.2$ наблюдается резкое падение электрического сопротивления при температуре ниже 15 К. Такое поведение может быть связано с появлением небольшого количества сверхпроводящей тетрагональной фазы в закаленном образце $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2})_8$, несмотря на то, что эта фаза не была в нем обнаружена обычными рентгеновскими методами (см. рис. 5.2).

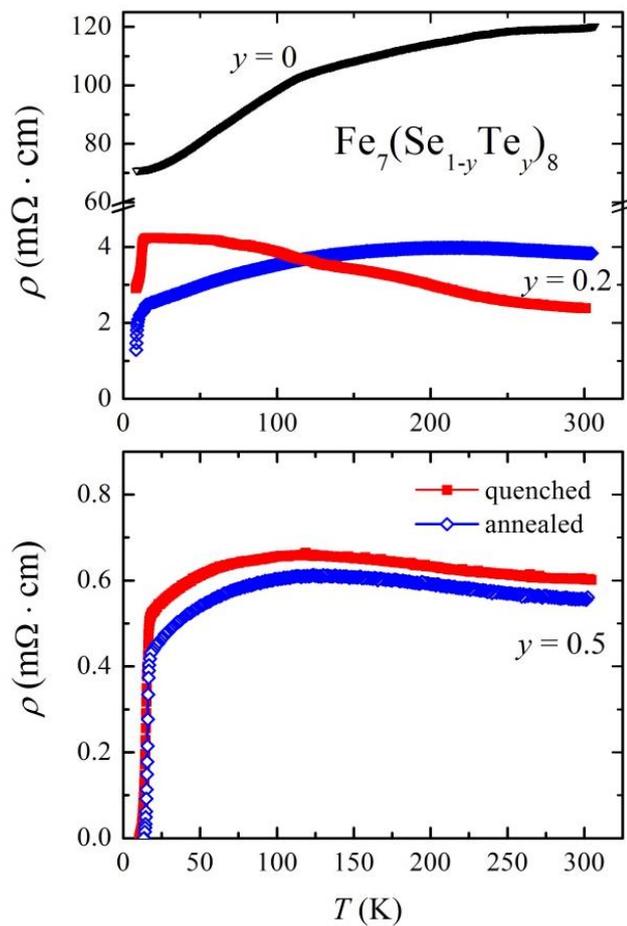


Рис. 5.8. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления для $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ образцов с различными концентрациями Te.

Кроме того, оказалось, что изменение сопротивления с температурой зависит от условий термообработки и скорости охлаждения образцов. Как показано на рис. 5.8, двухнедельный отжиг при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ привел к изменению

поведения сопротивления образца $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2})_8$ от полупроводникового в закаленном образце к металлическому ниже 200 К. Дальнейшее увеличение содержания теллура в образцах приводит к появлению объемной сверхпроводимости и в закаленных и в отожженных образцах. В образцах богатых теллуром ($y > 0.2$) условия термообработки и скорость охлаждения образцов после отжига оказывают влияние на поведение сопротивления в основном при низких температурах. Это видно из рис. 5.9, на котором представлены зависимости $\rho(T)$ для образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ в области температур ниже 30 К. Как оказалось, образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с концентрациями Те выше $y = 0.3$ обладают повышенной критической температурой начала сверхпроводящего перехода, T_c^{onset} , по сравнению с тем, что наблюдалось в системе $\text{Fe}_{1+\delta}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$. Как следует из литературных данных [3,4,70], T_c^{onset} достигает максимального значения около 15 К при концентрациях теллура $x = 0.5 - 0.6$. Как можно видеть, критические температуры для образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с $0.3 \leq y \leq 0.6$ заметно превышают температуру 15 К, отмеченную вертикальной пунктирной линией. Так, для образца $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$ значение T_c^{onset} достигает 17.8 К. Повышенные значения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние, по-видимому, обусловлено двухфазным состоянием образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$. Можно выделить несколько механизмов, которые могут быть ответственны за повышение T_c^{onset} в системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$: 1) различие в межатомных расстояниях и в плотности сосуществующих фаз; 2) влияние фазы NiAs на электрон-фононное взаимодействие в тетрагональной фазе $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$; 3) перенос заряда между фазами; и 4) влияние обменного поля, действующего со стороны ферромагнитно упорядоченной фазы типа NiAs на сверхпроводящие электроны в тетрагональной фазе PbO типа. Что касается влияния деформаций, связанных с различиями кристаллических решеток сосуществующих фаз (mismatch effect), то это влияние, по-видимому, распространяется в основном на объем в окрестности границы между двумя фазами и ослабевает с увеличением расстояния от межфазной границы. Это

подразумевает зависимость эффекта от размера сверхпроводящих зерен, площади межфазных границ и микроструктуры образцов. Возможно, именно поэтому в этих материалах низкотемпературный отжиг оказывает заметное влияние на поведение электросопротивления. Как видно из рис. 5.9, закаленные образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с концентрациями Te $y = 0.3$ и $y = 0.4$ характеризуются более высокими значениями T_c^{onset} по сравнению с полученными после 2 недель отжига при 200°C . Однако отжиг при низкой температуре приводит к сужению ширины сверхпроводящего перехода. Важно также отметить, что отжиг при более высокой температуре (при 250°

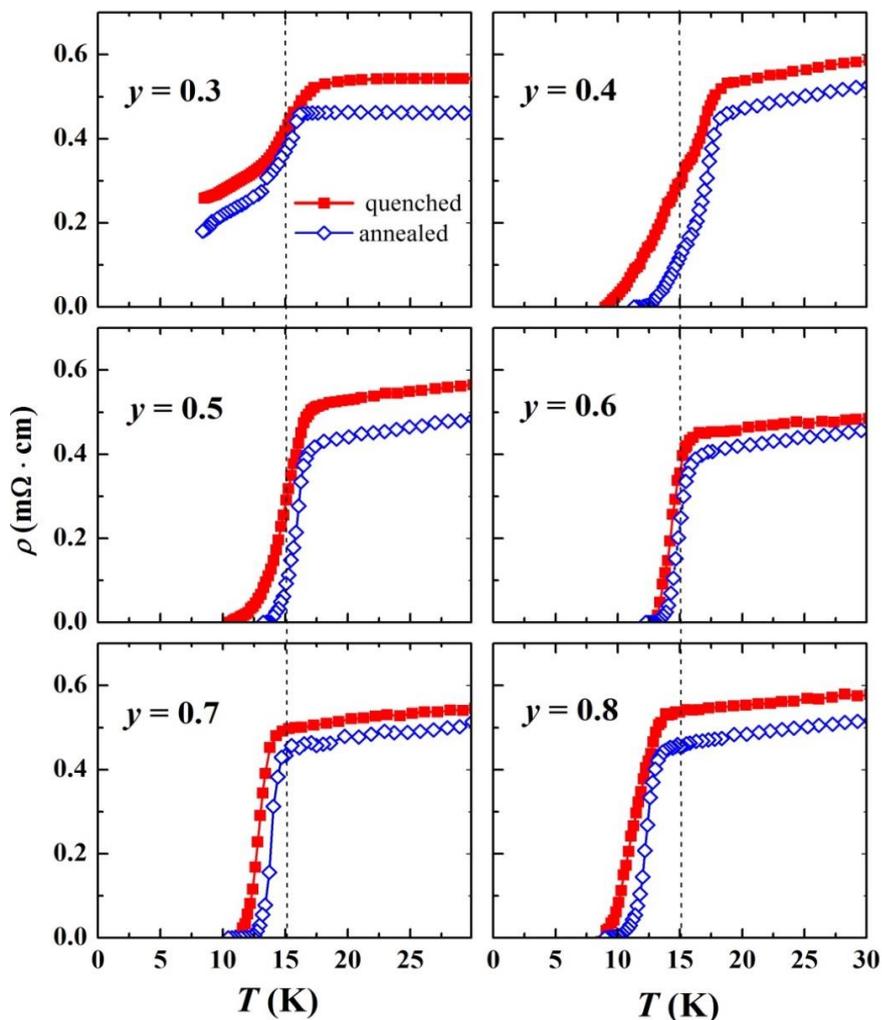


Рис. 5.9. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления для $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ образцов с различными концентрациями теллура ниже 30 К.

С) приводит к увеличению относительного объема фазы типа PbO в образцах того же состава, например, для $y = 0.5$ от $\sim 25\%$ до $\sim 35\%$, однако это сопровождается уменьшением критической температуры по сравнению с образцами, отожженными при $200\text{ }^\circ\text{C}$. Эти результаты подтверждают наше предположение о том, что температура сверхпроводящего перехода тетрагональной фазы зависит не только от количества тетрагональной фазы, но на размера выделений.

5.4 Магнитные свойства образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_y\text{Te}_{1-y})_8$

Сосуществование магнитоупорядоченной и сверхпроводящей фаз в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ при низких температурах проявилось также при измерениях намагниченности. Как видно из рис. 5.10 и рис. 5.11, полевые зависимости намагниченности, измеренные при 20 K на образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$ и $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$, соответственно, полученных путем переплавки, являются типичными для ферромагнитного или ферримагнитного материала. Такая петля гистерезиса может быть связана с процессами намагничивания в фазе типа NiAs, а также в магнетите Fe_3O_4 , небольшое количество которого может присутствовать в образцах. Как было отмечено выше, соединение Fe_7Se_8 обладает ферримагнитным упорядочением ниже $T_N \approx 450\text{ K}$ [119-121]. При температуре 20 K тетрагональная фаза находится в нормальном парамагнитном состоянии. Последнее следует из температурных зависимостей намагниченности, измеренных на этих образцах при $H = 8.7\text{ Э}$ после охлаждения в нулевом поле (см. вставки на рис. 5.10 и рис. 5.11).

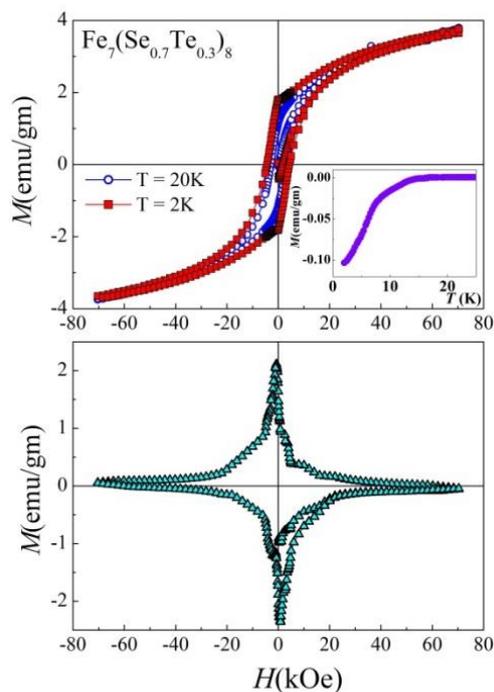


Рис. 5.10. Полевые зависимости намагниченности, измеренной на образце $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$ при 2 К и 20 К (вверху) и петля гистерезиса, полученная путем вычитания зависимостей $M(H)$ измеренных при 2 К и 20 К (внизу). Вставка показывает изменение намагниченности при $H = 8.7\text{ Э}$ с температурой.

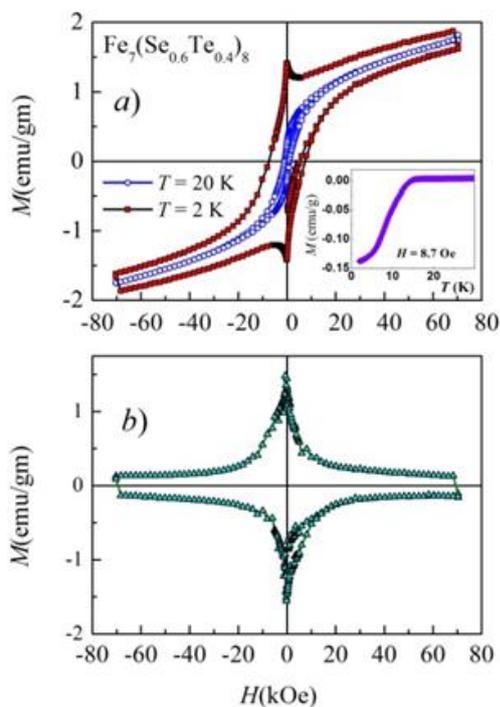


Рис. 5.11. Полевые зависимости намагниченности, измеренной на образце $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$ при 2 К и 20 К (вверху) и петля гистерезиса, полученная путем вычитания зависимостей $M(H)$ измеренных при 2 К и 20 К (внизу). На вставке: изменение намагниченности с температурой при $H = 8.7\text{ Э}$.

Форма полевых зависимостей $M(H)$, измеренных при 2 К, то есть значительно ниже критической температуры, свидетельствует о появлении дополнительного магнитного отклика от сверхпроводящей фазы, что особенно заметно для образца $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$. Предполагая, что магнитные свойства $\text{Fe}_7(\text{Se},\text{Te})_8$ фазы типа и магнетита, имеющего температуру Нееля около 850 К, не изменяются ниже 20 К, мы получили магнитный вклад сверхпроводящей тетрагональной фазы при $T = 2$ К, как разность между зависимостью $M(H)$, измеренной при температуре 2 К, и кривой $M(H)$, полученной при 20 К. Как видно из нижней части рисунков 5.10 и 5.11, тетрагональная фаза обладает типичной для сверхпроводников 2-го рода петлей гистерезиса, как это наблюдалось для однофазных образцов $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ в (см. [129], например). Из данных по намагниченности тетрагональной сверхпроводящей фазы, существующей в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$ и $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$ мы оценили критическую плотность тока при нулевом поле с использованием модели, предложенной в работе [115], где $J_c = 20 \Delta M [a(1 - a/3b)]^{-1}$, при $a = 3.5$ нм, $b = 2.5$ нм для $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$, $a = 3$ нм, $b = 2.5$ нм для $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$. Значения разницы в объемной намагниченности $\Delta M \approx 28$ едм/см³ для $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$ и $\Delta M \approx 20$ едм/см³ для $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$ были рассчитаны с использованием средних плотностей 6.52 г/см³ и 6.63 г/см³ соответственно, из-за сосуществования в образце двух фаз с различной плотностью. Значения $J_c = 1.9 \cdot 10^4$ А/см² и $J_c = 2.5 \cdot 10^4$ А/см², полученные для нашей $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3})_8$ и $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$ образцов соответственно, при нулевом поле оказались несколько ниже, чем $J_c \approx (2 - 6) \cdot 10^5$ А/см² для монокристаллов $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ [4].

5.5 Заключение по главе 5

Рентгеноструктурное исследование образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ ($y = 0 - 0.8$), синтезированных в настоящей работе показало, что образование твердого раствора при замещении селена теллуrom ограничено, что согласуется с опубликованными ранее данными [101]. Впервые показано, что в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$, полученных закалкой от 700°C , при увеличении концентрации Te выше $y \sim 0.15$ наряду с фазой типа NiAs появляется тетрагональная сверхпроводящая фаза типа PbO ($P4/nmm$). Установлено, тетрагональная фаза близка к стехиометрии 1:1 и обогащена железом и теллуrom по отношению к номинальному составу образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$. Изменения в фазовом составе системы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ при увеличении содержания теллура, а также примерные концентрационные интервалы, в которых могут существовать различные фазы, представлены на рис. 5.12. Доля тетрагональной фазы в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ составляет около 20% при $y = 0.4$ и возрастает до 30% с ростом содержания теллура до $y = 0.8$. В интервале концентраций $0.15 \leq y \leq 0.3$, закаленные $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ образцы, находятся, по-видимому, в метастабильном переохлажденном состоянии. Как показали данные рентгеновской дифракции и измерения электросопротивления, в этих образцах ($0.15 \leq y \leq 0.3$) присутствуют только небольшие следы сверхпроводящей фазы типа PbO. Однако, двухнедельный отжиг при 200°C , приводит к фазовому расслоению. Фазовые превращения в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ при повышении температуры сопровождаются заметными аномалиями в тепловом расширении.

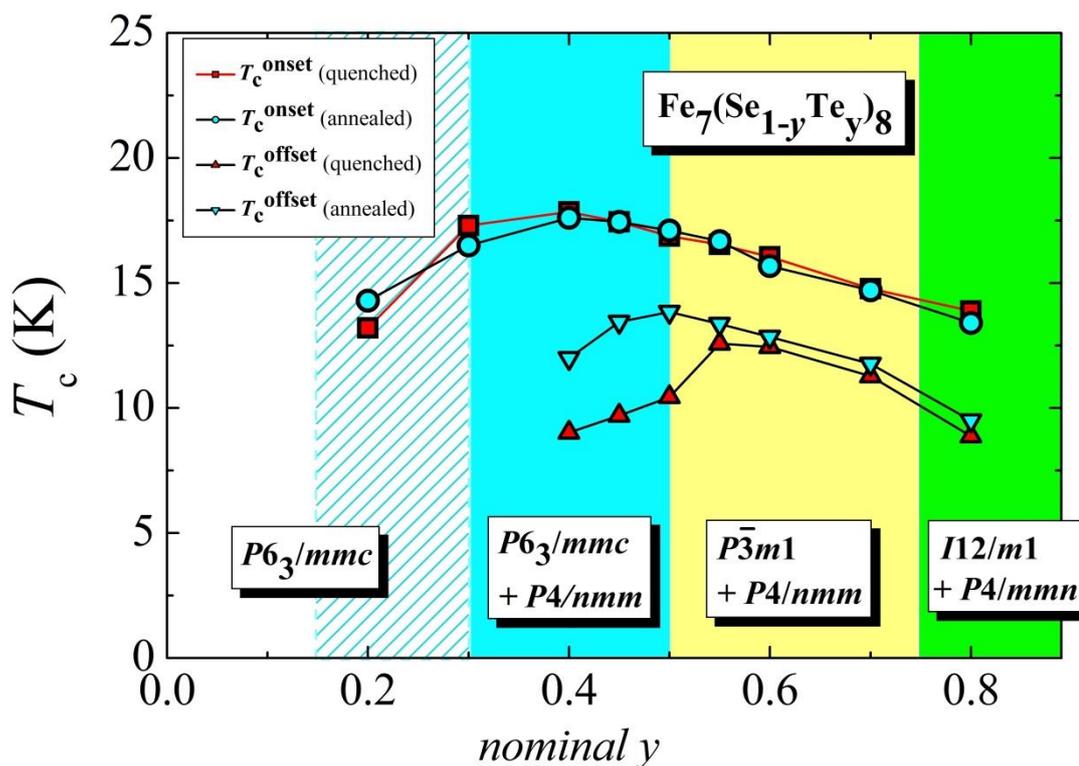


Рис. 5.12. Изменение фазового состава и критических температур T_{conset} и смещение для погашенной и отжигу $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ образцов с номинальной концентрацией Te.

Поскольку тетрагональная 1:1 фаза обогащена железом по отношению к номинальному составу образцов $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$, то в результате ее появления и увеличения относительного объема происходит обеднение фазы типа NiAs железом. Поэтому замещение селена теллуром из-за фазового расслоения сопровождается сдвигом состава фаз типа NiAs в образцах $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ от начального отношения 7:8 к более низкому отношению железо-халькоген типа 3:4. Обнаружено, что образцы $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ с номинальной концентрацией теллура в интервале $0.3 \leq y \leq 0.6$ обладают более высокими значениями критической температуры начала перехода T_c^{onset} в сверхпроводящее состояние (T_c^{onset} до 17.8 K) по сравнению со значениями, наблюдаемыми в однофазных соединениях $Fe(Se_{1-x}Te_x)$. Такое увеличение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние, по-видимому, обусловлено двухфазным состоянием образцов $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ и взаимодействием между сосуществующими фазами, так как фаза типа NiAs и

сверхпроводящая фаза типа PbO характеризуются различными межатомными расстояниями и обладают разными магнитными и электронными свойствами.

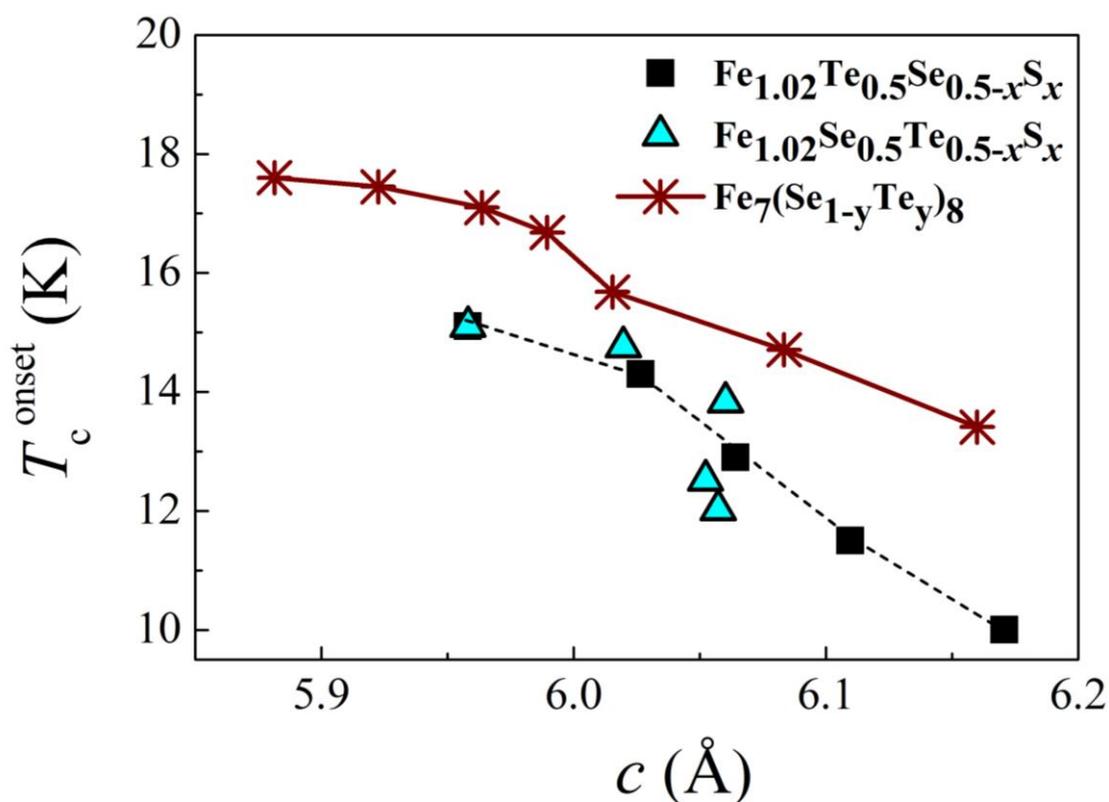


Рис. 5.13. Зависимость критической температуры T_c^{onset} от параметра c тетрагональной фазы в образцах $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$, а также в системах $Fe_{1.02}Se_{0.5}Te_{0.5-x}S_x$ и $Fe_{1.02}Te_{0.5}Se_{0.5-x}S_x$ с тройной смесью халькогенов.

Как показано на рис. 5.13, для образцов $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ также как и для образцов с тройной смесью халькогенов состава 1:1 имеет место общая тенденция снижения критической температуры T_c^{onset} при увеличении параметра c тетрагональной фазы. Однако, значения T_c^{onset} в замещенных образцах $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ при одних и тех же значениях параметра c заметно выше, чем в образцах с тройной смесью халькогенов. Кроме того, как видно из рис. 5.13, в системе $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ наблюдаются меньшие значения параметра c тетрагональной фазы, при которых критическая температура достигает максимального значения 17.8 К. Следует отметить, что наряду со сжатием, которое испытывают выделения тетрагональной фазы со стороны матрицы – фазы типа NiAs, меньшие значения параметра c могут быть

следствием присутствия вакансий в подрешетке железа сверхпроводящей фазы типа PbO из-за дефицита железа в матрице по отношению к эквиатомному составу.

Представляет большой интерес проведение более детальных исследований подобных неоднородных материалов, так как это будет способствовать лучшему пониманию природы сверхпроводимости в соединениях на основе FeSe и позволит найти новые технологические способы для достижения более высоких критических температур.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На примере впервые синтезированных образцов типа $\text{Fe}(\text{S},\text{Se},\text{Te})$ с тройной смесью халькогенов показано, что замещение теллура или селена серой в системах $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$, соответственно, не приводит к сжатию решетки тетрагональной сверхпроводящей фазы, как это можно было ожидать, исходя из различия ионных радиусов халькогенов. Показано, что наблюдаемые изменения параметров элементарной ячейки сверхпроводящей фазы являются результатом изменения химического состава и объёмных долей тетрагональной фазы и фазы со структурой типа NiAs, которая обладает ограниченной растворимостью теллура.

2. Показано, что как допирование образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ титаном, так и частичное замещение железа атомами титана в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ сопровождается ростом объёмной доли гексагональной фазы и приводит к изменениям параметров элементарной ячейки как тетрагональной, так и гексагональной фаз. Обнаружено, что допированный титаном образец $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, полученный переплавкой, обладает повышенным значением критического тока в нулевом поле (J_c до $3.5 \cdot 10^6$ А/см²) из-за дополнительного пиннинга вихрей на дефектах структуры, вызванных внедрением атомов титана.

3. Установлено, что частичное замещение железа палладием в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ приводит к появлению и росту объёмной доли второй несверхпроводящей фазы с тетрагональной структурой на основе FeSe наряду с основной сверхпроводящей фазой на основе FeTe, что может быть обусловлено ограниченной растворимостью палладия в основной тетрагональной фазе.

4. Показано, что замещение селена теллуrom в системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ приводит из-за ограниченной растворимости теллура к фазовому расслоению и к появлению при $y > 0.15$ сверхпроводящей тетрагональной фазы наряду с

фазами типа NiAs. Обнаружено, что из взаимодействия между фазами и дефицита железа образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с содержанием теллура $y \geq 0.4$ обладают более высокими температурами начала сверхпроводящего перехода (T_c^{onset} до 17.8 К) по сравнению с однофазными образцами $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$.

5. Установлено, что для всех исследованных систем наблюдается общая тенденция уменьшения критической температуры T_c^{onset} с увеличением параметра c кристаллической структуры тетрагональной сверхпроводящей фазы, что согласуется с данными, имеющимися в литературе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю, доктору физ.-мат. наук, профессору, заведующему кафедрой физики конденсированного состояния Баранову Николаю Викторовичу за предложенную тему, за руководство работой и большое терпение.

Автор особо признателен сотрудникам ИЕНиМ УрФУ к.ф.-м.н. А.И. Меренцову, к.ф.-м.н. Н.В. Селезневой, к.ф.-м.н. Д.К. Кузнецову за помощь в аттестации образцов; к.ф.-м.н. А.С. Волегову, к.ф.-м.н. Д.С. Незнахину за содействие в проведении измерений магнитных свойств; к.ф.-м.н. В.А. Казанцеву (ИФМ УрО РАН) за проведение измерений коэффициента теплового расширения. Автор также выражает благодарность к.ф.- м.н А.А. Шерстобитову за помощь в проведении измерений электросопротивления образцов в сильных магнитных.

Автор благодарит весь коллектив кафедры физики конденсированного состояния за помощь в научной и учебной работе, а также за особую атмосферу участия и доброжелательности.

Особую благодарность выражаю своим родителям, жене и дочери за неоценимую поддержку и терпение.

Литература

1. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe / F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan, M. K. Wu // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2008. – V. 105. – P. 14262 – 14264.
2. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ / T. M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y. S. Hor, J. Allred, A. J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N. P. Ong, R. J. Cava // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 79 – P. 014522.
3. Pearce, C. I. Electrical and magnetic properties of sulfides / C. I. Pearce, R. A. Patrick, D. J. Vaughan // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2006. – V. 61. – P. 127–180.
4. Castro Neto, A. H. Charge density wave, superconductivity, and anomalous metallic behavior in 2D transition metal dichalcogenides / A. H. Castro Neto // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – P.4382.
5. Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe_{1-x} superconductors/ D. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmicheva, J. Lin, S. Kuzmichev, O. Volkova, A. Vasiliev // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – V.15. – P. 1989-1993.
6. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO_3 / J. F. Ge, Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu, J. F. Jia // *Nature Materials*. – 2015. – V. 14. – P. 285-289.
7. First Investigation of Pressure Effects on Transition from Superconductive to Metallic Phase in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ / K. Horigane, N. Takeshita, C. Lee, H. Hiraka, K. Yamada // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2009. – V. 78. – P. 063705.
8. 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, M. T. McDonald, J. B. Claridge, D. Giap, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, Y. Ohishi, M. Takata, M. J. Rosseinsky, S.

- Margadonna, K. Prassides // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131 (46). – P. 16944–16952.
9. Sulfur substitution and pressure effect on superconductivity of α -FeSe / M. Ge, Z. Yang, Li Li, L. Chen, Li Pi, Z. Qu, B. Wang, Y. Sun, Y. Zhang // *Physica C.* – 2009. – V. 469. – P. 297–299.
 10. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, Takahide Yamaguchi, Y. Takano // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 152505.
 11. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c=37$ K) / S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, K. Prassides // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 064506.
 12. Superconductivity at 93K in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure / M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58. – P. 908.
 13. Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe / Q. Wang, Y. Shen, B. Pan, Y. Hao, M. Ma, F. Zhou, P. Steffens, K. Schmalzl, T. R. Forrest, M. Abdel-Hafiez, X. Chen, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, P. Bourges, Y. Sidis, Huibo Cao, Jun Zhao // *Nature materials.* – 2016. – V. 15. – P. 159–163.
 14. Anion height dependence of T_c for the Fe-based superconductor / Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, Y. Takano // *Supercond. Sci. Technol.* – 2010. – V. 23. – P. 054013.
 15. Superconducting Properties of FeSe $_{1-x}$ S $_x$ Crystals for x up to 0.19 / Y. A. Ovchencov, D. A. Chareev, D. E. Presnov, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev // *J. Low Temp. Phys.* – 2016. – V. DOI 10.1007/s10909-016-1593-x.

16. Synthesis, crystal structure, and chemical stability of the superconductor FeSe_{1-x} / E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, M. Bendele, R. Khasanov // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 024517.
17. Superconductivity in S-substituted FeTe / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 012503.
18. Microstructural magnetic phases in superconducting FeTe_{0.65}Se_{0.35} / A. Wittlin, P. Aleshkevych, H. Przybylińska, D.J. Gawryluk, P. Dłużewski, M. Berkowski, R. Puźniak, M.U. Gutowska, A. Wiśniewski // *Supercond. Sci. Technol.* – 2012. – V. 25 – P. 065019.
19. Structural inhomogeneities in FeTe_{0.6}Se_{0.4}: Relation to superconductivity / K. Prokeš, M. Schulze, S. Hartwig, N. Schäfer, S. Landsgesell, C. G. F. Blum, D. Abou-Ras, M.Y. Hacısalihoglu, E. Ressouche, B.Ouladdiaf, B. Büchner, S. Wurmehl // *Journal of Crystal Growth.* – 2015. – V. 432. – P. 95-104.
20. Effects on superconductivity of transition-metal doping in FeSe_{0.5}Te_{0.5} / A. M. Zhang, T. L. Xia, L. R. Kong, J. H. Xiao, Q. M. Zhang // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2010. – V. 22. – P. 24.
21. Paglione, J. High-temperature superconductivity in iron- based materials/ J. Paglione, R. L. Greene// *Nat Phys.* – 2010. – V. 6. – P. 645 – 658.
22. Pressure-induced high- T_c superconducting phase in FeSe: Correlation between anion height and T_c / H. Okabe, N. Takeshita, K. Horigane, T. Muranaka, J. Akimitsu // *Physical Review B.* – 2010. – V. 81. – P. 205119.
23. Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free LnFeAsO_{1-y} (Ln = La, Nd) / C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M.T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 2008. – V. 77. – P. 083704.
24. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP / Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono// *Journal of the American Chemical Society.* – 2006. – V. 128. – P. 10012-10013.

25. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05, 0.12$) with $T_c = 26$ K / Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. – P. 3296-3297.
26. Anomalous Transport Properties and Phase Diagram of the FeAs-Based $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ Superconductors / R.H. Liu, G. Wu, T. Wu, D.F. Fang, H. Chen, S.Y. Li, K. Liu, Y.L. Xie, X.F. Wang, R.L. Yang, L. Ding, C. He, D.L. Feng, X.H. Chen // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 101. – P. 087001.
27. Kito, H. Superconductivity at 54 K in F-Free NdFeAsO_{1-y} / H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – V. 77. – P. 063707.
28. Rotter, M. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ / M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 101. – P. 107006.
29. Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe_2As_2 Crystals / A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, D. Mandrus // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 101. – P. 117004.
30. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system / X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv, W. B. Gao, L. X. Yang, R. C. Yu, F. Y. Li, C. Q. Jin // *Solid State Communications*. – 2008. – V. 148. – P. 538-540.
31. Canfield, P. C. FeAs-based superconductivity: a case study of the effects of transition metal doping on BaFe_2As_2 / P.C. Canfield, S.L. Bud'ko // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. – 2010. – V. 1 – P. 27.
32. Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe_2As_2 / M. Rotter, M. Tegel, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen, D. Johrendt // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78 – P. 020503(R).
33. Band structure and Fermi surface of an extremely over doped iron-based superconductor KFe_2As_2 / T. Sato, K. Nakayama, Y. Sekiba, P. Richard, Y. M. Xu, S. Souma, T. Takahashi, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 103. – P. 047002.
34. Electronic and magnetic phase diagram of β - $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity

- at 36.7 K under pressure / S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Erements, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, C. Felser // *Nat Mater.* – 2009. – V. 8 – P. 630-633.
35. Superconductivity at $T_c = 14$ K in single-crystalline $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$ / T. Taen, Y. Tsuchiya, Y. Nakajima, T. Tamegai // *Physical Review B.* – 2009. – V. 80. – P. 092502.
36. Superconductivity, magnetism, and stoichiometry of single crystals of $\text{Fe}_{1+y}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_z$ / R. Hu, E. S. Bozin, J. B. Warren, C. Petrovic // *Physical Review B.* – 2009. – V. 80 – P. 214514.
37. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) / J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, X. Chen // *Physical Review B.* – 2010. – V. 82 – P. 180520.
38. Transition of stoichiometric $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ to a superconducting state at 37.2 K / X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, H.-H. Wen // *Physical Review B.* – 2009. – V. 79 – P. 220512.
39. Possible high temperature superconductivity in a Ti-doped A–Sc–Fe–As–O (A = Ca, Sr) system / G.F. Chen, T.L. Xia, H.X. Yang, J.Q. Li, P. Zheng, J.L. Luo, N.L. Wang // *Superconductor Science and Technology.* – 2009. – V. 22. – P. 072001.
40. Superconducting Fe - Based Compounds $(\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ with A = K and Cs with Transition Temperatures up to 37 K / K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A.M. Guloy, F. Chen, Y.-Y. Xue, C.-W. Chu // *Physical Review Letters.* – 2008. – V. 101. – P. 047002.
41. Superconductivity at 23 K and low anisotropy in Rb-substituted BaFe_2As_2 single crystals / Z. Bukowski, S. Weyeneth, R. Puzniak, P. Moll, S. Katrych, N. Zhigadlo, J. Karpinski, H. Keller, B. Batlogg // *Physical Review B.* – 2009. – V. 79. – P. 104521.
42. Different resistivity response to spin-density wave and superconductivity at 20 K in $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ / G. Wu, H. Chen, T. Wu, Y. L. Xie, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. F. Wang, J. J. Ying, X. H. Chen // *Journal of Physics: Condensed*

- Matter. – 2008. – V. 20 – P. 422201.
43. High-temperature superconductivity in $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ / H. S. Jeevan, Z. Hossain, Deepa Kasinathan, H. Rosner, C. Geibel, P. Gegenwart // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78. – P. 092406.
 44. Evolution of bulk superconductivity in SrFe_2As_2 with Ni substitution / S. Saha, N. Butch, K. Kirshenbaum, J. Paglione // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79. – P. 224519.
 45. Anisotropic magnetic and superconducting properties of $\text{CaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ($x=0, 0.06$) single crystals / N. Kumar, R. Nagalakshmi, R. Kulkarni, P. Paulose, A. Nigam, S. Dhar, A. Thamizhavel // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79 – P. 012504.
 46. Superconductivity induced by Ni doping in BaFe_2As_2 single crystals / L. J. Li, Y. K. Luo, Q. B. Wang, H. Chen, Z. Ren, Q. Tao, Y. K. Li, X. Lin, M. He, Z. W. Zhu, G. H. Cao, Z. A. Xu // *New Journal of Physics*. – 2009. V. 11. – P. 025008.
 47. Phase diagrams of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{As}_2$ single crystals ($\text{M}=\text{Rh}$ and Pd) /N. Ni, A. Thaler, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield // *Physical Review B*. – 2009. – V. 80. – P. 024511.
 48. Superconductivity and phase diagrams of the 4d- and 5d-metal-doped iron arsenides $\text{SrFe}_{2-x}\text{M}_x\text{As}_2$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}$) / F. Han, X. Zhu, P. Cheng, G. Mu, Y. Jia, L. Fang, Y. Wang, H. Luo, B. Zeng, B. Shen, L. Shan, C. Ren, H.-H. Wen // *Physical Review B*. – 2009. – V. 80.
 49. Superconductivity in Ru substituted $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$ / S. Paulraj, A. Bharathi, A. T. Satya, S. Chandra, Y. Hariharan, C. S. Sundar // *Physical Review B. Condensed Matter*. – 2010. – V. 81.
 50. Superconductivity induced by doping Ru in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$ / Y. Qi, L. Wang, Z. Gao, D. Wang, X. Zhang, Y. Ma // *Physica C*. – 2009. – V. 469. – P. 1921-1924.
 51. Structural and magnetic phase diagram of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and its relation to high-temperature superconductivity / J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz,

- Shiliang Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang, Pengcheng Dai // *Nature Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 953.
52. ^{75}As -NQR/NMR Studies on Oxygen-Deficient Iron-Based Oxypnictide Superconductors LaFeAsO_{1-y} ($y = 0, 0.25, 0.4$) and $\text{NdFeAsO}_{0.6}$ / H. Mukuda, N. Terasaki, H. Kinouchi, M. Yashima, Y. Kitaoka, S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, K. Miyazawa, P. Shirage, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2008. – V. 77. – P. 093704.
53. Novel superconducting characteristics and unusual normal-state properties in iron-based pnictide superconductors: ^{57}Fe NMR and ^{75}As NQR/NMR studies in REFeAsO_{1-y} ($\text{RE} = \text{La, Pr, Nd}$) and $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ / H. Mukuda, N. Terasaki, M. Yashima, H. Nishimura, Y. Kitaoka, A. Iyo // *Physica C.* – V. 469. – P. 559.
54. Horigane, K. Relationship between Structure and Superconductivity in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ / K. Horigane, H. Hiraka, K. Ohoyama // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2009. – V. 78. – P. 074718.
55. Tegel, M. The crystal structure of $\text{FeSe}_{0.44}\text{Te}_{0.56}$ / M. Tegel, C. Löhnert, D. Johrendt // *Solid State Commun.* – 2010. – V. 150. – P. 383.
56. Superconductivity and Phase Diagram in the Iron-based Arsenic-oxides $\text{ReFeAsO}_{1-\text{delta}}$ ($\text{Re} = \text{rare earth metal}$) without F-Doping / Z. A. Ren, G. C. Che, X. Li Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, L. L. Sun, F. Zhou, Z. X. Zhao // *Europhys. Lett.* – 2008. – V. 83. – P. 17002.
57. Dutrizac, J. E. Phase studies on the iron-selenium system / J. E. Dutrizac, M. B. I. Janjua, J. M. Toguri // *Can. J. Chem.* – 1968. – V. 46(8). – P. 1171-1174.
58. Schuster, W. Transition metal-chalcogen systems, VII.: The iron-selenium phase diagram / W. Schuster, H. Mikler, K. L. Komarek // *Monatsh. Chem.* – 1979. – V. 110(5). – P. 1153-1170.
59. Okamoto, H. The FeSe (iron selenium) system / H. Okamoto // *Journal of phase equilibria.* – 1991. – V. T. 12. – P. 383-389.

60. Kawaminami, M. Neutron Diffraction Study of Fe₇Se₈ / M. Kawaminami, A. Okazaki // J. Phys. Soc. Jpn. – 1967. – V. 22. – P. 924.
61. Kubaschewski, O. Iron–Binary phase diagrams / O. Kubaschewski // Springer Science & Business Media. – 2013.
62. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor / S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard, K. Prassides // Chem. Commun. – 2008. – V. 43. – P. 5607 -5609.
63. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride / J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu // Nature. – 2001. – V. 410. – P. 63.
64. Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system / A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, K. Prassides // Nat. Mater. – 2008. – V. 7. – P. 367.
65. Precise Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature of FeSe: Resistivity and ⁷⁷Se-NMR Study / S. Masaki, H. Kotegawa, Y. Hara, H. Tou, K. Murata, Y. Mizuguchi, Y. Takano // J. Phys. Soc. Jpn. – 2009. – V. 78. – P. 063704.
66. Why Does Undoped FeSe Become a High-T_c Superconductor under Pressure? / T. Imai, K. Ahilan, F. L. Ning, T. M. McQueen, R. J. Cava // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 102. – P. 177005.
67. Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free LnFeAsO_{1-y} (Ln = La,Nd) / C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. Teresa, F. Diaz, T. Ito, K. Kiho, H. Matsuhata, M. Braden, K. Yamada // J. Phys. Soc. Jpn. – 2008. – V. 77. – P. 083704.
68. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α-phase iron selenide / K. W. Yeh, T. W. Huang, Y. Huang, T. K. Chen, F. C. Hsu, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. Y. Chu, C. L. Chen, J. Y. Luo // Euro physics Letters. – 2008. – V. 84. – P. 37002.

69. 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, T. J. Liu, E. K. Vehstedt, Y. Liu, L. Spinu, Z. Q. Mao // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 224503.
70. Se and Te Doping Study of the FeSe Superconductors / K. W. Yeh, H. C. Hsu, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. L. Huang, T. K. Chen, J. Y. Luo, M. K. Wu // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2008. – V. 77. – P. 19.
71. Mizuguchi, Y. Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor/ Y. Mizuguchi, Y. Takano // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 2010. – V. 79. – P. 102001.
72. Substitution Effects on FeSe Superconductor / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2009. – V. 78. – P. 074712.
73. Evolution of superconductivity by oxygen annealing in $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ / Y. Mizuguchi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano // *EPL.* – 2010. – V. 90. – P. 57002.
74. Moisture-induced superconductivity in $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ / Y. Mizuguchi, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi and Y. Takano // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 214510 .
75. Pressure effects on FeSe family superconductors / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // *Physica C.* – 2010. – V. 470. – P. S353–S355.
76. Pressure-Induced Antiferromagnetic Fluctuations in the Pnictide Superconductor $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$: ^{125}Te NMR Study / Y. Shimizu, T. Yamada, T. Takami, S. Niitaka, H. Takagi, M. Itoh // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2009. – V. 78. – P. 123709.
77. Pressure Induced Superconductivity in CaFe_2As_2 / M. S. Torikachvili, S. L. Bud'ko, N. Ni, P. C. Canfield // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – P. 057006.

78. Pressure dependence of BaNi_2As_2 / T. Park, H. Lee, E. D. Bauer, J. D. Thompson, F. Ronning // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – V. 200 – P. 012155.
79. Superconductivity up to 29 K in SrFe_2As_2 and BaFe_2As_2 at high pressures / P. L. Alireza, Y. T. Chris Ko, J. Gillett, C. M. Petrone, J. M. Cole, G. G. Lonzarich, S. E. Sebastian // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – V. 21. – P.012208.
80. Kotegawa, H. Abrupt Emergence of Pressure-Induced Superconductivity of 34 K in SrFe_2As_2 : A Resistivity Study under Pressure / H. Kotegawa, H. Sugawara, H. Tou // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2009. – V. 78. – P. 013709.
81. Successive Phase Transitions under High Pressure in $\text{FeTe}_{0.92}$ / H. Okada, H. Takahashi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, H. Takahashi // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2009. – V. 78. – P. 083709.
82. Pressure-induced volume-collapsed tetragonal phase of CaFe_2As_2 as seen via neutron scattering / A. Kreyssig, M. A. Green, Y. Lee, G. D. Samolyuk, P. Zajdel, J. W. Lynn, S. L. Bud'ko, M. S. Torikachvili, N. Ni, S. Nandi, J. B. Leão, S. J. Poulton, D. N. Argyriou, B. N. Harmon, R. J. McQueeney, P. C. Canfield, A. I. Goldman // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78. – P. 184517.
83. Pressure-induced lattice collapse in the tetragonal phase of single-crystalline $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ / C. Zhang, W. Yi, L. Sun, X. J. Chen, R. J. Hemley, H. K. Mao, W. Lu, X. Dong, L. Bai, J. Liu, A. F. Moreira Dos Santos, J. J. Molaison, C. A. Tulk, G. Chen, N. Wang, Z. Zhao, // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 80. – P.144519.
84. Superconductivity in Iron Telluride Thin Films under Tensile Stress / Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, X. Y. Wang, B. Xu, B. R. Zhao, Y. Q. Guo, J. L. Yang // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104. – P. 017003.
85. The development of the superconducting PbO-type β - FeSe and related compounds / M. K. Wu, F. C. Hsu, K. W. Yeh, T. W. Huang, J. Y. Luo, M. J. Wang, H. H. Chang, T. K. Chen, S. M. Rao, B. H. Mok, C. L. Chen, Y. L.

- Huang, C. T. Ke, P. M. Wu, A. M. Chang, C. T. Wu, T. P. Perng // *Physica C*. – 2009. – V. 469. – P. 340.
86. Thermo power of Co-doped FeSe / E. L. Thomas, W. Wong-Ng, D. Phelan, J. N. Millican // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 105. – P. 073906.
87. The metal-insulator transition in $\text{Fe}_{1.01-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ / A. J. Williams, T. M. McQueen, V. Ksenofontov, C. Felser, R. J. Cava // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – P. 305701.
88. Doping-driven structural phase transition and loss of superconductivity in $\text{M}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_\delta$ ($M = \text{Mn}, \text{Cu}$) / T. W. Huang, T. K. Chen, K. W. Yeh, C. T. Ke, C. L. Chen, Y. L. Huang, F. C. Hsu, M. K. Wu, P. M. Wu, M. Avdeev, A. J. Studer, *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 82. – P. 104502.
89. Divergency of SDW and structure transition in $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}_{0.82}$ superconductors / S. B. Zhang, H. C. Lei, X. D. Zhu, G. Li, B. S. Wang, L. J. Li, X. B. Zhu, W. H. Song, Z. R. Yang, Y. P. Sun, // *Physica C*. – 2009. – V. 469. – P. 1958.
90. Effect of nominal substitution of transition metals for excess Fe in Fe_{1-x}Se superconductor / A. K. Yadav, A. V. Sanchela, A. D. Thakur, C. V. Tomy // *Solid State Communications*. – 2015. – V. 202. – P. 8–13.
91. Growth conditions, structure and superconductivity of pure and metal-doped $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ single crystals / D. J. Gawryluk, J. Fink-Finowicki, A. Wisniewski, R. Puzniak, V. Domukhovski, R. Diduszko, M. Kozłowski, M. Berkowski // *Superconductor science and technology*. – 2011. – V. 24. – P. 065011.
92. Magnetism and superconductivity in $\text{M}_x\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-z}\text{Se}_z$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{and Zn}$) single crystals / Z. T. Zhang, Z. R. Yang, L. Li, C. J. Zhang, L. Pi, S. Tan, Y. H. Zhang // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 07E113.
93. 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*. – 2010. – V. 470. – P. 528.

94. Rodriquez-Carvayal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodriquez-Carvayal // *Physica B.* – 1993. – V. 192 – P. 55.
95. Effects of Substituting Se with Te in the FeSe Compound / R.W. Gómez, V. Marquina, J. L. Pérez-Mazariego, R. Escamilla, R. Escudero, M. Quintana, J. J. Hernández-Gómez, R. Ridaura, M.L. Marquina // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2010. – V. 23. – P. 551–557.
96. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr.* – 1976. – V. A 32. – P. 751.
97. Properties of FeSe-type superconductors with ternary mixture of chalcogens / A. S. Abouhaswa, A. I. Merentsov, N. V. Selezneva, N. V. Baranov // *Physica C.* – 2014. – V. 502. – P. 10–13.
98. Ipser, H. Transition metal – Chalcogen systems, V. The iron—Tellurium phase diagram / H. Ipser, K. L. Komarek, Helga Mikler // *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly.* – 1974. – V. 105. – P. 1322–1334.
99. Crystal Growth and Structural Characterization of $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ / Y. Mizuguchi, K. Deguchi, T. Ozaki, M. Nagao, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2011. – V. 21. – P. 2866.
100. Ericsson, T. Superstructure formation and magnetism of synthetic selenium pyrrhotites of $\text{Fe}_7(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_8$, $y \leq 1$ composition / T. Ericsson, O. Amcoff, P. Nordblad // *Eur. J. Mineral.* – 1997. – V. 9. – P. 1131-1146.
101. Pressure-induced semiconductor-metal-semiconductor transitions in FeS / H. Kobayashi, N. Takeshita, N. Mōri, H. Takahashi, T. Kamimura // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – P.115203.
102. Ericsson, T. Vacancy ordering in $\text{Fe}_7\text{Se}_8\text{-Fe}_7\text{S}_8$ solid solutions studied by Mössbauer / T. Ericsson, O. Amcoff, P. Nordblad // *X-ray and magnetization techniques.* – 1994. – V. 90. – P. 515–520.
103. Ericsson, T. , Pyrrhotite-related $\text{Fe}_x(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$; $x \sim 7$, $Y \leq 0.15$ solid solutions, studied by X-ray diffraction, magnetization and Mossbauer

- spectroscopy techniques / T. Ericsson, O. Amcoff, P. Nordblad // Mineral Spectroscopy: A Tribute to Roger G. Burns, The Geochemical Society, Special Publication. – 1996. – V. 5.
104. Phase diagram and annealing effect for $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ single crystals / C. Dong, H. Wang, Q. Mao, R. Khan, X. Zhou, C. Li, J. Yang, B. Chen, M. Fang // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – V. 25. – P. 385701.
105. Phase Separation and Suppression of the Structural and Magnetic Transitions in Superconducting Doped Iron Tellurides $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ / P. Zaidel, P. Y. Hsien, E. E. Rodriguez, N. P. Butch, J. D. Magill, J. Paglione, P. Zavalij, M. R. Suchomel, M. A. Green // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 13000.
106. Induction of superconductivity by sulphur doping in FeTe system and post effect of low temperature oxygen annealing / V. P. S. Awana, A. Pal, A. Vajpayee, B. Gahtori, H. Kishan // Physica C. – 2011. – V. 471. – P. 77-82.
107. Mahan, G. D. Covalent bonds in ionic crystals / G. D. Mahan // Chemical Physical Letters. – 1980. – V. 76.
108. Investigation on lattice parameters and superconducting properties in Fe(Te, Se, S) ternary-chalcogen system / Z. Guo, H. Zhang, B. Han, W. Yuan // Physica C. – 2015. – V. 509. – P. 29.
109. Abouhaswa, A. S. Characterization of the phase composition, crystal structure and superconducting properties of $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ / A. S. Abouhaswa, A. I. Merentsov, N. V. Baranov // Physica C. – 2016. – V. 527. – P. 21–27.
110. Chen, H. Electronic structure, optical and magnetic properties of fcc palladium / H. Chen, N. E. Brener, J. Callaway // Phys. Rev. B Condens Matter. – 1989. – V. 40. – P. 1443–1449.
111. Shinohara. T, Electronic structure, Surface Ferromagnetism of Pd Fine Particles / T. Shinohara, T. Sato, T. Taniyama // Phys Rev Lett. – 2003. – V. 91. – P. 197201.

112. Matthias, B. T. Superconducting compounds of non-superconducting elements / B. T. Matthias // *Phys Rev.* – 1953. – V. 90. – P. 487.
113. Matthias, B. T. Transition temperatures of superconductors / B. T. Matthias // *Phys Rev.* – 1953. – V. 92(4). – p. 874 – 876.
114. Walz, F. The Verwey transition – a topical review / F. Walz // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14. – P. R285–R340.
115. Yadav, A. K. Improvement of superconducting properties in $\text{Fe}_{1+x}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ superconductor by Cr-substitution / A. K. Yadav, A. V. Sanchela, C. V. Tomy // *Solid state communications.* – 2015. – V. 206. – C. 26–32.
116. Werthamer, N. R. Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects / N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg // *Phys. Rev.* – 1966. – V. 147. – P. 295.
117. Bean, C. P. Magnetization of high-field superconductors / C. P. Bean, *Reviews of Modern Physics.* – 1964. – V. 36. – P. 31.
118. Sun, Y. Effect of S doping on the critical current density and vortex dynamics in FeSe single crystal / Y. Sun, S. Pyon, T. Tamegai // *Physica C.* – 2016. – P. 1–3.
119. Williams, A. J. The stoichiometry of FeSe / A. J. Williams, T. M. McQueen, R. J. Cava // *Solid State Commun.* – 2009. – V. 149. – P. 1507–1509.
120. Wang, H. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulfide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$) / H. Wang, I. Salveson // *Phase transitions.* – 2005. – V. 78. – P. 547.
121. Serre, J. Propriétés physiques de Fe_7Se_8 / J. Serre, P. Gibart, J. Bonnerot // *Journal de Physique.* – 1969. – V. 30. – P. 93-96.
122. Andresen, A. F. A neutron diffraction study of Fe_7Se_8 / A. F. Andresen, J. Leciejewicz // *Journal de Physique.* – 1964. – V. 25. – P. 574–578.

123. Kawaminami, M. Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 . II / M. Kawaminami, A. Okazaki // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1970. – V. 29. – P. 649–655.
124. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ chalcogenides ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{M} = \text{Ti}, \text{Co}$) / N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.F. Gubkin, A.S. Volegov, D.A. Shishkin, L. Keller, D. Sheptyakov, E.A. Sherstobitova // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2015. – V. 27. – P. 286003.
125. Okamoto, H. The Fe-Te (iron-tellurium) system / H. Okamoto, L.E. Tanner // *Journal of Phase Equilibria.* – 1990. – V. 11. – P. 371–376.
126. Okazaki, A. The superstructures of iron selenide Fe_7Se_8 / A. Okazaki // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1961. – V. 16. – P. 1162-1170.
127. Structure of iron selenide $3\text{C-Fe}_7\text{Se}_8$ / J. B. Parise, A. Nakano, M. Tokonami, N. Morimoto // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* – 1979. – V. 35. – P. 1210-1212.
128. Investigation on solid solubility and magnetism of the non-stoichiometric compound Fe_3Se_4 / S. Li, S. F. Jin, J. Ji, Z.N. Guo, W.X. Yuan // *Powder Diffraction.* – 2013. – V. 28(S1). – P. S32–S36.
129. Elastic stiffness of single-crystalline FeSe measured by picosecond ultrasonics / Y.C. Wen, Y.C. Liao, H.H. Chang, B.H. Mok, Y.C. Lee, T.W. Huang, K.W. Yeh, J.Y. Luo, M.J. Wang, C.K. Sun, M.K. Wu // *Journal of Applied Physics.* – 2011. – V. 110. – P. 073505.
130. Kawaminami, M. Anomalous electrical resistivity of Fe_7Se_8 / M. Kawaminami, A. Okazaki // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1967. – V. 22. – P. 925-925.
131. Evolution of superconducting and transport properties in annealed $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) multiband superconductors / Y. Sun, T. Taen, T. Yamada, Y. Tsuchiya, S. Pyon, T. Tamegai // *Superconductor Science and Technology.* – 2015. – V. 28. – P. 044002.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в ведущих рецензируемых журналах, определенных ВАК РФ:

1. Phase relations and superconductivity in the $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ system: Effect of phase coexistence / N. V. Baranov , A. S. Abouhaswa , N. V. Selezneva , V. A. Kazantsev , P. N. G. Ibrahim // Solid State Sciences. – 2016. – V. 6. – P. 136–145.
2. Abouhaswa, A. S. Characterization of the phase composition, crystal structure and superconducting properties of $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ / A. S. Abouhaswa, A. I. Merentsov, N. V. Baranov // Physica C: Superconductivity and its applications. – 2016. – V. 527. –P. 21–27.
3. Properties of FeSe-type superconductors with ternary mixture of chalcogens / A. S. Abouhaswa, A. I. Merentsov, N. V. Selezneva, N. V. Baranov // Physica C: Superconductivity and its applications. – 2014. – V. 502. –P. 10–13.

Публикации в сборниках тезисов семинаров и конференций:

1. Synthesis, phase relations and properties of Fe(Se,Te)-based superconducting materials with the partial Pd for Fe substitution / A. S. Abouhaswa, A. I. Merentsov, N. V. Selezneva, N. V. Baranov // XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Ekaterinburg, Russia. – 2016. – P. 119.
2. Coexistence of magnetic and superconducting phases in the $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ system / A. Abouhaswa, N. Baranov, N. Selezneva, A. Merentsov // VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016). Krasnoyarsk, Russia. – 2016. – P. 160.
3. Abouhaswa, A. S. Effect of the sulfur for tellurium substitution on properties of $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ / A. S. Abouhaswa , A. I. Merentsov , N. V. Baranov // Applied Superconductivity Conference (ASC'16). Colorado

- Convention Center in the “Mile High City” of Denver, USA. – 2016. – P. 163.
4. Properties of $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ Influenced by titanium substitution and doping / A.S. Abouhaswa, A. I. Merentsov, N.V. Selezneva, N.V. Baranov // 5th International Conference on Superconductivity and Magnetism. Fethiye, Blue Lagoon, Turkey. – 2016. – P. 615.
 5. Impact of the partial Pd for Fe substitution on properties of $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ / A.S. Abouhaswa, A.I. Merentsov, N.V. Selezneva, N.V. Baranov // 5th International Conference on Superconductivity and Magnetism, Fethiye, Blue Lagoon, Turkey. – 2016. – P. 619.
 6. Effect of the tellurium for selenium substitution on the phase composition and electrical resistivity of $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ / A. S. Abouhaswa, N. V. Selezneva, A. I. Merentsov, N. V. Baranov // Третья международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2016, УрФУ, Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 54.
 7. Меренцов, А. И. Влияние замещения теллура серой на сверхпроводящие свойства материалов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ ($y = 0.4, 0.5, 0.6, x = 0 - y$) / А. И. Меренцов, А. С. Абухасва, Н. В. Баранов // V Международная Конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости», Малаховка, Россия. – 2015. – С. 157.
 8. Abouhaswa, A. S. Sulfur substitution effects in iron chalcogenides Fe (Te,Se) superconductors/ A. S. Abouhaswa , A. I. Merentsov , N. V. Baranov // 11th International Conference on Materials & Mechanisms of Superconductivity (M2S) CICG, Geneva, Switzerland. – 2015. – P. 158.
 9. Effects of ternary mixture of chalcogens on the $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$ superconducting properties/ A. S. Abouhaswa, A. I. Merentsov, N. V. Selezneva, N. V. Baranov // Вторая международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2015, УрФУ, Екатеринбург, Россия.– 2015. – С. 1.

10. Structural changes, transport and magnetic properties of $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ compounds with ternary mixture of chalcogens / N. Baranov, A. Abouhaswa, A. Merentsov, N. Selezneva // 20th international conference on magnetism, Barcelona, Spain. – 2015. – P. Mo. A- P12.
11. Abouhaswa, A. The combined effect of titanium and air on Fe(Te,Se)-type superconducting materials / A. Abouhaswa, A. Merentsov, N. Baranov // 12th European Conference on Applied Superconductivity, Lyon, France. – 2015. – P. 3A-M-P.
12. Влияние замещения железа титаном и присутствия кислорода на сверхпроводящие материалы Fe(Se,Te) на основе железа / А. С. Абухасва, А. И. Меренцов, Н. В. Селезнева, Н. В. Баранов // XVI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-16). Екатеринбург, Россия. – 2015. – С. 79.
13. Эффекты химического давления в сверхпроводящих халькогенидах железа / А. И. Меренцов, А. С. Абухасва, Т. В. Попова, Н. В. Селезнёва, Н. В. Баранов // 9 семинар СО — УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение», Новосибирск, Россия. – 2014. – С. 36.
14. Влияние смешивания анионов на свойства железосодержащих халькогенидных сверхпроводников / А. С. Абухасва, А. И. Меренцов, Н.В. Селезнева, Н. В. Баранов // XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15). Екатеринбург, Россия. – 2014. – С. 91.
15. Superconducting and magnetic properties of Fe(S,Se,Te) compounds with ternary mixture of chalcogens / A. S. Abouhaswa, A. I. Merentsov, N. V. Selezneva, N. V. Baranov // Moscow international symposium on magnetism (MISM). – 2014. – P. 171.

16. Merentsov, A. I. Anion mixing effects in iron-chalcogenide superconductors / A. I. Merentsov, A. S. Abouhaswa, N. V. Baranov // ICSM conference Antalya, Turkey. – 2014. – p. 463.
17. Абухасва, А. С. Влияния Серы На Сверхпроводящие Свойства Материалов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ / А. С. Абухасва, А. И. Меренцов, Н. В. Баранов // IVX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14). Екатеринбург, Россия. – 2013 – С. 105.