Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 8, с. 547 – 551

Переход полупроводник–полуметалл в $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$, индуцированный высоким давлением

А. О. Баскаков[+], *Ю. Л. Огаркова*[+], *И. С. Любутин*[+], *С. С. Старчиков*[+], *В. Ксенофонтов*[*], *С. И. Шилин*[*], *Д. Кроиторь*[×], *В. Цуркан*[×◦], *С. А. Медведев*[∇], *П. Г. Наумов*[+∇1)]

[+]*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

[*]*Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University Mainz, 55128 Mainz, Germany*

[×]*Institute of Applied Physics, Chisinau, MD2028, Republic of Moldova*

[◦]*Experimental Physics V, Center for Electronic Correlations and Magnetism, University of Augsburg, D-86135 Augsburg, Germany*

[∇]*Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, 01187 Dresden, Germany*

Поступила в редакцию 25 февраля 2019 г.
После переработки 25 февраля 2019 г.
Принята к публикации 27 февраля 2019 г.

Исследованы транспортные и магнитные свойства кристалла $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ в условиях квазигидростатического сжатия до давлений 40.5 ГПа, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями. При давлении около 15 ГПа обнаружен электронный переход "полупроводник–полуметалл". Кроме того, при давлении 24 ГПа обнаружено исчезновение магнитного упорядочения вплоть до температуры 3 K. Показано, что в отличии от аналогичного соединения с селеном $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$, сверхпроводимость в сульфиде $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ не возникает вплоть до самых низких температур даже под воздействием внешнего давления до 40.5 ГПа.

DOI: 10.1134/S0370274X19080101

1. Введение. Семейство высокотемпературных сверхпроводников на основе железа вызывает широкий научный интерес благодаря необычному взаимодействию между сверхпроводимостью и магнетизмом [1–3].

Халькогениды железа, как правило, имеют слоистую кристаллическую структуру и проявляют сверхпроводящие свойства [4–8]. При этом на особенности транспортных свойств таких материалов существенное влияние оказывает внешнее давление [9]. Так, сульфид бария $BaFe_2S_3$, являющийся моттовским изолятором и антиферромагнетиком в обычных условиях, проявляет металлическую проводимость и падение температуры Нееля при давлении 11 ГПа и при этом демонстрирует сверхпроводящие свойства при температурах ниже 14 K [3].

Железосодержащий селенид состава $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ состоит из слоев диселенида железа, разделенных анионами рубидия, и проявляет при нормальном давлении сверхпроводящие свойства с критической температурой $T_c = 32.4$ K. При этом сверхпроводник демонстрирует антиферромагнитное упорядочение [10–12].

С помощью мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии было установлено, что в $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ при определенных давлениях сосуществуют антиферромагнитная (АФМ) и парамагнитная (ПМ) фазы [10–13]. При этом сверхпроводящие свойства проявляет только ПМ фаза. Температура сверхпроводящего перехода при приложении давления в 5 ГПа понижается до 15.5 K (от 32.4 K при нормальном давлении). Однако уже при давлении 5.6 ГПа сверхпроводимость полностью исчезает. Одновременно это приводит к нарушению идеального АФМ упорядочения и появлению нескомпенсированных магнитных моментов, препятствующих сверхпроводящему спариванию.

В работе [14] установлено, что при добавлении в $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ небольшого количества меди атомы Cu преимущественно занимают кристаллические позиции железа в ПМ фазе. При этом внедрение меди не оказывает влияния на АФМ фазу кристалла $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$, однако существенно изменяет свойства ПМ фазы. Установлено, что 4 ат. % меди ($Rb_{0.8}Fe_{1.56}Cu_{0.04}Se_2$) достаточно для того, чтобы полностью подавить сверхпроводимость в этом селениде.

Похожие эффекты наблюдались в селениде железа FeSe, который является сверхпроводником при

1) e-mail: pgnaumov@gmail.com

нормальном давлении [15]. Допирование этого соединения медью на уровне 4–6 ат. % приводит к подавлению сверхпроводимости, а также к росту параметра кристаллической решетки a. Однако, приложение внешнего давления приводит к уменьшению параметра a и восстанавливает сверхпроводимость в образце. При этом температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c сравнимы с величинами для недопированного медью материала.

Таким образом, приложение внешнего давления может существенно влиять на транспортные и структурные свойства слоистых халькогенидов.

Целью данной работы является исследование транспортных и магнитных свойств дисульфида $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$, аналогичного по структуре селениду $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$, при воздействии внешнего давления и низких температур.

2. Методика эксперимента. Монокристаллы $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ были выращены методом Бриджмена. В качестве исходных компонентов использовались Rb и предварительно синтезированный FeS. Температурные режимы выращивания аналогичны режимам получения монокристаллов $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ [12]. Состав монокристаллов контролировался на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX50 (WDS анализ). Монокристаллы хорошего качества легко скалываются на чешуйки нужной толщины.

Измерения электросопротивления проводились в камерах высокого давления с алмазными наковальнями (DAC – *diamond anvil cells*) методом Ван-дер-Пау в диапазоне температур 1.7–300 K и давлений до 40 ГПа. Диаметры плоской рабочей площадки алмазной наковальни и отверстия в гаскете составляли 500 и 200 мкм соответственно. Вольфрамовая гаскета изолировалась с помощью смеси кубического BN (нитрида бора) и эпоксидной смолы. Для изготовления электродов использовалась платиновая фольга толщиной 5 мкм. В качестве среды, передающей давление, применялся NaCl. Для измерения давления в камере несколько микрокристаллов рубина помещались рядом с образцом.

Для мессбауэровских измерений на ядрах ^{57}Fe несколько микроразмерных слоев монокристалла $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ помещались в камеру высокого давления (DAC). В качестве среды, передающей давление, использовалось силиконовое масло. Мессбауэровские измерения при высоких давлениях были выполнены в Европейском синхротронном центре ESRF (Гренобль, Франция) на станции ядерного резонанса ID18 с использованием метода синхротронного мессбауэровского источника (SMS – *synchrotron Mossbauer source*) [16].

Низкотемпературные спектры при нормальном давлении получены на лабораторном спектрометре в геометрии пропускания в гелиевом криостате. Использовался мессбауэровский источник ^{57}Co(Rh), находящийся при комнатной температуре. Анализ экспериментальных спектров проводился в программе Recoil [17]. Изомерные сдвиги даны относительно стандарта фольги α-Fe при 295 K. Для защиты от окисления все образцы были приготовлены в главбоксе, заполненном аргоном при концентрациях O_2 и H_2O меньше 0.5 млн$^{-1}$.

3. Результаты экспериментов и их обсуждения. Зависимости удельного сопротивления ρ образца от температуры T в диапазоне 1.8–295 K для разных давлений представлены на рис. 1. Видно, что при давлениях 1.3–5.0 ГПа значения сопротивления быстро (экспоненциально) растут при сниже-

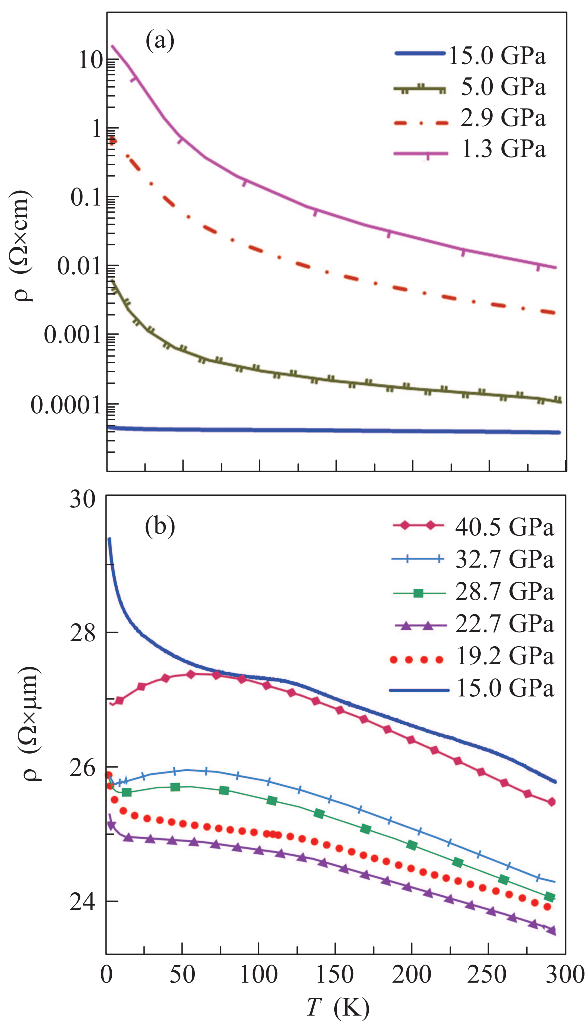

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость удельного сопротивления образца $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ от температуры при различных давлениях

нии температуры образца, что говорит о ярко выраженном полупроводниковом характере проводимости (рис. 1a). Повышение внешнего давления приводит к уменьшению сопротивления образца.

Зависимости удельного сопротивления от температуры $\rho(T)$ в диапазоне давлений 15.0–40.5 ГПа показаны на рис. 1b. При давлении 15 ГПа сопротивление растет с понижением температуры, все еще демонстрируя полупроводниковый характер проводимости, причем в области низких температур (при $T < 50$ K) зависимость $\rho(T)$ растет экспоненциально. Увеличение давления вплоть до 22.7 ГПа приводит к уменьшению величин сопротивления во всем диапазоне исследуемых температур, а также существенному отклонению общего вида зависимости $\rho(T)$ от экспоненциального.

Такое изменение кривой $\rho(T)$ может быть связано с началом пересечения зоны проводимости и валентной зоны, которое увеличивает проводимость при низких температурах в сравнении с полупроводниками. Такое поведение характерно для перехода полупроводника в полуметаллическое состояние [18–20].

При давлениях 28.7, 32.7 и 40.5 ГПа в области низких температур на зависимостях $\rho(T)$ наблюдается широкий максимум в области 60 K, и с дальнейшим понижением температуры происходит уменьшение сопротивления, характерное для металлической проводимости (рис. 1b).

На рисунке 2 в логарифмическом масштабе показана зависимость удельного сопротивления при комнатной температуре от приложенного давления для $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$. Видно, что сопротивление резко падает при росте давления от 0 до 15 ГПа. Такое падение сопротивления с ростом давления также наблюдается на кривых $\rho(T)$ и во всей области температур (рис. 1) с сохранением полупроводникового характера проводимости.

Однако в области $P > 15$ ГПа сопротивление перестает меняться при повышении давления. Согласно [18], функция $\rho(P,T)$ у полупроводников пропорциональна экспоненте в степени ширины запрещенной зоны $e^{E_g/kT}$.

Таким образом, из рис. 2 следует, что ширина запрещенной зоны E_g уменьшается с увеличением давления до 15 ГПа, а затем выходит на "плато". На вставке рис. 2 в увеличенном масштабе видно, что сопротивление достигает минимума при давлениях в области 22–28 ГПа. Это указывает на то, что при давлении около 15 ГПа кристалл $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ переходит в полуметаллическое состояние.

Мессбауэровские спектры от ядер Fe-57 монокристалла $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$, измеренные при нормальном и

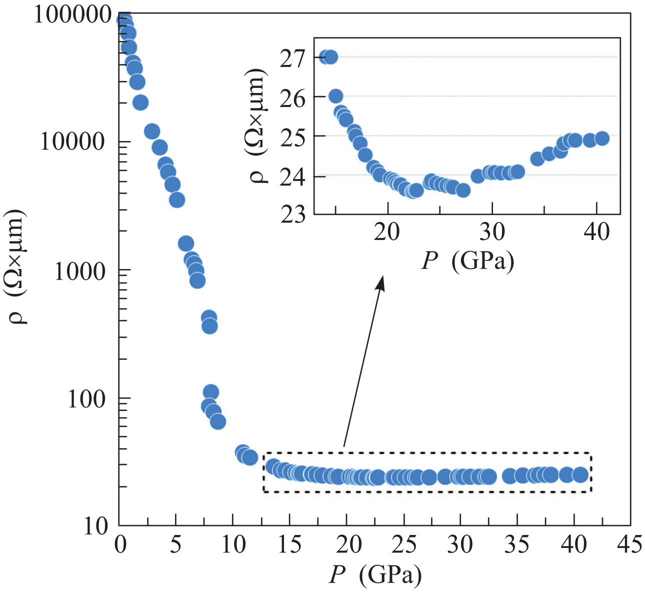

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость удельного сопротивления образцов $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ от приложенного давления при комнатной температуре в логарифмическом масштабе. На вставке в линейном масштабе показана зависимость $\rho(P)$ в области давлений 14–42 ГПа

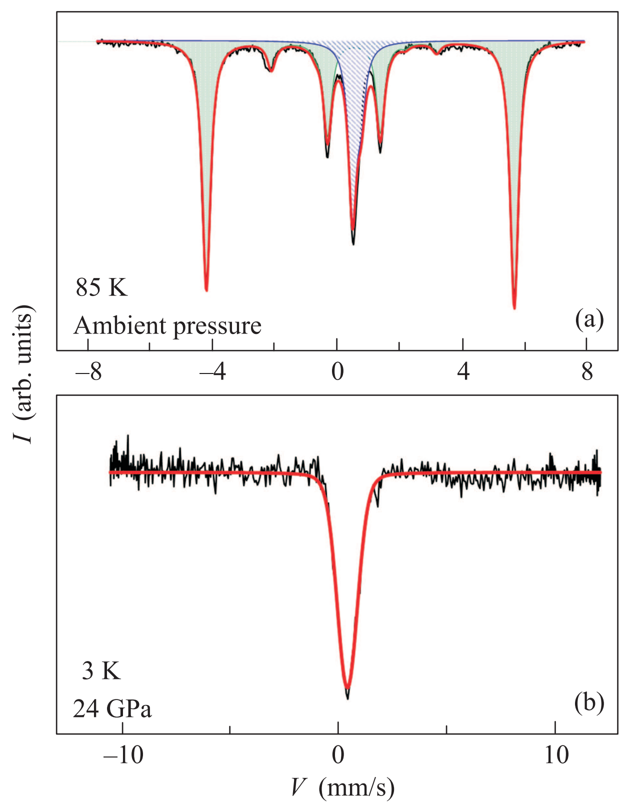

Рис. 3. (Цветной онлайн) Мессбауэровские спектры $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$, измеренные при температуре 85 K и нормальном давлении (a) и при 3 K и давлении 24 ГПа (b)

высоком давлении, показаны на рис. 3. При этих измерениях плоскость образца была ориентирована перпендикулярно к волновому вектору k_γ мессбауэровского излучения (пучок гамма квантов), так что ось c кристалла была параллельна вектору k_γ.

При нормальном давлении и температуре 85 K спектр состоит из двух компонент, представляющих магнитный секстет и ПМ дублет. По аналогии с другими халькогенидами с аналогичным составом (в том числе и $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$) [10, 13] можно предположить, что магнитный секстет в мессбауэровском спектре относится к АФМ подсистеме кристалла $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$.

Параметры сверхтонкого взаимодействия для двух компонент спектров приведены в табл. 1. Установлено, что при нормальном давлении значения изомерного сдвига δ, квадрупольного расщепления QS для дублета и секстета, и магнитное сверхтонкое поле H_{hf} на ядре железа близки к соответствующим значениям в кристалле $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ [13].

Таблица 1. Параметры сверхтонкого взаимодействия, полученные из мессбауэровских спектров $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$. δ – изомерный сдвиг, QS – квадрупольное расщепление, H_{hf} – магнитное сверхтонкое поле на ядре железа, S – относительная площадь компоненты

Компонента	δ, мм/с	QS, мм/с	H_{hf}, кЭ	S, %
$T = 85.0$ K, $P = 0$ ГПа				
Дублет	0.63(1)	0.28(2)	0	23.0
Секстет	0.64(1)	1.43(2)	293(1)	77.0
$T = 3.0$ K, $P = 24$ ГПа				
Синглет	0.39(1)	0	0	100.0

В мессбауэровском спектре $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ интенсивности 2-й и 5-й линий магнитного секстета сильно подавлены (рис. 3a). Учитывая геометрию эксперимента, это означает, что вектор антиферромагнетизма **L** лежит вдоль оси c кристалла и направлен перпендикулярно к плоскости пластины (образца).

При давлении 24 ГПа и температуре 3 K мессбауэровский спектр кристалла $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ радикально меняется (рис. 3b). Вместо первоначальных компонент – магнитного секстета от АФМ фазы и ПМ дублета – в спектре появляется одна синглетная линия, указывая на немагнитное состояние всего образца. Таким образом, приложение высокого давления полностью подавило антиферромагнетизм в $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$.

Отметим, что похожая трансформация мессбауэровского спектра наблюдалась при приложении давления в кристалле с селеном $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ [10], где сверхпроводимость была подавлена около 6 ГПа в унисон с переходом АФМ фазы в новое немагнитное состояние.

Похожее поведение также наблюдалось в кристалле $TlFe_{1.6}Se_2$, где мессбауэровский спектр при давлении 9.5 ГПа представлял собой немагнитный синглет при температуре 4.2 K [21]. При этом, по аналогии с нашим случаем, наложение давления приводило к исчезновению магнитного упорядочения и металлизации, не сопровождающейся переходом в сверхпроводящее состояние.

4. Заключение и выводы. Исследованы магнитные и транспортные свойства монокристалла $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ в условиях высоких давлений до 40.5 ГПа. Установлено, что при давлениях ниже 15 ГПа температурная зависимость сопротивления в $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ носит полупроводниковый характер, а при $P > 15$ ГПа кристалл начинает проявлять электронные свойства полуметалла. При этом переход в сверхпроводящее состояние в $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ не обнаружен вплоть до 40.5 ГПа.

По данным мессбауэровской спектроскопии, при нормальном давлении кристалл $Rb_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ состоит из АФМ и ПМ фаз, относительные объемы которых находятся в соотношении 77/23. Установлено, что при давлении 24 ГПа в образце отсутствует АФМ порядок вплоть до температуры 3 K. Аналогичное подавление АФМ упорядочения с ростом давления наблюдалось в $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$. Важно, что в каждом из упомянутых случаев исчезновение АФМ упорядочения не сопровождалось появлением сверхпроводимости несмотря на возникновение металлизации. Это обстоятельство указывает на особую роль антиферромагнетизма в сверхпроводимости халькогенидов железа.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ID-18 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) – д-ру Александру Чумакову и д-ру Рудольфу Рюфферу за помощь в проведении мессбауэровских экспериментов под давлением.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект # 17-72-20200) в части подготовки образцов и камер высокого давления, зарядки камер высокого давления, проведения мессбауэровских и транспортных измерений при высоких давлениях, анализа и обработки результатов этих измерений, подготовки материалов к публикации. Проведение мессбауэровских измерений при атмосферном давлении, анализ и обработка полученных результатов выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках работы по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

Вадим Ксенофонтов выражает благодарность фонду Carl-Zeiss.

1. M. V. Sadovskii, Physics-Uspekhi **51**, 1201 (2008).
2. E. Z. Kuchinskii, I. A. Nekrasov, and M. V. Sadovskii, JETP Lett. **91**, 518 (2010).
3. I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, and M. V. Sadovskii, JETP Lett. **105**, 370 (2017).
4. H. Takahashi, A. Sugimoto, Y. Nambu et al. (Collaboration), Nat. Mater. **14**, 1008 (2015).
5. V. Ksenofontov, G. Wortmann, A. I. Chumakov, T. Gasi, S. Medvedev, T. M. McQueen, R. J. Cava, and C. Felser, Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. **81**, 184510 (2010).
6. L. Sun, X.-J. Chen, J. Guo et al. (Collaboration), Nature. **483**, 67 (2012).
7. Q. Si, R. Yu, and E. Abrahams, Nat. Rev. Mater. **1**, 16017 (2016).
8. M. V. Medvedev, I. A. Nekrasov, and M. V. Sadovskii, JETP Lett. **95**, 33 (2012).
9. S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser, Nat. Mater. **8**, 630 (2009).
10. V. Ksenofontov, S. A. Medvedev, L. M. Schoop, G. Wortmann, T. Palasyuk, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl, and C. Felser, Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. **85**, 214519 (2012).
11. Y. Texier, J. Deisenhofer, V. Tsurkan, A. Loidl, D. S. Inosov, G. Friemel, and J. Bobroff, Phys. Rev. Lett. **108**, 237002 (2012).
12. V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther, H.-A. Krug von Nidda, S. Widmann, and A. Loidl, Phys. Rev. B **84**, 144520 (2011).
13. V. Ksenofontov, G. Wortmann, S. A. Medvedev, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl, and C. Felser, Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. **84**, 180508 (2011).
14. S. I. Shylin, V. Ksenofontov, S. A. Medvedev, V. Tsurkan, and C. Felser, J. Supercond. Nov. Magn. **28**, 1315 (2015).
15. L. M. Schoop, S. A. Medvedev, V. Ksenofontov, A. Williams, T. Palasyuk, I. A. Troyan, J. Schmitt, F. Casper, C. Wang, M. Eremets, R. J. Cava, and C. Felser, Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys. **84**, 174505 (2011).
16. V. Potapkin, A. I. Chumakov, G. V. Smirnov, J. P. Celse, R. Ruffer, C. McCammon, and L. Dubrovinsky, J. Synchrotron Radiat. **19**, 559 (2012).
17. D. Rancourt, *Recoil-Mossbauer Spectral Analysis Software for Windows*, Dep. Physics, Univ. Ottawa, Ontario (n.d.), http://www.academia.edu/1072429/Recoil-Mossbauer_Spectral_Analysis_Software_for_Windows (accessed January 15, 2019).
18. A. B. Shick, J. B. Ketterson, D. L. Novikov, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **60**, 15484 (1999).
19. S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen, and H. Zeng, Angew. Chemie. **127**, 3155 (2015).
20. B. I. Halperin and T. M. Rice, Rev. Mod. Phys. **40**, 755 (1968).
21. P. G. Naumov, K. Filsinger, S. I. Shylin, O. I. Barkalov, V. Ksenofontov, Y. Qi, T. Palasyuk, W. Schnelle, S. A. Medvedev, M. Greenblatt, and C. Felser, Phys. Rev. B **96**, 064109 (2017).