Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 8, с. 557 – 562

Исследование монокристаллов сверхпроводника $FeSe_{0.91}S_{0.09}$ методом мессбауэровской спектроскопии

К. В. Фролов[a 1)], И. С. Любутин[a], Д. А. Чареев[b,c,d], М. Абдель-Хафиз[e,f 2)]

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

[b]Физико-технологический институт Уральского федерального университета, 620002 Екатеринбург, Россия

[c]Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432 Черноголовка, Россия

[d]Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета, 420008 Казань, Россия

[e]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049 Москва, Россия

[f]Гарвардский Университет, Кэмбридж, MA 02138, США

Поступила в редакцию 10 сентября 2019 г.
После переработки 10 сентября 2019 г.
Принята к публикации 20 сентября 2019 г.

Изучены мессбауэровские спектры монокристаллов допированного серой селенида железа $FeSe_{0.91}S_{0.09}$ в широком диапазоне температур, включая области структурного и сверхпроводящего перехода. Установлено, что атомы железа находятся в немагнитном состоянии даже в области гелиевых температур, что можно объяснить низкоспиновым состоянием ионов Fe^{2+} ($3d^6$, $S = 0$). Показано, что это состояние практически не меняется при температурах перехода в сверхпроводящее состояние. Это означает, что низкоспиновое состояние ионов железа скорее является структурным фактором, и не связано непосредственно со сверхпроводимостью. На температурной зависимости параметров сверхтонкого взаимодействия обнаружен ряд аномалий в области структурных и электронных переходов. Установлена температура Дебая для железной подрешетки $\Theta_M = 478$ K, которая оказалась значительно выше, чем в недопированном соединении $FeSe_{1-\delta}$ ($\Theta_M = 285$ K).

DOI: 10.1134/S0370274X19200086

Введение. Открытие сверхпроводимости в пниктидах и халькогенидах на основе железа с относительно высокой температурой перехода до 55 K привлекло значительный интерес исследователей из-за необычных корреляций между магнетизмом и сверхпроводимостью в этих соединениях [1–3]. В настоящее время свойства этих материалов довольно хорошо изучены экспериментально, и предложено несколько теоретических моделей сверхпроводимости на основе парных взаимодействий, связанных с магнитными флуктуациями [4–8]. Особый интерес к халькогенидам железа [9] обусловлен, прежде всего, структурной простотой этих соединений, что позволяет их рассматривать как удобную модельную систему для изучения механизмов сверхпроводимости и ее взаимосвязи с кристаллической структурой и магнитным порядком железной подсистемы. Новый всплеск интереса к халькогенидам железа связан с появлением интеркалированных систем на основе FeSe с величиной T_c до 43 K [10, 11] и экспериментальным наблюдением сверхпроводимости с T_c около 80–100 K в монослойных эпитаксиальных пленках FeSe на подложке $SrTiO_3$ [12–16]. Также сообщалось о наблюдении сосуществования ферромагнетизма и сверхпроводимости в кристаллах FeSe, допированных Bi_2Se_3 [17]. Большое внимание уделяется изучению взаимодействия сверхпроводимости, нематичности электронной структуры и квантового парамагнетизма в соединениях FeSe и $FeSe_{1-x}S_x$ [18–25].

В настоящей работе метод мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe применен для исследования магнитных корреляций в монокристаллах $Fe(Se_{0.91\pm0.01}S_{0.09\pm0.01})_{1-\delta}$, а также возможных структурных и электронных превращений, которые ожидаются в области температур сверхпроводящего перехода.

Синтез кристаллов и их характеризация. Серия слоистых монокристаллов селенида железа с частичным замещением селена на серу

1)e-mail: green@crys.ras.ru
2)M. Abdel-Hafiez.

$Fe(Se_{1-x}S_x)_{1-\delta}$ ($x = 0$, 0.04, 0.09, 0.11) (рис. 1) была выращена в виде пластин в откачанных кварцевых ампулах с использованием флюса $AlCl_3/KCl$. В течении 45 дней поддерживался температурный градиент, при котором горячий конец ампулы находился при 400 °C, а холодный – при 350 °C. Детали методики описаны в работе [26].

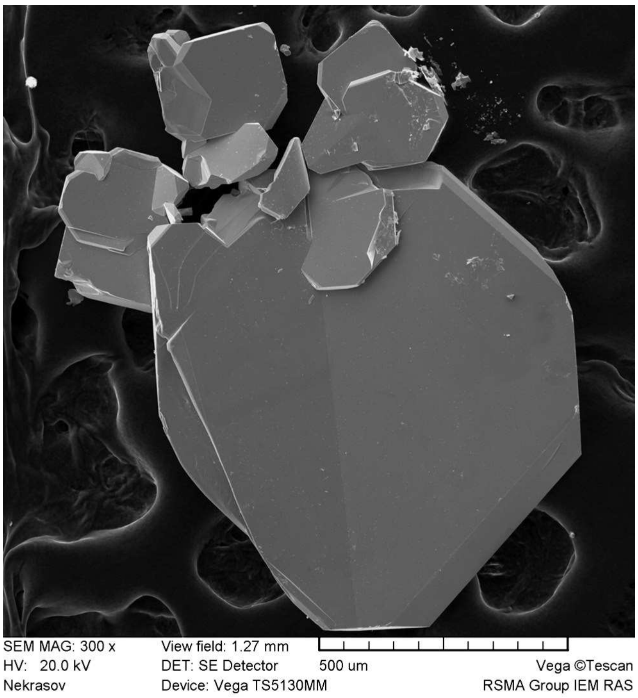

Рис. 1. Увеличенное изображение пластинчатых слоистых монокристаллов $Fe(Se_{1-x}S_x)_{1-\delta}$, наклеенных на графитовый скотч

Все стадии подготовки образцов для экспериментальных исследований были выполнены в герметизированном "перчаточном" боксе в атмосфере аргона (уровень O_2 и H_2O менее 0.1 млн$^{-1}$). Были проведены исследования химического состава, структурных, тепловых, магнитных и транспортных свойств монокристаллов $Fe(Se_{1-x}S_x)_{1-\delta}$. Установлено, что все образцы содержат только тетрагональную фазу β-FeSe типа PbO (пространственная группа $P4/mmm$). Плоскость пластинчатых монокристаллов совпадает с кристаллографической плоскостью (ab).

Измерения удельного сопротивления выполнены в интервале температур 2–300 K с помощью установки Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе, приложенном в плоскости (ab). Электрические контакты, параллельные плоскости (ab), были выполнены с использованием тонких медных проволок, прикрепленных к образцу серебряной эпоксидной смолой. В качестве примера на рис. 2 показана зависимость удельного сопро-

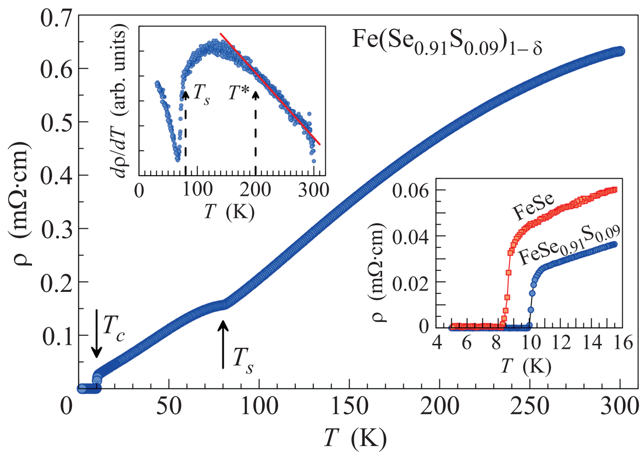

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость удельного сопротивления от температуры $\rho(T)$ монокристалла $Fe(Se_{0.91}S_{0.09})_{1-\delta}$. На вставке внизу в увеличенном масштабе показаны температурные зависимости сопротивления в области сверхпроводящего перехода для "чистого" селенида железа FeSe и для кристалла, допированного серой $FeSe_{0.91}S_{0.09}$. На вставке вверху показана зависимость первой производной удельного сопротивления от температуры $d\rho/dT$. Стрелками показаны температуры сверхпроводящего T_c, структурного T_s и нематического T^* фазовых переходов

тивления от температуры $\rho(T)$ для монокристалла $Fe(Se_{0.91}S_{0.09})_{1-\delta}$. Установлено, что все полученные кристаллы являются сверхпроводящими, при этом значения критической температуры сверхпроводящего перехода T_c, критического тока и верхнего критического магнитного поля возрастают с увеличением количества примесной серы x от 0 до 0.11 [27–29].

Мессбауэровские спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe были получены в интервале температур 6–295 K в геометрии пропускания с помощью стандартного мессбауэровского спектрометра MS-1104Em, работающего в режиме постоянных ускорений и оснащенного специализированными азотным и замкнутым гелиевым [30] криостатами. В качестве источника гамма-квантов использовался мессбауэровский источник ^{57}Co(Rh) MCo7.114 производства ЗАО "Ритверц" [31]. Изомерные сдвиги измерялись относительно стандартного мессбауэровского поглотителя α-Fe (металлической фольги толщиной 18 мкм, отожженной в атмосфере водорода). Источник гамма-квантов и стандартный поглотитель имели комнатную температуру.

Механическая пластичность монокристаллов $Fe(Se_{1-x}S_x)_{1-\delta}$ не позволила приготовить из них

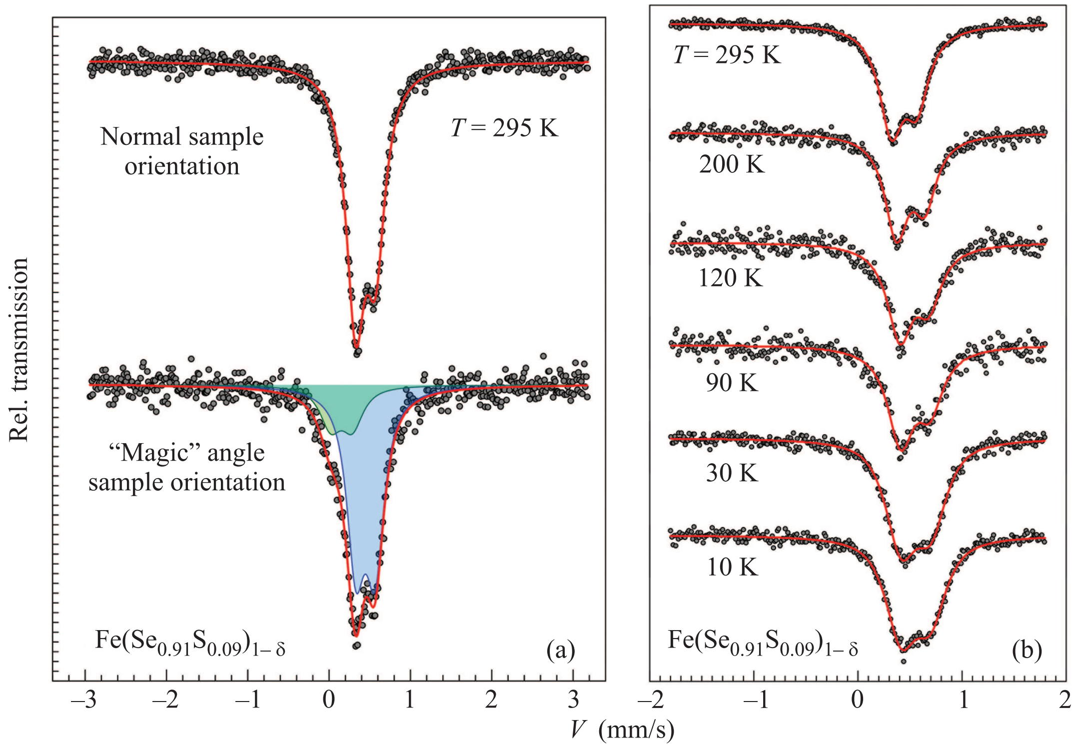

Рис. 3. (Цветной онлайн) Мессбауэровские спектры от монокристалла сверхпроводника $Fe(Se_{0.91}S_{0.09})_{1-\delta}$: (a) – ориентация образца перпендикулярна к волновому вектору гамма-квантов k_γ и для ориентации под "магическим" углом при комнатной температуре; (b) – спектры при различных температурах

порошок перетиранием, поэтому экспериментальный образец-поглотитель представлял собой тонкий сплошной слой (мозаику) из перекрывающихся монокристаллов. Преимущественная ориентация плоскостей (ab) монокристаллов была перпендикулярна к направлению волнового вектора мессбауэровского излучения k_γ, так что гамма-кванты распространялись вдоль кристаллографической оси c. Компьютерный анализ мессбауэровских спектров был выполнен с помощью программного обеспечения Univem MS, входящего в комплект поставки спектрометра.

Результаты и обсуждение. Для проведения мессбауэровских измерений были отобраны монокристаллы состава $Fe(Se_{0.91\pm0.01}S_{0.09\pm0.01})_{1-\delta}$. На рисунке 2 для этих монокристаллов представлена температурная зависимость удельного сопротивления. Стрелками отмечены температуры сверхпроводящего перехода $T_c = 10.1$ K и структурного фазового перехода из тетрагональной фазы в ромбическую, который при охлаждении кристалла обнаруживается в области $T_s \approx 80$ K (см. также [28]). На нижней вставке рис. 2 показана область сверхпроводящего перехода в сравнении с данными для "чистых" монокристаллов $FeSe_{1-\delta}$, не допированных серой.

На верхней вставке рис. 2 приведен график зависимости первой производной удельного сопротивления от температуры. Аномалия в поведении $d\rho/dT$ при охлаждении ниже температуры T^* интерпретируется как переход от полупроводникового поведения к металлическому [29]. По некоторым данным [24, 29] в этой области температур начинается трансформация поверхности Ферми и распределение электронной плотности приобретает нематическую форму. Из данных по измерению электросопротивления и результатов мессбауэровских измерений, представленных ниже, для нашего кристалла $Fe(Se_{0.91}S_{0.09})_{1-\delta}$ значение температуры T^* составляет около 200 K.

Мессбауэровские спектры мозаичного образца кристаллов $Fe(Se_{0.91}S_{0.09})_{1-\delta}$, полученные при $T = 295$ K, представлены на рис. 3a. Показаны спектры для ориентации плоскости образца нормально к направлению волнового вектора k_γ, и для ориентации под так называемым "магическим" углом (54.7°), которая позволяет исключить возможный эффект текстуры на форму экспериментального спектра [32].

Спектры "нормально" ориентированного образца представляют собой квадрупольный асимметричный дублет, форма которого сохраняется во всем интервале температур 6.3–295 K (рис. 3b). Такая форма спектра указывает, что ионы железа находятся в немагнитном состоянии. Спектры хорошо аппроксимируются одной асимметричной компонентой $D1$ со значениями изомерного сдвига $\delta = 0.443(1)$ мм/с и квадрупольного расщепления $\Delta = 0.246(1)$ мм/с при $T = 295$ K. Эти мессбауровские параметры соответствуют ионам железа Fe^{2+} в низкоспиновом (*low spin* – LS) состоянии. В этом LS состоянии все шесть электронов в $3d^6$ оболочке ионов железа попарно скомпенсированы (спин $S = 0$), что приводит к нулевому магнитному моменту. По-видимому, этим можно объяснить отсутствие магнитного расщепления в мессбауэровских спектрах при низких температурах.

С учетом формы и расположения кристаллов мы предположили, что асимметрия дублета может быть связана с возможным отклонением ориентации плоскостей монокристаллов от заданного направления волнового вектора k_γ (нормально к плоскости). Однако при повороте плоскости мозаичного образца на “магический угол” асимметрия линий дублета не исчезает полностью, но происходит изменение формы спектра.

Для корректной аппроксимации “магического” спектра можно использовать два симметричных квадрупольных дублета: $D1$ со значениями $\delta = 0.447(4)$ мм/с и $\Delta = 0.236(9)$ мм/с, близкими к значениям для нормальной ориентации, и $D2$ с параметрами $\delta = 0.15(3)$ мм/с и $\Delta = 0.27(4)$ мм/с. Соотношение площадей дублетов составляет $S1 : S2 = 78 : 22$.

По-видимому, дублет $D2$ может быть связан с ионами железа, имеющими некоторое избыточное содержание серы в ближайшем окружении по сравнению с усредненным содержанием по всему объему кристалла. Ионный радиус серы $R(S^{2+}) = 1.84$ Å значительно меньше радиуса селена $R(Se^{2+}) = 1.98$ Å. Это приводит к более сильной ковалентной связи Fe–S, которая создает более высокую электронную плотность на ядрах железа по сравнению со связями Fe–Se. В мессбауэровских спектрах это отражается в уменьшении изомерного сдвига для таких атомов железа.

Температурные зависимости параметров сверхтонкого взаимодействия $\Delta(T)$ и $\delta(T)$, полученные из мессбауэровских спектров, представлены на рис. 4 и 5, соответственно.

На зависимости квадрупольного расщепления от температуры $\Delta(T)$ (рис. 4) хорошо виден ряд аномалий в области структурных и электронных переходов. В частности, наблюдается излом при температуре 200 K, ниже которой до структурного фазового

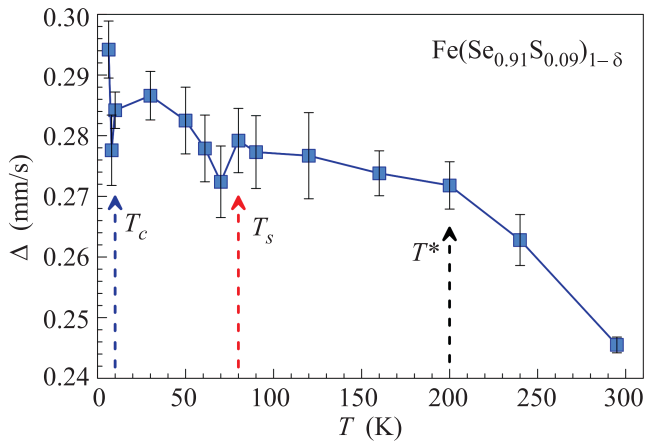

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость параметра квадрупольного расщепления, полученная из мессбауэровских спектров кристалла $Fe(Se_{0.91}S_{0.09})_{1-\delta}$. Сплошная линия проведена для удобства восприятия (*guide for the eye*). Стрелками показаны температуры сверхпроводящего T_c, структурного T_s и нематического T^* фазовых переходов

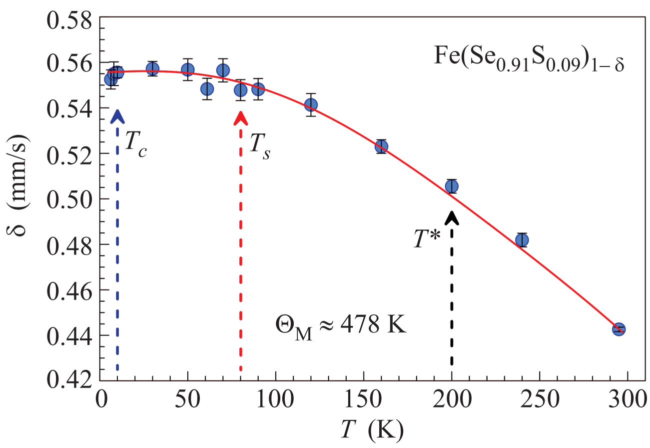

Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная зависимость изомерного сдвига, полученная из мессбауэровских спектров кристалла $Fe(Se_{0.91}S_{0.09})_{1-\delta}$. Сплошная кривая показывает расчетную зависимость в приближении эффекта Доплера второго порядка. Стрелками показаны температуры сверхпроводящего T_c, структурного T_s и нематического T^* фазовых переходов

перехода (при $T_s = 80$ K) значение Δ увеличивается незначительно. Значение $T = 200$ K хорошо согласуется с величиной T^* для перехода полупроводник–металл, полученной из измерений удельного сопротивления (см. рис. 2).

Ниже температуры структурного перехода $T_s = 80$ K наблюдается аномалия поведения $\Delta(T)$, которая может быть связана с изменением формы (сжатием) поверхности Ферми [33] в процессе структурной трансформации. В области температуры сверхпроводящего перехода $T_c = 10.1$ K обнаружен резкий скачок величины Δ, который может быть связан с возникновением сильной анизотропии сверхпроводящей энергетической щели, обусловленной электронной "нематичностью" [24].

Поведение $\delta(T)$ характерно для эффекта Доплера второго порядка и не обнаруживает заметных аномалий вблизи температур фазовых переходов T_c, T_s и температуры $T^* = 200$ K (отмечены стрелками на рис. 5), кроме незначительных отклонений экспериментальных данных от теоретической зависимости. Температурное поведение изомерного сдвига практически не меняется при температурах перехода в сверхпроводящее состояние. Это означает, что низкоспиновое состояние ионов железа скорее является структурным фактором, и не связано непосредственно со сверхпроводимостью. Таким образом, здесь нет эффекта подавления магнетизма сверхпроводимостью. Сама же сверхпроводимость реализуется, когда атомы железа находятся в низкоспиновом немагнитном состоянии.

Используя экспериментальную зависимость $\delta(T)$ с помощью стандартного метода приближения [34, 35], мы определили "мессбауэровскую" температуру Дебая для железной подрешетки $\Theta_M = 478(1)$ K. Ранее значения Θ_M были определены для недопированного соединения $FeSe_{1-\delta}$ при атмосферном давлении $\Theta_M = 285(4)$ K и при внешнем давлении 6.7 ГПа – $\Theta_M = 317(6)$ K [36]. Известно, что при допировании $FeSe_{1-\delta}$ серой происходит сжатие элементарной кристаллической ячейки, создающее так называемое "химическое давление", которое по влиянию на физические свойства может быть эквивалентно приложению внешнего давления [37, 38]. Однако полученное нами значение Θ_M для $Fe(Se_{0.91}S_{0.09})_{1-\delta}$ на 160 K выше, чем для недопированного соединения $FeSe_{1-\delta}$ при внешнем давлении 6.7 ГПа.

В то же время величины температуры сверхпроводящего перехода у $Fe(Se_{0.91}S_{0.09})_{1-\delta}$ и $FeSe_{1-\delta}$ практически одинаковы ($T_c = 10.1$ K) при атмосферном давлении, однако при внешнем давлении выше 1 ГПа в селениде $FeSe_{1-\delta}$ значение T_c существенно выше ($T_c = 34$ K) [36, 39].

В заключении отметим, что в литературе активно обсуждается, но не решен вопрос о температуре формирования нематического электронного состояния, которая по разным данным может быть выше или ниже температуры структурного фазового перехода T_s [22, 24, 29]. Наши результаты, в том числе уточненное значение T^*, косвенно указывают, что нематическое состояние может формироваться выше T_s.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках работы по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части мессбауэровских исследований и при поддержке Российского научного фонда (грант # 19-12-00414) в части измерений транспортных свойств. Работы по выращиванию кристаллов выполнены при поддержке Правительства Российской Федерации (Постановление # 211, контракт # 02.A03.21.0006) и государственной поддержке Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров в части "синтез и характеризация кристаллов".

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
2. X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, and D. F. Fang, Nature **453**, 761 (2008).
3. 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, and M. K. Wu, Proc. Natl. Acad. Sci. **105**, 14262 (2008).
4. M. V. Sadovskii, Phys. Usp. **51**, 1201 (2008).
5. Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano, Supercond. Sci. Technol. **23**, 054013 (2010).
6. J. Paglione and R. L. Greene, Nat. Phys. **6**, 645 (2010).
7. V. A. Gasparov, JETP **111**(2), 313 (2010).
8. A. A. Kordyuk, Low Temp. Phys. **38**, 888 (2012).
9. Y. Mizuguchi and Y. J. Takano, Phys. Soc. Jpn. **79**, 102001 (2010).
10. A. Zhang, T. Xia, K. Liu, W. Tong, Z. Yang, Q. Zhang, X. F. Lu, N. Z. Wang, G. H. Zhang, X. G. Luo, Z. M. Ma, B. Lei, F. Q. Huang, and X. H. Chen, Phys. Rev. B **89**, 020507(R) (2013).
11. U. Pachmayr, F. Nitsche, H. Luetkens, S. Kamusella, F. Brückner, R. Sarkar, H.-H. Klauss, and D. Johrendt, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 29 (2015).
12. Q. Y. Wang, Z. Li, W. H. Zhang et al. (Collaboration), Chin. Phys. Lett. **29**, 037402 (2012).
13. J. F. Ge, Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu, and J. F. Jia, Nature Mater. **14**, 285 (2015).
14. I. Bozovic and C. Ahn, Nature Phys. **10**, 892 (2014).
15. L. Xu, Z. Lin, H. Shaolong, H. Junfeng, L. Defa, M. Daixiang, S. Bing, H. Yong, H. Jianwei, and X. J. Zhou, J. Phys.: Condens. Matter **27**, 183201 (2015).
16. M.V Sadovskii, Physics-Uspekhi **59**(10), 947 (2016).

17. Y. Liu, X. Y. Pu, K. Zhao, X. S. Yang, and Y. Zhao, Solid State Commun. **281**, 27 (2018).
18. K. K. Huynh, Y. Tanabe, T. Urata, H. Oguro, S. Heguri, K. Watanabe, and K. Tanigaki, Phys. Rev. B **90**, 144516 (2014).
19. K. Nakayama, Y. Miyata, G. N. Phan, T. Sato, Y. Tanabe, T. Urata, K. Tanigaki, and T. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **113**, 237001 (2014).
20. R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian, Nat. Phys. **10**, 97 (2014).
21. F. Wang, S. A. Kivelson, and D.-H. Lee, Nat. Phys. **11**, 959 (2015).
22. Q. Wang, Y. Shen, B. Pan et al. (Collaboration), Nature Mater. **15**, 159 (2016).
23. Y. Sun, S. Pyon, and T. Tamegai, Phys. Rev. B **93**, (2016) 104502.
24. H. C. Xu, X. H. Niu, D. F. Xu, J. Jiang, Q. Yao, Q. Y. Chen, Q. Song, M. Abdel-Hafiez, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, Q. S. Wang, H. L. Wo, J. Zhao, R. Peng, and D. L. Feng, Phys. Rev. Lett. **117**, 157003 (2016).
25. P. Massat, D. Farina, I. Paul, S. Karlsson, P. Strobel, P. Toulemonde, M.-A. Measson, M. Cazayous, A. Sacuto, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and Y. Gallais, Proc. Natl. Acad. Sci. **113**, 9177 (2016).
26. D. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmichev, J.-Y. Lin, S. Kuzmichev, O. Volkova, and A. Vasiliev, Cryst. Eng. Commun. **15**, 1989 (2013).
27. M. Abdel-Hafiez, Y. Y. Zhang, Z. Y. Cao, C. G. Duan, G. Karapetrov, V. M. Pudalov, V. A. Vlasenko, A. V. Sadakov, D. A. Knyazev, T. A. Romanova, D. A. Chareev, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, and X. J. Chen, Phys. Rev. B **91**, 165109 (2015).
28. S. A. Moore, J. L. Curtis, C. Di Giorgio, E. Lechner, M. Abdel-Hafiez, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, G. Karapetrov, and M. Iavarone, Phys. Rev. B **92**, 235113 (2015).
29. M. Abdel-Hafiez, Y. J. Pu, J. Brisbois, R. Peng, D. L. Feng, D. A. Chareev, A. V. Silhanek, C. Krellner, A. N. Vasiliev, and X. J. Chen, Phys. Rev. B **93**, 224508 (2016).
30. P. G. Naumov, I. S. Lyubutin, K. V. Frolov, and E. I. Demikhov, Instrum. Exp. Tech. **53**, 770 (2010).
31. http://ritverc.ru/products/detail.php?ID=1112.
32. T. Ericsson and R. Wappling, J. Phys. Colloques **37**(C6), 719 (1976).
33. M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, N. R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, Y. L. Chen, S. Ghannadzadeh, A. J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf, and A. I. Coldea, Phys. Rev. B **91**, 155106 (2015).
34. *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*, ed. by P. Gutlich, E. Bill, and A. X. Trautwein, Springer, Berlin, Heidelberg (2011), p. 81.
35. R. H. Herber, *Structure, Bonding, and the Mössbauer Lattice Temperature*, in *Chemical Mossbauer Spectroscopy*, ed. by R. H. Herber, Plenum, N.Y. (1984), p. 199.
36. V. Ksenofontov, G. Wortmann, A. I. Chumakov, T. Gasi, S. Medvedev, T. M. McQueen, R. J. Cava, and C. Felser, Phys. Rev. B **81**, 184510 (2010).
37. Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 074712 (2009).
38. F. Sun, Z. Guo, H. Zhang, and W. Yuan, J. Alloy. Compd. **700**, 43 (2017).
39. 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. Mat. **8**, 630 (2009).