Синтез и магнитные свойства фаз полигидридов железа при высоких давлениях мегабарного диапазона

А. Г. Гаврилюк[+×∘1)], *В. В. Стружкин*[*], *С. Н. Аксенов*[+], *А. Г. Иванова*[+×], *А. А. Миронович*[+], *И. А. Троян*[+×∘], *И. С. Любутин*[×]

[+] *Институт ядерных исследований РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

[*] *Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), 1690 Cailun Rd, Bldg 6, Pudong, 201203 Shanghai, China*

[×] *Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

[∘] *Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, 236041 Калининград, Россия*

Поступила в редакцию 4 октября 2022 г.
После переработки 21 октября 2022 г.
Принята к публикации 21 октября 2022 г.

Выполнен экспериментальный синтез полигидридов железа в условиях высоких давлений в диапазоне 77–157 ГПа и высоких температур до 2000 К при лазерном нагреве образца в камерах с алмазными наковальнями. Синтез проводился в системе Fe – боразан (боран аммиака NH_3BH_3). Рентгеновские спектры продуктов синтеза указывают на образование нескольких фаз FeH_x, из которых (в двух камерах) надежно регистрируются рефлексы гидрида железа с тетрагональной фазой $I4/mmm$ – FeH_2.
Магнитные и электронные свойства соединений FeH_x исследованы методом синхротронной мессбауэровской спектроскопии (NFS) на ядрах железа Fe-57. NFS эксперименты выполнены при высоких давлениях в температурном диапазоне 4–300 К и во внешних магнитных полях до 5 Тл. По данным NFS обнаружено как минимум семь различных соединений FeH_x с совершенно разными электронными и магнитными свойствами. Значение температуры Нееля T_N, установленное для фазы FeH_2 при давлении 82 ГПа, составляет около 174 К. Одним из удивительных результатов является наблюдение фазы FeH_x, которая остается магнитноупорядоченной при давлении 128 ГПа во всем интервале температур 4–300 К. Такое высокое давление характерно для границы между нижней мантией и внешним ядром Земли. Существование магнитной фазы соединения железа при таком рекордно высоком давлении является уникальным и не наблюдалось до настоящего времени.

DOI: 10.31857/S1234567822230070, EDN: mdzcwc

1. Введение. Железо – один из самых распространенных элементов на нашей планете. Фундаментальные электронные, магнитные и структурные свойства железа и его простых соединений чрезвычайно важны как для понимания строения сильно коррелированных электронных систем, так и для исследований свойств внутренних слоев Земли. Полигидриды железа являются одними из вероятных веществ в составе мантии и ядра Земли. В ряду полигидридов железа также возможны сверхпроводящие фазы, принадлежащие к недавно открытому новому семейству высокотемпературных сверхпроводников – полигидридам металлов [1–3].

С момента открытия сверхпроводимости с критической температурой T_c выше 200 К в SH_3 [1, 2], LaH_{10} [3] и YH_6 [4] началась эра высокотемпературных сверхпроводников на основе полигидридов металлов [5, 6]. С 2015 года по настоящее время синтезированы следующие металл-полигидриды с относительно высокими T_c, приближающимися к комнатной температуре (см. обзоры [5, 6]): PH_x выше 100 К при 207 ГПа, YH_x при 243 К выше 200 ГПа, ThH_x при 161 К ниже 175 ГПа, PrH_x при 9 К ниже 130 ГПа, $LaYH_x$ при 253 К ниже 183 ГПа, CeH_x при 115–120 К ниже 95 ГПа, SnH_x при 70 К ниже 200 ГПа, BaH_x около 20 К ниже 140 ГПа, CaH_x при 215 К при 172 ГПа, ScH_x при 22.4 К при 156 ГПа и LuH_x при 15 К при 128 ГПа.

Следует также отметить, что до настоящего времени нет однозначного ответа на вопрос о химическом составе, строении, электронных и магнитных свойствах вещества верхней и нижней мантии и яд-

[1)] e-mail: gavriliuk@mail.ru

ра Земли. Железо является одним из ключевых элементов в мантии и ядре Земли. Считается, что ядро Земли состоит в основном из железа с небольшой примесью никеля и других, преимущественно легких элементов S, Si, C, а также водорода [7–10]. Железо также в значительной степени присутствует в слоях мантии в виде сложных оксидных соединений. Поэтому изучение структуры, магнитных и электронных свойств соединений железа, в том числе соединений железа с водородом, при высоких давлениях имеет большое значение для реконструкции строения внутренних сфер Земли, а также для понимания ее физических свойств.

Теоретические расчеты и поиск наиболее вероятных стабильных фаз гидридов железа проводились из первых принципов на основе теории функционала плотности с использованием базиса из плоских волн и псевдопотенциалов [11, 12], эволюционного алгоритма USPEX [13, 14], методов роя частиц [15–17] и случайного поиска с использованием метода решетчатой динамики в квазигармоническом приближении [18]. В этих работах были описаны структуры гидридов железа разной стехиометрии и рассчитаны области их термодинамической устойчивости. Кубический FeH может существовать до 400 ГПа [14, 18]. Гидрид Fe_3H_5 (пр.гр. $P6_3/mmc$) стабилен в диапазоне 50–145 ГПа [14, 17], FeH_2 (пр. гр. $I4/mmm$) устойчив при 45–130 ГПа [11, 14, 17], Fe_3H_8 (пр.гр. Pm-$3m$ – до 75 ГПа [14], FeH_3 (пр.гр. Pm-$3m$) – выше 65 ГПа [11, 14] вплоть до 400 ГПа [13]. В диапазоне 100–240 ГПа согласно расчетам возможно существование FeH_4 в кубической (пр.гр. $P2_13$), ромбической (пр.гр. $Imma$) и моноклинной (пр.гр. $P2_1/m$) модификациях [13, 15, 17]. Тетрагональные фазы Fe_3H_{13} и FeH_5 (пр. гр. $I4/mmm$) стабильны в диапазоне 75–150 ГПа [14]. Выше 200 ГПа возможна ромбическая фаза FeH_5 с пр.гр. $Cmca$ [18]. Для FeH_6 в диапазоне 35–115 ГПа предсказаны структуры моноклинной (пр.гр. $C2/m$) и ромбической модификаций (пр.гр. $Cmmm$) [14, 16], а также моноклинной фазы FeH_6 с пр.гр. $C2/c$ выше 200 ГПа [16, 18]. Существование метастабильных гидридов FeH_7 и FeH_8 возможно в области мегабарных давлений 150–300 ГПа [16].

Недавние теоретические исследования предсказывают сверхпроводимость для двух фаз гидридов железа FeH_5 (пр.гр. $I4/mmm$) [12, 14, 19] и FeH_6 (пр.гр. $Cmmm$) с T_c до 50 K при 130–150 ГПа. Однако расчеты, опубликованные в работе [20], опровергают возможную сверхпроводимость в фазе FeH_5 и других гидридах железа.

Экспериментально ранее были получены и исследованы FeH в кубической [21] и гексагональной модификациях [11, 22–24], а также предсказанные фазы FeH_2, FeH_3, FeH_5 [11, 12].

Из наших недавних исследований железа методом синхротронной мессбауэровской спектроскопии на изотопе Fe-57 (*nuclear forward scattering NFS* или ядерно-резонансное рассеяние вперед) следует, что чистое железо диамагнитное или парамагнитное с очень малым магнитным моментом в диапазоне давлений 13–241 ГПа при температурах 4.2–300 K [25, 26]. Поэтому можно предположить, что немагнитные фазы FeH_x при давлении выше $\alpha \rightarrow \varepsilon$ перехода (13 ГПа при комнатной температуре) могут быть сверхпроводящими и иметь достаточно высокие значения T_c.

Теоретические предсказания вместе с нашими предварительными результатами синхротронных мессбауэровских экспериментов NFS (Fe-57) [25, 26] дают надежду на возможность синтезировать сверхпроводящие фазы FeH_x при давлениях порядка и выше 150 ГПа. При высоких давлениях мы также можем исследовать электронные и магнитные свойства фаз FeH_x в мессбауэровских синхротронных NFS экспериментах, кристаллическую структуру в экспериментах по рентгеновской дифракции (XRD), а также транспортные и магнитные свойства в экспериментах по измерению электросопротивления и магнитной восприимчивости.

В данной работе проведен синтез полигидридов железа с помощью лазерного нагрева образцов в камерах с алмазными наковальнями до температур около 2000 K при давлениях от 77 до 157 ГПа. В результате синтеза обнаружено как минимум семь различных соединений FeH_x с разными электронными и магнитными свойствами. Установлено, что одна из фаз полигидридов, идентифицированная как FeH_2, имеет температуру Нееля $T_N = 174$ K при давлении 82 ГПа. Одним из удивительных результатов данной работы является наблюдение фазы FeH_x, которая при давлении 128 ГПа остается магнитноупорядоченной в интервале температур 4–300 K. Такое высокое давление характерно для границы между нижней мантией и внешним ядром Земли.

2. Методика эксперимента. В наших экспериментах для синтеза полигидридов железа использовался исходный порошок металлического железа, обогащенного мессбауэровским изотопом Fe-57 со степенью обогащения $\sim 96\,\%$. Из исходного порошка прессовались пластинки с характерными размерами от $10 \times 5\,(\text{мкм})^2$ до $20 \times 10\,(\text{мкм})^2$ и толщиной порядка 0.5–2 мкм. Такой образец помещался в рабо-

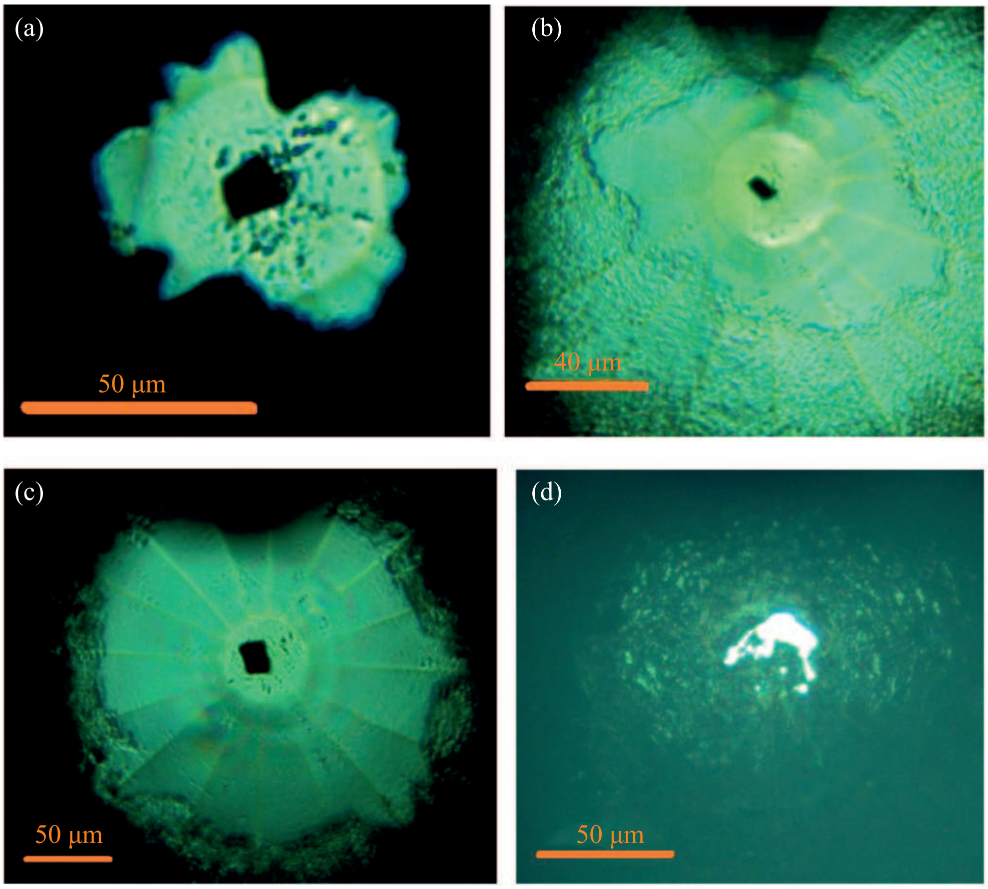

Рис. 1. (Цветной онлайн) Фотографии экспериментальных сборок в четырех камерах, выполненные сразу после синтеза полигидрида FeH_x. Размер рабочей площадки алмазных наковален варьируется от 40 до 55 мкм, толщина образцов FeH_x порядка ~0.5–2 мкм. (a) – Камера-1 с W гаскетой, синтез при давлении $P \sim 90$ ГПа. Получены фазы I, Ia и II. Диапазон NFS измерений при давлениях $P = 108-157$ ГПа. (b) – Камера-2 с гаскетой cBN, синтез при давлении $P \sim 68$ ГПа. При подъеме давления разрушились алмазные наковальни при ~200 ГПа. (c) – Камера-3 с гаскетой cBN, синтез при давлении $P \sim 154$ ГПа. Получены фазы ε-Fe и III. Диапазон NFS измерений при давлениях $P = 110-156$ ГПа. (d) – Камера TD-3 с Re гаскетой, синтез при давлении $P \sim 77$ ГПа. Получены фазы IV(FeH_2), V и VI. Диапазон NFS измерений $P = 82 \pm 2$ ГПа

чий объем камеры высокого давления с алмазными наковальнями, который затем заполнялся сублимированным боразаном (боран аммиака BH_3NH_3). Боразан служил средой, передающей давление, и одновременно являлся источником водорода при лазерном нагреве образца (детали методики синтеза см. в [3]). После этого давление в камере поднималось до ожидаемого давления синтеза и производился лазерный нагрев образца. При высокой температуре боразан разлагается с выделением атомарного водорода поэтапно по схеме: $NH_3BH_3 \rightarrow (NH_2BH_2)n + H_2 \rightarrow \rightarrow (NHBH)n + H_2 \rightarrow c\text{-}BN + H_2$ [27]. При высокой температуре и высоком давлении этот водород вступает в реакцию с металлом, и происходит синтез высших гидридов FeH_x.

Исследования проводились в камерах с алмазными наковальнями, в основу конструкции которых положены идеи из работы [28]. Для проведения рентгеновских и мессбауэровских измерений были выполнены сборки 4-х камер (см. рис. 1). Рабочие поверхности алмазных наковален диаметром 270–300 мкм были скошены под углом 8.5° с образованием калеты (плоской площадки на вершине алмаза) диаметром ~40–55 мкм.

В прокладке (гаскете) из вольфрама или рения с помощью лазера высверливалось отверстие диаметром около 35 или 400 мкм. В случае отверстия 35 мкм оно служило рабочим объемом. В отверстие 400 мкм запрессовывалась гаскета из порошка cBN с небольшой примесью эпоксидной смолы, и уже в cBN гаскете прожигалось отверстие размером порядка 35 мкм, которое служило рабочим объемом. Такая прокладка в дальнейшем служит изолирующим слоем при измерениях электрорезистивных свойств.

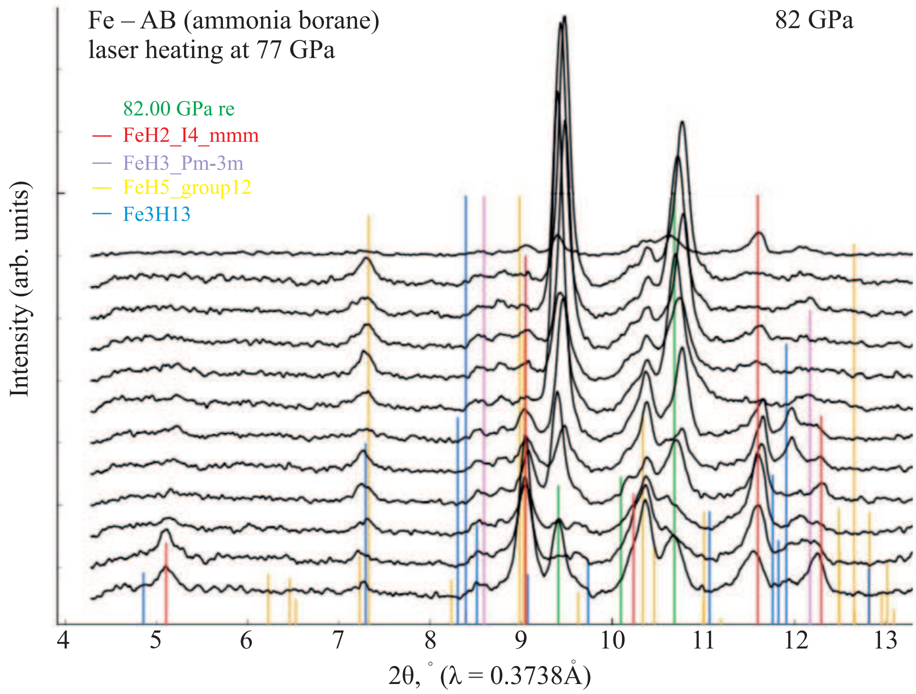

Рис. 2. (Цветной онлайн) Синхротронные рентгеновские дифрактограммы ($\lambda = 0.3738$ Å), снятые при давлении 82 ГПа от образца FeH_x (камера "TD-3"), синтезированного при давлении 77 ГПа методом лазерного нагрева в среде NH_3BH_3. Дифрактограммы сняты при двумерном сканировании образца пучком 3×3 мкм с шагом 3 мкм. Измерения проводились на станции ID27 синхротрона ESRF (Гренобль, Франция)

Величина давления измерялась по алмазной шкале [29] с помощью рамановского спектрометра на базе монохроматора Shamrock SR-500i-A и CCD-детектора DU940N-BV. Для возбуждения рамановских спектров использовался красный лазер с длиной волны 660 нм. Установлено, что градиент давления на образце даже при максимальном давлении в каждой камере был не больше 5 ГПа, что свидетельствует о хорошей степени гидростатичности среды боразана. На рисунке 1 приведены микрофотографии сборок и рабочих объемов для всех 4-х камер, в которых проводились эксперименты. Фотографии сделаны сразу после синтеза гидридов FeH_x.

Синхротронные мессбауэровские NFS спектры от ядер Fe-57 в синтезированных образцах FeH_x снимались на оборудовании станции P01 синхротрона PETRA-III (DESY, Гамбург, Германия), работающем в 40-банчевом режиме. Использовалась гелиевая криомагнитная система, в которой камеры высокого давления охлаждались до температур 3.8–4.3 K. Внешнее магнитное поле, которое прикладывается на образец, можно менять в пределах 0–6 Тл. Характерная скорость накопления NFS спектров составляла порядка 150 квантов/с, что позволяет снимать качественные NFS спектры, каждый в течение 15–20 мин. Система KB-зеркал обеспечивает фокусировку синхротронного пучка на образце в пятно с размерами 4×7 мкм при энергии мессбауэровского резонанса 14.41 кэВ.

Давление в камере менялось снаружи криостата при комнатной температуре. Затем камера помещалась в криостат и охлаждалась до ~ 4 K. После этого на отогреве проводилось несколько измерений NFS спектров при разных температурах и в разных магнитных полях в диапазоне 0–5 Тл. Магнитное поле было направлено вдоль синхротронного пучка, т.е. было перпендикулярно плоскости образца. По окончании температурного цикла давление в камере дополнительно контролировалось при комнатной температуре. Стабильность давления при температурном цикле неоднократно проверялась и составляет величину не хуже 5 ГПа. Полученные NFS спектры обрабатывались с помощью программы MOTIF, разработанной Ю. Швыдько [30, 31].

Непосредственно после выполнения NFS экспериментов были выполнены исследования рентгеновской дифракции полученных образцов на синхротронных станциях P02 (PETRA III, Германия) и ID27 (ESRF, Франция). Для определения пространственного распределения фаз в образце была исполь-

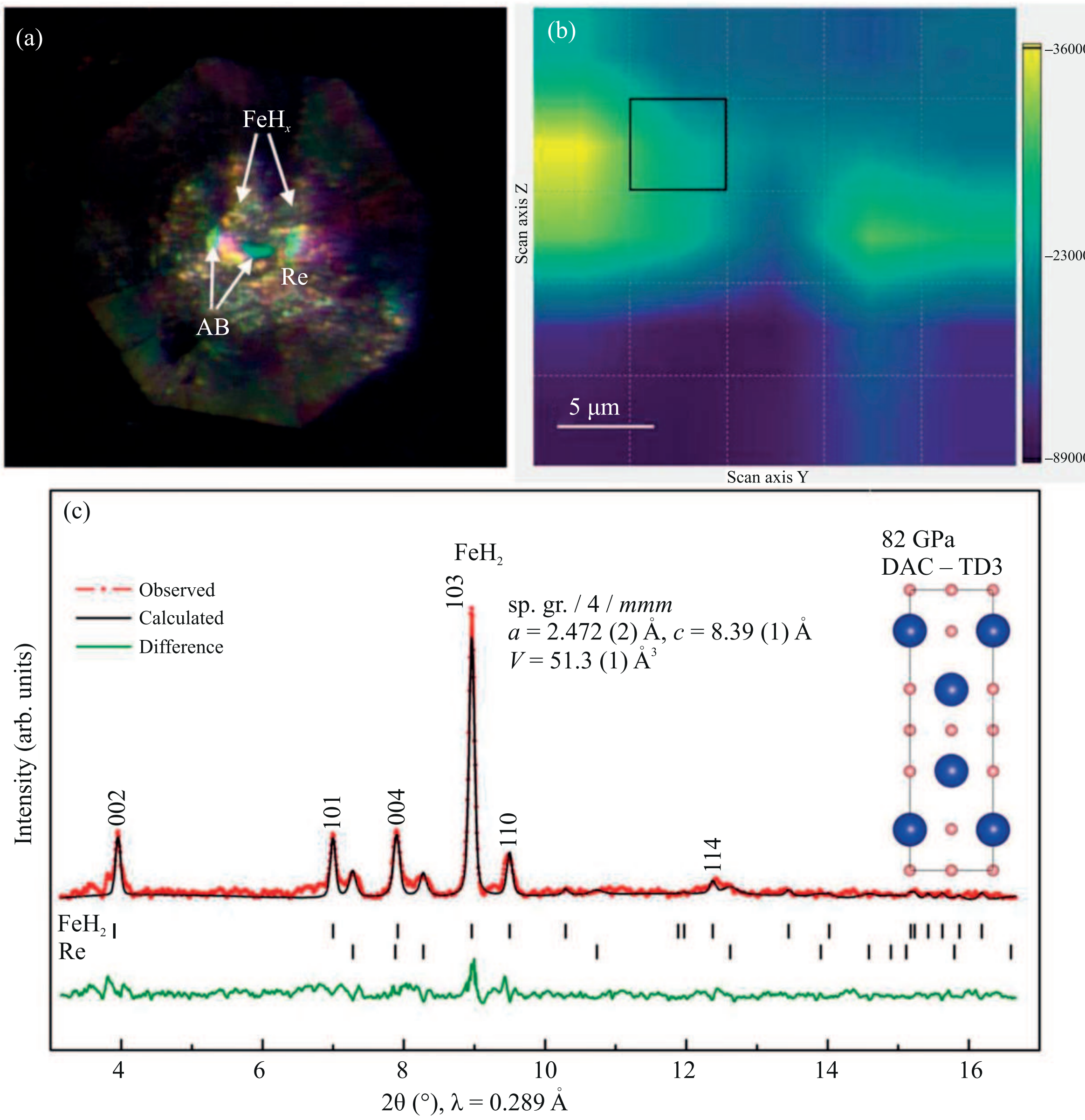

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Фотография образца FeH_x, синтезированного методом лазерного нагрева в системе Fe – NH_3BH_3 при давлении 77 ГПа в камере TD-3. (b) – Желто-зеленым цветом показаны области распределения фазы FeH_2 в образце при давлении 82 ГПа. (c) – Результат полнопрофильного уточнения структурных параметров FeH_2 при 82 ГПа методом Ле-Бейл по рентгенограмме из области, выделенной на рисунке (b). На вставке показана кристаллическая структура FeH_2. Измерения проводились на станции P02 синхротрона PETRA-III (DESY, Гамбург, Германия)

зована методика рентгенодифракционной микроскопии с использованием острофокусного высокоинтенсивного рентгеновского пучка диаметром до 3 мкм с длинами волн $\lambda = 0.289$ Å (P02, PETRA III) и $\lambda = 0.3738$ Å (ID27, ESRF). В результате двумерного сканирования снимался набор рентгеновских дифрактограмм с шагом 2–5 мкм и после рентгенофазового анализа с использованием программ Dioptas [32] и XDI [33] восстанавливалось двумерное распределение (карта) идентифицированных кристаллических фаз микронных размеров.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение.

3.1. Измерение рентгеновской дифракции и рентгенофазовый анализ полигидридов железа FeH_x при высоких давлениях. На рисунке 2 показаны рентгеновские дифрактограммы, снятые на станции ID27, ESRF ($\lambda = 0.3738$ Å), от области вблизи Re

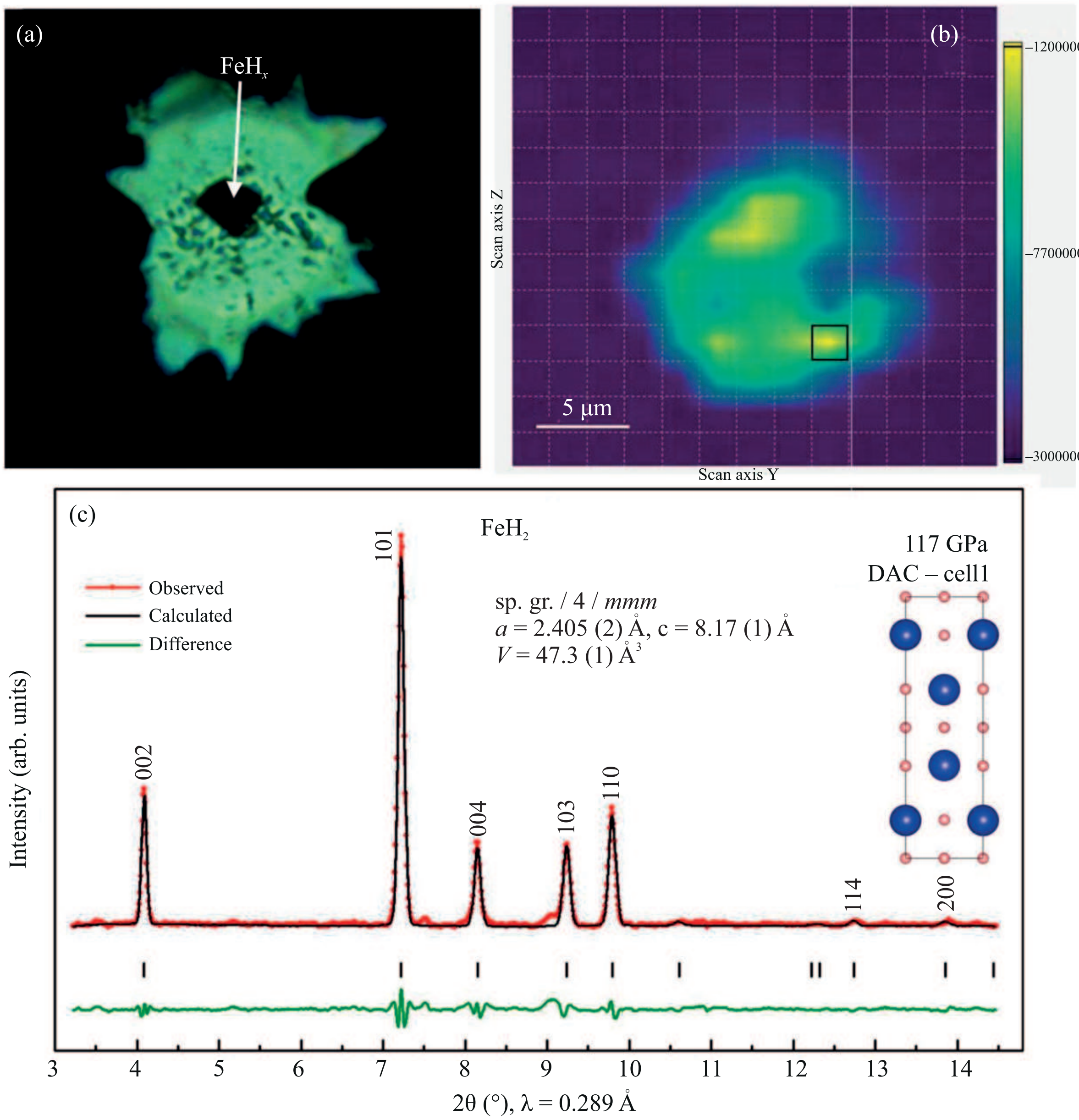

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Фотография образца FeH_x, синтезированного методом лазерного нагрева в системе Fe – NH_3BH_3 при давлении 90 ГПа в камере-1. (b) – Желто-зеленым цветом показана карта распределения фазы FeH_2 в образце при давлении 117 ГПа. (c) – Результат полнопрофильного уточнения структурных параметров FeH_2 методом Ле-Бейл по рентгенограмме из области, выделенной на рисунке (b). На вставке показана кристаллическая структура FeH_2. Измерения проводились на станции P02 синхротрона PETRA-III (DESY, Гамбург, Германия).

гаскеты (в камере TD-3), где могли присутствовать несколько фаз. Поскольку образец, изначально приготовленный для измерений NFS, представлял собой очень тонкий слой толщиной около 0.5 мкм, рефлексы на рентгенограммах имеют малую интенсивность, недостаточную для надежного определения кристаллических фаз. Определенно регистрируются рефлексы гидрида тетрагональной фазы FeH_2 с пр. гр. $I4/mmm$ (фаза IV по данным NFS), а также наблюдаются дополнительные слабые рефлексы, которые могут соответствовать фазам теоретически рассчитанных гидридов FeH_3 (пр. гр. Pm-$3m$), FeH_5 (пр. гр. $C2/m$), Fe_3H_{13} (пр. гр. $I4/mmm$) [11, 14]. Такое многообразие различных структурных фаз FeH_x является свидетельством очень близких энергий этих систем и требует тщательного и подробного

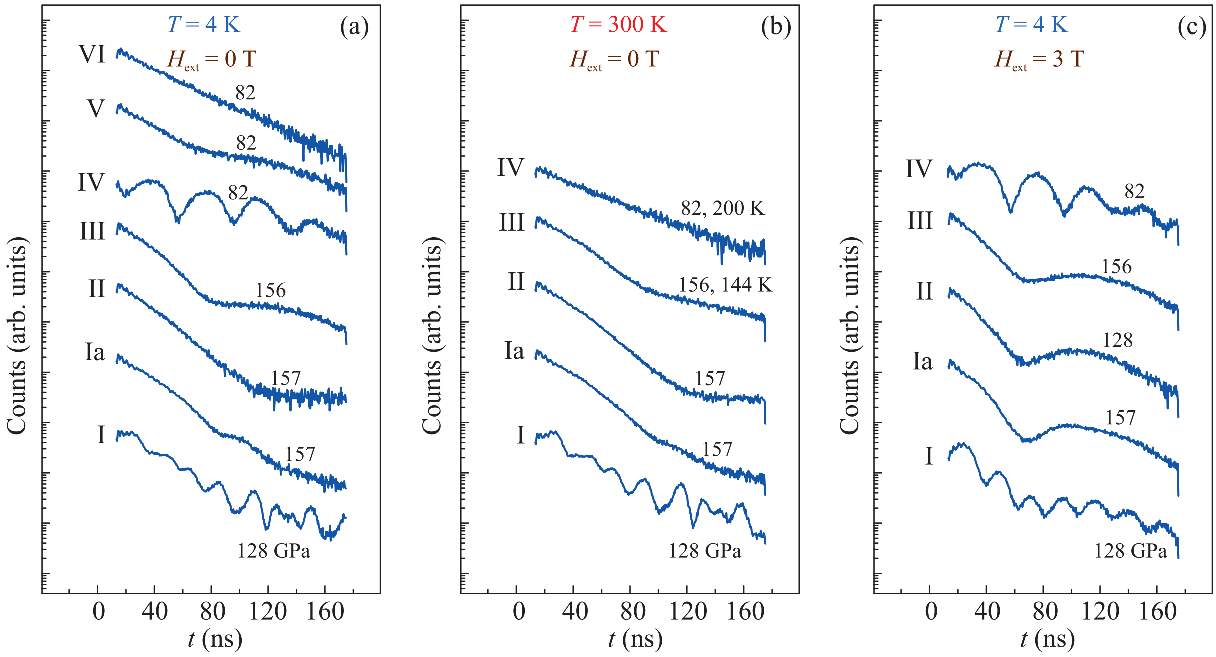

Рис. 5. (Цветной онлайн) Примеры различных фаз FeH_x, синтезированных и исследованных при различных давлениях, температурах и магнитных полях: (a) – при $T = 4$ K; (b) – при комнатной температуре и частично при температурах существенно выше 4 K; (c) – при $T = 4$ K во внешнем магнитном поле $H_{\text{ext}} = 3$ Тл

изучения и документирования условий синтеза, а также отработки условий синтеза с точки зрения повторяемости результата.

На рисунках 3а и 4а показаны фотографии сборок экспериментов в двух камерах с алмазными наковальнями. На панелях 3b и 4b показаны карты распределения преобладающей тетрагональной фазы FeH_2. На рисунках 3с и 4с показан результат полнопрофильного уточнения структурных параметров фазы FeH_2 методом Ле-Бейл по данным синхротронной рентгеновской дифракции (станция P02, PETRA III) при давлениях 82 и 117 ГПа с рисунком структуры FeH_2 во вставке на рисунках 3с и 4с. Параметры элементарной ячейки тетрагональной фазы $I4/mmm$-FeH_2 при 117 ГПа найдены равными: $a = 2.405(2)$ Å, $c = 8.17(1)$ Å и $V = 47.3(1)$ Å^3.

3.2. Синтез и мессбауэровские NFS исследования полигидридов FeH_x при высоких давлениях 77–157 ГПа. Работы по синтезу полигидридов железа (FeH_x) в условиях высоких давлений и высоких температур были выполнены с использованием установки лазерного нагрева на станции P02 синхротрона PETRA-III (DESY, Германия). При этом магнитные и электронные состояния FeH_x были исследованы методом синхротронной (СИ) мессбауэровской NFS (Fe-57) спектроскопии при высоких давлениях на станции P01 синхротрона PETRA-III.

Временные спектры ядерного резонансного рассеяния вперед (NFS) от ядер Fe-57 представляют интенсивность рассеянного синхротронного излучения в зависимости от времени после импульса СИ. Затухающий спад ядерного возбуждения модулируется во времени квантовыми и динамическими биениями. Квантовые биения возникают из-за расщепления ядерных уровней сверхтонким взаимодействием в результате интерференции компонентов рассеянного излучения подуровней с разными частотами. Период квантовых биений обратно пропорционален величине энергии сверхтонкого расщепления, а в нашем случае – величине магнитного сверхтонкого поля B_{hf} на ядрах железа (подробности см. в [34]).

По результатам измерения NFS спектров нами обнаружено несколько различных фаз полигидридов железа (FeH_x), из которых 7 фаз установлены достоверно. При этом в камере-1 после синтеза при давлении $P \sim 90$ ГПа в дальнейшем получены и исследованы фазы I, Ia и II. В камере-3 при давлении синтеза $P \sim 154$ ГПа получены фазы ε-Fe и III. В камере TD-3 при давлении синтеза $P \sim 77$ ГПа получены фазы IV(FeH_2), V и VI. На рисунке 5 приведена выборка из семи NFS спектров, характерных для семи различных фаз FeH_x, обнаруженных при самой низкой температуре в нашем эксперименте ~ 4 K, а также из спектров, снятых во внешнем магнитном поле.

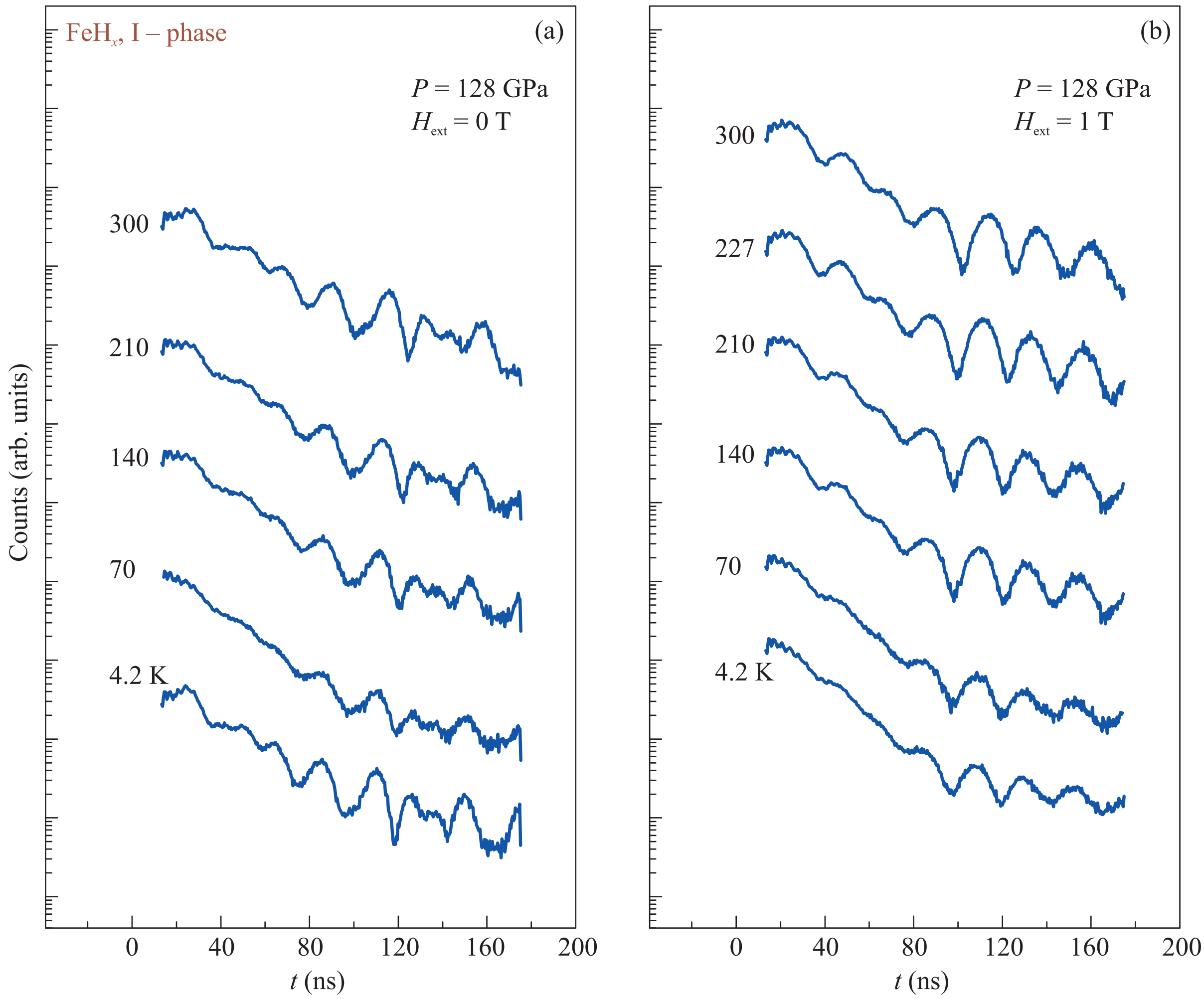

Рис. 6. (Цветной онлайн) Эволюция NFS спектров фазы I с ростом температуры для двух значений внешнего магнитного поля: (a) – $H_{\rm ext} = 0$ Тл и (b) – $H_{\rm ext} = 1$ Тл при давлении 128 ГПа

Из анализа зависимости NFS спектров от температуры и внешнего магнитного поля $H_{\rm ext}$ можно заключить, что наблюдаются, по крайней мере, три антиферромагнитные фазы (AF) (I, Ia и IV, рис. 5a–c), две ферромагнитные фазы (III и V) со слабым магнитным моментом (что проявляется в низком значении магнитного поля на ядре железа $B_{\rm hf}$) и две немагнитные фазы (II и VI).

Одним из удивительных результатов нашего эксперимента является наблюдение магнитной фазы FeH_x (I) при давлении около 128 ГПа, причем эта фаза остается магнитной и при повышении температуры до комнатной (см. рис. 5). Обнаружение магнитноупорядоченного соединения железа при столь высоком давлении, соответствующем границе между нижней мантии и внешним ядром Земли является удивительным и необычным. Это рекордно высокое давление существования магнитного соединения железа, наблюдавшееся до настоящего времени.

Как видно из рис. 5a и b, в диапазоне давлений 128–140 ГПа фаза I претерпевает магнитный переход с резким падением магнитного момента I $\to$ Ia. Причем этот эффект наблюдается как при низкой (4 K), так и при комнатной температуре. В NFS спектрах это отражается в падении величины магнитного сверхтонкого поля $B_{\rm hf}$ на ядре железа почти в 4 раза! Однако фаза Ia все еще остается слабо-магнитной во всем диапазоне температур (4–300 K) при давлениях вплоть до ~ 156 ГПа. При сбросе давления от 156 до 110 ГПа в фазе Ia не наблюдается обратного магнитного перехода Ia $\to$ I.

Таким образом, магнитный переход I $\to$ Ia с коллапсом магнитного момента, вероятно, является структурным фазовым переходом первого рода

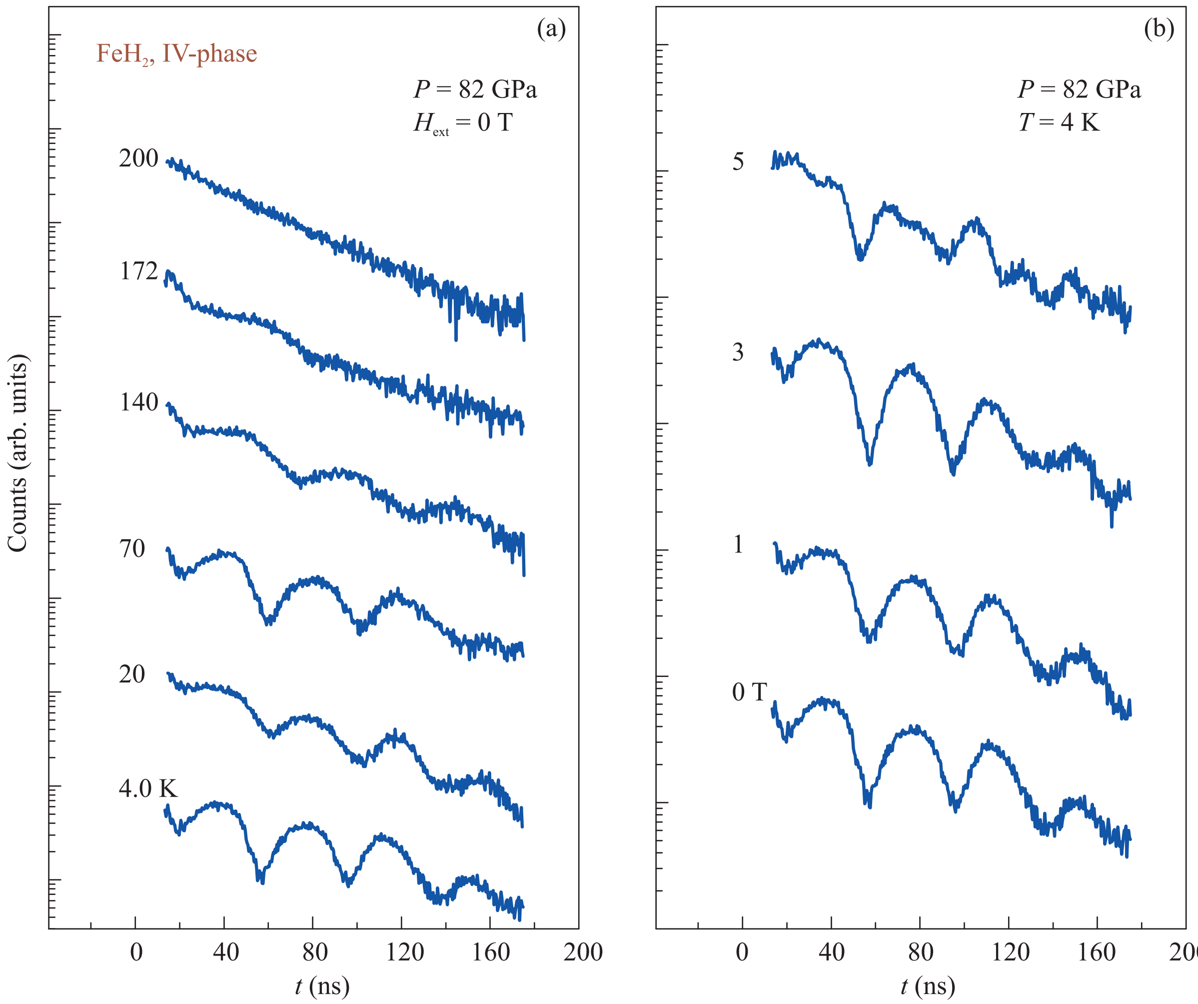

Рис. 7. (Цветной онлайн) (a) – Эволюция NFS спектров фазы IV с ростом температуры при давлении $P = 82$ ГПа. Уставлен переход в немагнитную фазу в диапазоне ~ 172–200 K. (b) – Эволюция NFS спектров в фазе IV в приложенном внешнем магнитном поле ($H_{\rm ext}$) при $T = 4$ K и давлении $P = 82$ ГПа

с большим скачком объема кристаллической решетки и большим гистерезисом при обратном переходе Ia $\rightarrow$ I.

При давлении 128 ГПа было исследовано влияние температуры и внешнего магнитного поля $H_{\rm ext}$ на магнитные свойства фазы I. Эволюции NFS спектров фазы I с ростом температуры для двух значений внешнего магнитного поля $H_{\rm ext} = 0$ и 1 Тл при давлении 128 ГПа приведены на рис. 6a и b соответственно. В отличие от фазы IV (FeH_2) фаза I остается магнитной во всем температурном диапазоне (4–300 K) при давлениях как минимум до 128 ГПа со средней величиной сверхтонкого магнитного поля на ядре Fe-57 порядка $B_{\rm hf} \sim 20$ Тл.

Из поведения NFS спектров (рис. 6) видно, что в фазе I сверхтонкое магнитное поле $B_{\rm hf}$ слабо падает с ростом температуры от 4 до 300 K, а также понижается при приложении внешнего магнитного поля $H_{\rm ext}$. Это указывает на антиферромагнитный (AF) характер магнитного упорядочения. Тем не менее, магнитный момент (на железе) остается большим вплоть до комнатной температуры. Дальнейшее изучение фазы I очень важно для понимания процессов, происходящих на границе между нижней мантией и ядром Земли.

На рисунке 7a показана эволюция NFS спектров с температурой в фазе IV. Из анализа распределения фаз по площади образцов в рентгеновских и NFS экспериментах, мы можем предположить, что эта фаза, скорее всего, относится к полигидриду FeH_2. При давлении 82 ГПа магнитное сверхтонкое поле $B_{\rm hf}$ падает с ростом температуры, и в диапазоне 170–200 K фаза IV переходит в немагнитное состояние. Оценка температуры Нееля при давлении 82 ГПа дает значение $T_N \sim 174$ K.

На рисунке 7b приведена также эволюция NFS спектров в фазе IV от приложенного внешнего магнитного поля $H_{\rm ext}$ до 5 Тл при температуре 4 К. Установлено, что во внешнем поле сверхтонкое магнитное поле $B_{\rm hf}$ растет, причем при достижении $H_{\rm ext} = 5$ Тл значение $B_{\rm hf}$ почти скачком увеличивается примерно в 2 раза. Возможно, это является результатом подавления термических спиновых флуктуаций за счет стабилизации магнитного момента внешним полем.

С помощью NFS спектров мы также исследовали влияние внешнего магнитного поля $H_{\rm ext}$ на сверхтонкое магнитное поле $B_{\rm hf}$ на ядрах Fe-57 в чистом железе до процедуры лазерного нагрева. На рисунке 8 показана эволюция спектров NFS (Fe-57) в чистом железе при $P = 110$ ГПа и $T = 4$ К с ростом внешнего магнитного поля $H_{\rm ext}$ до 5 Тл. Поле $H_{\rm ext}$ направлено вдоль синхротронного пучка, т.е. перпендикулярно плоскости образца. На вставке приведен отклик сверхтонкого магнитного поля $B_{\rm hf}$ на ядре Fe-57 от величины внешнего магнитного поля. Установлено, что при температуре 4 К магнитное поле на ядрах железа точно совпадает с величиной приложенного внешнего поля. Это показывает, что железо при давлении 110 ГПа является немагнитным даже при температуре 4 К (см. вставку на рис. 8).

Эти результаты вместе с NFS экспериментами по чистому железу при разных давлениях и температурах [25] дают возможность использовать чистое (немагнитное) железо в качестве датчика (сенсора) внешнего магнитного поля в экспериментах по вытеснению магнитного поля из сверхпроводника при высоких давлениях, подобно тому, как использовался мессбауэровский сенсор Sn-119 в экспериментах со сверхпроводником SH_3 в работе [2].

Следует отметить, что *немагнитные фазы* FeH_x очень важны с точки зрения поиска возможной высокотемпературной сверхпроводимости в полигидридах железа. В NFS спектрах фазы FeH_x очень легко можно отличить от чистого железа, так как у них существенно отличается величина изомерного сдвига. На рисунке 9 для примера показаны NFS спектры, полученные при давлении 157 ГПа от немагнитной фазы II, синтезированной в камере-1 при давлении $P \sim 90$ ГПа, в сравнении со спектрами от фазы ε-Fe. Видно, что измерения с внешним репером из нержавеющей стали (SS) дают возможность получить совершенно разные NFS спектры (см. рис. 9) и изучать независимо разные фазы. Кроме того, как уже обсуждалось выше, мы исследовали структуры этих новых фаз методом рентгеновской дифракции синхротронного излучения на станции P02 синхротрона PETRA-III (см. рис. 3) и на станции ID-27 синхротрона ESRF (см. рис. 2).

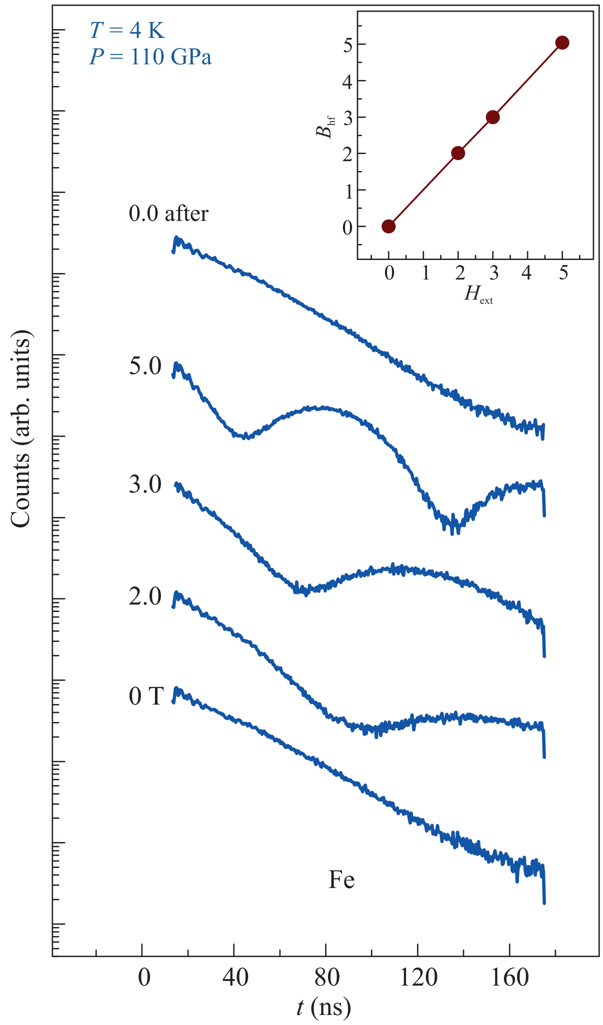

Рис. 8. (Цветной онлайн) Пример зависимости NFS спектров от внешнего магнитного поля в чистом железе в немагнитной ε-Fe фазе. На вставке: рассчитанная по программе MOTIF зависимость сверхтонкого поля $B_{\rm hf}$ на ядре Fe-57 от величины внешнего магнитного поля $H_{\rm ext}$. Значения полей $H_{\rm ext}$ и $B_{\rm hf}$ практически совпадают, что свидетельствует, скорее всего, о диамагнитном состоянии ε-Fe фазы

4. Обсуждение результатов. Наши эксперименты показали, что тип фазы полигидрида FeH_x очень чувствителен к условиям синтеза. Синтез проводился путем нагрева части образца мощным лазерным пучком (длина волны порядка 1 мкм) отдельными импульсами длительностью 0.3 с. Постепенно поднималась мощность от импульса к импульсу, пока не возникало видимое свечение образца. Оценочная температура нагрева образца лежит в диапазоне ~ 700–2000 К. Поскольку пятно от лазера име-

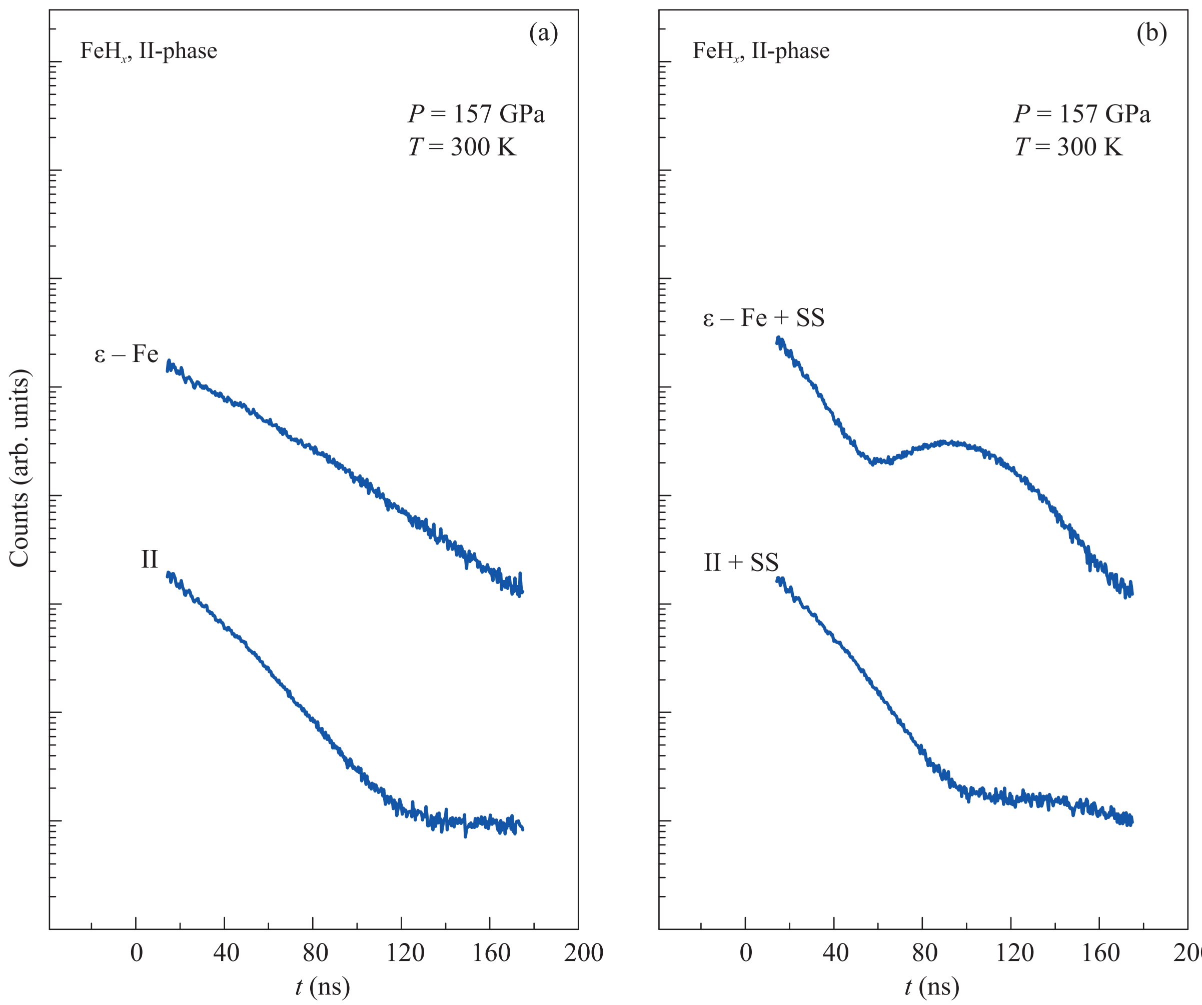

Рис. 9. (Цветной онлайн) Пример различия в изомерных сдвигах для чистого железа и гидрида FeH$_x$: (a) – NFS спектр фазы II в сравнении с чистым железом; (b) – NFS спектр фазы II с внешним репером SS (SS – нержавеющая сталь) в сравнении с Fe + SS спектром. Условия: $T = 300$ K, $P = 157$ ГПа. Очевидно существенное различие в характере NFS спектров и величине IS

ет неоднородную интенсивность по радиальной координате и его размер меньше размера образца, то в процессе нагрева возникает большой градиент температуры по образцу, который, очевидно, приводит к синтезу разных фаз FeH$_x$. Какая фаза в результате будет синтезирована, зависит, по-видимому, от локальной толщины образца, мощности и длительности воздействия лазерного излучения, а также локальной температуры в месте синтеза. В результате в месте синтеза конкретной фазы создается определенная температура и определенная концентрация водорода, обусловленная разложением борана аммиака. Свою роль также играет и величина высокого давления.

Таким образом, оказалось, что неоднородный нагрев образца оказался полезным для синтеза разных фаз FeH$_x$ при одном и том же давлении. Как правило, если образец имеет размер примерно вдвое больше размера лазерного пятна, то синтезируются две фазы – фаза при высокой температуре и фаза при низкой. Такая ситуация, например, наблюдалась в камере-1, где при давлении 90 ГПа были синтезированы принципиально разные фазы I, Ia и II с совершенно разными магнитными свойствами.

Из проделанных экспериментов можно заключить, что для получения однородного образца определенной фазы необходимо нагревать образец полностью с малым температурным градиентом, а также контролировать максимальную температуру нагрева, при этом должны получаться разные фазы FeH$_x$.

Часть синтезированных фаз полигидридов железа FeH$_x$ были изучены методом синхротронной рентгеновской дифракции. Определены структурные параметры тетрагональной антиферромагнитной фазы

FeH_2, а также были зарегистрированы рефлексы, которые могут быть приписаны фазам полигидридов FeH_3, FeH_5, Fe_3H_{13}. В двух камерах построены карты распределения в образце преобладающей фазы FeH_2.

Из NFS исследований следует, что существуют несколько разных соединений FeH_x с совершенно разными электронными и магнитными свойствами. Одна из фаз FeH_x является магнитной даже при высоком давлении как минимум до 128 ГПа, т.е. практически до границы между нижней мантией и внешним ядром Земли. Еще несколько фаз – антиферромагнитные (в частности FeH_2), и несколько – немагнитные. Такое разнообразие фаз FeH_x является результатом очень близких энергий этих систем и требует тщательного и подробного изучения и документирования условий синтеза.

На рисунке 10 приведена зависимость сверхтонкого магнитного поля на ядрах Fe-57 от температуры $B_{\rm hf} = f(T)$ для фазы IV при давлении 82 ГПа (камера TD2). Величины полей $B_{\rm hf}$ рассчитывались из NFS спектров (см. рис. 7а) по программе MOTIF [30, 31]. По данным рентгенофазового анализа (см. рис. 4) при $P = 82$ ГПа эта фаза имеет состав FeH_2 и тетрагональную структуру с пр. гр. $I4/mmm$.

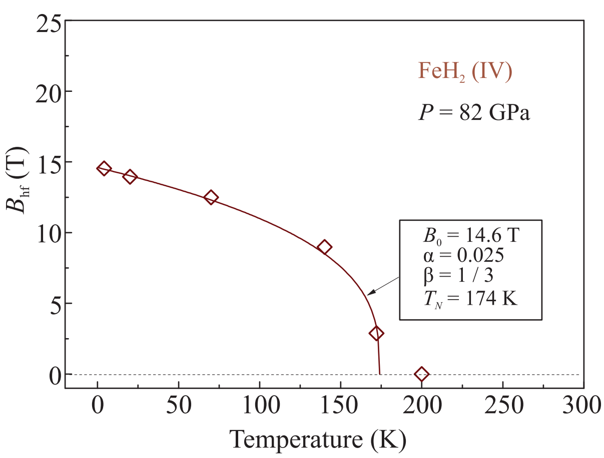

Рис. 10. (Цветной онлайн) Температурная зависимость магнитного поля $B_{\rm hf}$ на ядрах Fe-57 для фазы полигидрида FeH_2 (IV) тетрагональной структуры с пр. гр. $I4/mmm$ (камера TD2) при давлении 82 ГПа. Символы – экспериментальные точки, сплошная линия – подгонка к аналитической функции вида $B_{\rm hf}(T) = B_0 \exp(-\alpha T/T_N)(1 - T/T_N)^{\beta}$. Наилучшая подгонка получилась при значениях параметров: $T_N = 174$ К, $B_0 = 14.6$ Тл, $\alpha = 0.025$, $\beta = 1/3$

На рисунке 10 экспериментальные точки аппроксимированы эмпирической формулой (критических коэффициентов), которую мы с успехом применяли ранее для описания температурной зависимости магнитного сверхтонкого поля с учетом влияния различных давлений [35, 36] (сплошная линия):

$$B_{\rm hf}(T) = B_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot T/T_N) \cdot (1 - T/T_N)^{\beta}. \quad (1)$$

По результатам аппроксимации получены следующие значения параметров: $T_N = 174$ К, $B_0 = 14.6$ Тл, $\alpha = 0.025$, $\beta = 1/3$.

Согласно рентгеновским данным фаза II также оказалась тетрагональной фазой FeH_2 с пр. гр. $I4/mmm$ (см. рис. 4), но при давлениях 128 и 157 ГПа она становится немагнитной во всем диапазоне исследованных температур 4–300 К (см. рис. 5).

Фаза I при давлении 128 ГПа остается магнитной при повышении температуры до комнатной и, возможно, выше комнатной (см. рис. 5). Как указывалось выше, это представляет огромный геофизический интерес, поскольку это давление близко к границе между нижней мантией и внешним ядром Земли.

Из полученных данных (рис. 6а) можно построить температурную зависимость сверхтонкого магнитного поля $B_{\rm hf} = f(T)$ на ядрах Fe-57 для фазы I при давлении 128 ГПа (рис. 11). По результатам аппроксимации экспериментальных точек эмпирической формулой (1) (сплошная линия на рис. 11) получены следующие значения параметров: $T_N = 2100$ К, $B_0 = 21.4$ Тл, $\alpha = 0.015$, $\beta = 1/3$. Таким образом, можно ожидать, что фаза I полигидрида FeH_x будет магнитной вплоть до температур порядка ~ 2000 К при давлении около 128 ГПа. К сожалению, кристаллическую структуру фазы IV достоверно определить не удалось.

Следует отметить, что немагнитные фазы полигидридов (FeH_x) очень важны с точки зрения исследования возможной высокотемпературной сверхпроводимости. Эти результаты очень важны как с фундаментальной точки зрения физики полигидридов металлов, их магнетизма и сверхпроводимости, так и с точки зрения физики Земли и земного магнетизма.

Мы планируем дальнейшие эксперименты в этом направлении и теоретический анализ результатов.

Авторы благодарят Олафа Леопольда, Илью Сергеева, Ганса-Кристиана Вилля за подготовку NFS эксперимента и помощь при измерении NFS спектров на линии P01 синхротрона PETRA-III (DESY, Германия). Авторы благодарят Константина Глазырина и Анну Пахомову за помощь с синтезом полигидридов на установке лазерного нагрева и с измерением рентгеновских дифрактограмм на станции P02 синхротрона PETRA-III (DESY, Германия). Авторы благодарят Питера Лиерманна за

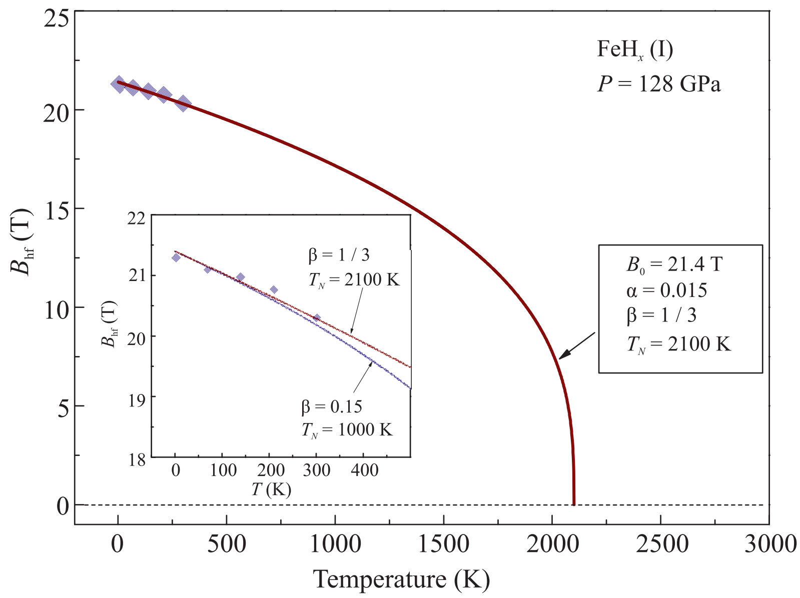

Рис. 11. (Цветной онлайн) Температурная зависимость магнитного поля $B_{\rm hf}$ на ядрах Fe-57 для фазы FeH$_x$ (I) при давлении 128 ГПа. Символы – экспериментальные точки, сплошная линия – подгонка к аналитической функции вида $B_{\rm hf}(T) = B_0 \exp(-\alpha T/T_N)(1 - T/T_N)^{\beta}$. На вставке символами показаны экспериментальные точки. Сплошная темно-красная линия – это подгонка с параметрами $T_N = 2100$ K, $B_0 = 21.4$ Тл, $\alpha = 0.015\,\mathrm{T}^{-1}$, $\beta = 1/3$. Сплошная синяя линия – это подгонка с параметрами $T_N = 1000$ K, $B_0 = 21.4$ Тл, $\alpha = 0.015\,\mathrm{T}^{-1}$, $\beta = 0.15$. Очевидно, что подгонка к $T_N = 2100$ K существенно лучше, чем для $T_N = 1000$ K

помощь с измерением давления на рамановской установке станции P02 синхротрона PETRA-III (DESY, Германия).

Работа была выполнена главным образом при поддержке гранта Российского научного фонда # 21-12-00344. Юстировочная система рамановской установки, используемой при подготовке экспериментальных сборок, была создана при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту # 075-15-2021-1362. При подготовке зарядки образцов для эксперимента использовалось оборудование ЦКП "Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины" Института ядерных исследований РАН. Предварительные рентгеноструктурные исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035).

Мы признательны ESRF за предоставление доступа к оборудованию для синхротронных исследований и хотели бы поблагодарить М. Мезуара и В. Свитлыка за помощь в использовании станции ID27.

---

1. A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
2. I. Troyan, A. Gavriliuk, R. Rüffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. P. Drozdov, and M. I. Eremets, Science **351**, 1303 (2016).
3. M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).
4. I. A. Troyan, D. V. Semenok, A. G. Kvashnin, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, A. G. Ivanova, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, A. G. Gavriliuk, I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. Bergara, I. Errea, R. Bianco, M. Calandra, F. Mauri, L. Monacelli, R. Akashi, and A. R. Oganov, Adv. Mater. **2006832**, 1 (2021).
5. D. Wang, Y. Ding, and H.-K. Mao, Materials **14**, 7563 (2021).
6. I. A. Troyan, D. V. Semenok, A. G. Ivanova, A. G. Kvashnin, D. Zhou, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, I. S. Lyubutin, and A. R. Oganov, Phys.-Uspekhi **65**, 748 (2022).
7. D. Y. Pushcharovsky, Geochemistry International **57**, 941 (2019).
8. K. D. Litasov and A. F. Shatskiy, Russian Geology and Geophysics **57**, 22 (2016).
9. Z. G. Bazhanova, V. V. Roizen, and A. R. Oganov, Phys.-Uspekhi **60**, 1025 (2017).

10. K.D. Litasov, Z.I. Popov, P.N. Gavryushkin, S.G. Ovchinnikov, and A.S. Fedorov, Russian Geology and Geophysics **56**, 164 (2015).
11. C. M. Pépin, A. Dewaele, G. Geneste, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Phys. Rev. Lett. **113**, 265504 (2014).
12. C. M. Pépin, Science **357**, 382 (2017).
13. Z. G. Bazhanova, A. R. Oganov, and O. Gianola, Phys.-Uspekhi **55**, 489 (2012).
14. A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, D. V. Semenok, and A. R. Oganov, J. Phys. Chem. C **122**, 4731 (2018).
15. F. Li, D. Wang, H. Du, D. Zhou, Y. Ma, and Y. Liu, RSC Adv. **7**, 12570 (2017).
16. N. Zarifi, T. Bi, H. Liu, and E. Zurek, J. Phys. Chem. C **122**, 24262 (2018).
17. S. Zhang, J. Lin, Y. Wang, G. Yang, A. Bergara, and Y. Ma, J. Phys. Chem. C **122**, 12022 (2018).
18. D. N. Sagatova, P. N. Gavryushkin, N. E. Sagatov, I. V. Medrish, and K. D. Litasov, JETP Lett. **111**, 145 (2020).
19. A. Majumdar, J. S. Tse, M. Wu, and Y. Yao, Phys. Rev. B **96**, 201107(R) (2017).
20. C. Heil, G. B. Bachelet, and L. Boeri, Phys. Rev. B **97**, 214510 (2018).
21. E. C. Thompson, A. H. Davis, W. Bi, J. Zhao, E. E. Alp, D. Zhang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, and A. J. Campbell, Geochemistry Geophysics Geosystems **19**, 305 (2018).
22. J. V. Badding, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Science **253**, 421 (1991).
23. N. Hirao, T. Kondo, E. Ohtani, K. Takemura, and T. Kikegawa, Geophysical Research Letters **31**, L06616 (2004).
24. J. Ying, J. Zhao, W. Bi, E. E. Alp, Y. Xiao, P. Chow, G. Shen, and V. V. Struzhkin, Phys. Rev. B **101**, 020405(R) (2020).
25. A. Gavriliuk, I. Trojan, S. Aksenov, O. Leupold, I. Sergeev, H. Wille, A. Mironovich, I. Lyubutin, and V. Struzhkin, EPSC-DPS Joint Meeting 2019 **13**, EPSC-DPS2019-886 (2019).
26. I. S. Lyubutin, I. A. Troyan, and A. G. Gavrilyuk, *XVI International Conference Mossbauer Spectroscopy and its Applications* (2022), p. 68.
27. Yu. V. Kondrat'ev, A. V. Butlak, I. V. Kazakov, and A. Y. Timoshkin, Thermochimica Acta **622**, 64 (2015).
28. A. G. Gavriliuk, A. A. Mironovich, and V. V. Struzhkin, Rev. Sci. Instrum. **80**, 043906 (2009).
29. Y. Akahama and H. Kawamura, J. Appl. Phys. **100**, 043516 (2006).
30. Y. V. Shvyd'ko, Phys. Rev. B **59**, 9132 (1999).
31. Y. V. Shvyd'ko, Hyperfine Interactions **125**, 173 (2000).
32. C. Prescher and V. B. Prakapenka, High Pressure Research **35**, 223 (2015).
33. R. Hrubiak, J. S. Smith, and G. Shen, Rev. Sci. Instrum. **90**, 025109 (2019).
34. G. V. Smirnov, Hyperfine Interactions **123**, 31 (1999).
35. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, and V. A. Sarkissian, JETP **100**, 688 (2005).
36. A. G. Gavriliuk, I. S. Lyubutin, S. S. Starchikov, A. A. Mironovich, S. G. Ovchinnikov, I. A. Trojan, Y. Xiao, P. Chow, S. V. Sinogeikin, and V. V. Struzhkin, Appl. Phys. Lett. **103**, 162402 (2013).