Шилін Сергій Ігорович. Назва дисертаційної роботи: "Вивчення надпровідності класичного і некласичного типів у халькогенідах під високим тиском"

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

На правах рукопису

Шилін Сергій Ігорович

УДК 544.228 + 544.016.3 + 544.163.3

ВИВЧЕННЯ НАДПРОВІДНОСТІ КЛАСИЧНОГО І НЕКЛАСИЧНОГО

ТИПІВ У ХАЛЬКОГЕНІДАХ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ

02.00.04 – фізична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Фрицький Ігор Олегович

доктор хімічних наук, професор

Київ – 2016

2

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ................................................................5

ВСТУП......................................................................................................................6

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД...............................................................12

1.1 Явище надпровідності..................................................................................12

1.1.1 Класифікація надпровідників...............................................................14

1.1.2 Теорії надпровідності...........................................................................17

1.1.3 Основні типи надпровідних матеріалів...............................................19

1.1.4 Методи дослідження надпровідників..................................................24

1.1.5 Надпровідність під високим тиском....................................................30

1.2 Надпровідність в халькогенідах феруму....................................................33

1.2.1 Роль нестехіометрії в FeSe та поняття нематичності........................34

1.2.2 Надпровідність FeSe під тиском та роль магнітних флуктуацій.......37

1.2.3 Фази FeSe1-xTex та хімічний тиск..........................................................40

1.2.4 Внесення магнітних домішок в FeSe....................................................41

1.2.5 Фазова сегрегація в надпровідниках зі структурним типом

ThCr2Si2...........................................................................................................42

1.2.6 ВТНП на основі інтеркальованого FeSe..............................................45

1.2.7 ВТНП в тонких плівках FeSe................................................................46

1.3 Надпровідність в гідридних матеріалах під високим тиском...................47

1.3.1 Надпровідні силан SiH4 та фосфін PH3...............................................47

1.3.2 Потенційні надпровідники на основі гідридів....................................49

1.4 Короткі висновки та постановка задачі дослідження...............................50

РОЗДІЛ 2 ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ...................................53

2.1 Синтез надпровідних халькогенідів феруму(ІІ).........................................53

2.1.1 Вирощування монокристалів халькогенідів феруму(ІІ)....................53

2.1.2 Одержання полікристалічних зразків халькогенідів феруму(ІІ).... ..56

2.2 Рутинні методи дослідження надпровідників............................................58

2.2.1 Порошкова рентгенівська дифракція..................................................58

3

2.2.2 Рентгеноспектральний мікроаналіз......................................................58

2.2.3 Дослідження магнітної сприйнятливості.............................................59

2.2.4 Аналітичні методи.................................................................................60

2.3 Методи дослідження під високим тиском..................................................60

2.3.1 Синхротронні структурні дослідження................................................61

2.3.2 Магнітні дослідження під тиском........................................................62

2.3.3 Дослідження електричного опору під тиском.....................................63

2.4 57Fe-Мессбауерівська спектроскопія...........................................................63

2.4.1 Дослідження за нормального тиску.....................................................64

2.4.2 Дослідження під високим тиском.........................................................67

2.4.3 Синхротронні Мессбауерівські дослідження......................................68

2.5 Методологія одержання та дослідження H2S під високим тиском..........69

2.5.1 Дослідження електропровідності.........................................................70

2.5.2 Дослідження магнітних властивостей.................................................72

РОЗДІЛ 3 НЕКЛАСИЧНА НАДПРОВІДНІСТЬ В ХАЛЬКОГЕНІДАХ

ФЕРУМУ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ..............................................................74

3.1 Ефект інтеркаляції на надпровідність FeSe................................................74

3.1.1 Особливості поведінки надтонких параметрів FeSe та його

інтеркалятів.....................................................................................................75

3.1.2 Спостереження магнітних флуктуацій в

Li0,6(NH2)0,2(NH3)0,8Fe2Se2..............................................................................79

3.1.3 Надпровідність та магнітні флуктуації в

Li0,6(NH2)0,2(NH3)0,8Fe2Se2 під високим тиском............................................82

3.2 Механізм надпровідності в Cu0,04Fe0,97Se під високим тиском.................85

3.2.1 Термічна поведінка надтонких параметрів.........................................85

3.2.2 Магнетизм та фазова трансформація під високим тиском................88

3.3 Надпровідність в FeSe0,5Te0,5 під високим тиском.....................................92

3.3.1 Загальна характеризація монокристалічного надпровідника

FeSe0,5Te0,5 за атмосферного тиску...............................................................93

3.3.2 Магнітні властивості під тиском..........................................................94

4

3.3.3 Структурний фазовий перехід під тиском..........................................95

3.4 Дослідження фазової сегрегації в монокристалах RbnFemSe2-xSx

.............99

3.4.1 Ефект допування та нестехіометрії......................................................99

3.4.2 Ефект заміщення халькогену..............................................................104

3.5 Металізація та надпровідність TlFe1,6Se2 під високим тиском...............111

3.5.1 Поява надпровідного переходу з Тс = 15 K.......................................113

3.5.2 Зникнення магнітного упорядкування...............................................114

3.6 Кореляція між надтонкими параметрами та Тс в халькогенідах

феруму...............................................................................................................116

РОЗДІЛ 4 КЛАСИЧНА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА НАДПРОВІДНІСТЬ В ГІДРОГЕН СУЛЬФІДІ ПІД ВИСОКИМ ТИСКОМ..................119

4.1 Металізація H2S та поява надпровідності.................................................119

4.2 Спостереження ефекту Мейснера в надпровідному гідроген

сульфіді............................................................................................................ 123

4.3 Ізотопний ефект...........................................................................................128

ВИСНОВКИ.........................................................................................................131

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.......................................................133

ДОДАТКИ.............................................................................................................157

5

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВТНП – високотемпературна надпровідність

Тс – критична температура

Bc – критичне магнітне поле

БКШ – (теорія) Бардіна, Купера, Шріффера

РЗЕ – рідкісноземельні елементи

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

ZFC – охолодження в нульовому полі (від англ. “zero-field cooling”)

FC – охолодження в полі (від англ. “field cooling”)

R – електричний опір

ρ – питомий електричний опір

χ – магнітна сприйнятливість

М – магнетизація

Vzz – тензор градієнту електричного поля

δ – ізомерний зсув

ΔEQ – константа квадрупольного розщеплення

Bнт – надтонке поле

СМД – синхротронне Мессбауерівське джерело

ΘD – температура Дебая

DF – густина станів на рівні Фермі

6

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження високотемпературних надпровідників (ВТНП) – одна з актуальних проблем сучасної фундаментальної науки,

що в останні десятиліття стала важливим напрямом фізичної хімії. Пошук

нових ВТНП та вивчення механізмів надпровідності є пріоритетними

тематиками наукових програм більшості розвинених країн світу.

Надзвичайна увага до надпровідних матеріалів зумовлена, в першу чергу,

широким спектром їх нинішнього та потенційного використання в цивільній

та військовій промисловості, науці, медицині, енергетиці. На сьогодні

питання енергоефективності викликають жваве обговорення в наукових

колах України та інших енергозалежних країн Європи. Зокрема, актуальною

є проблема мінімізації енергетичних втрат в лініях електропередач, для

вирішення якої необхідне створення провідників з мінімальним опором.

Іншою важливою галуззю застосування надпровідних матеріалів є створення

потужних електромагнітів, що використовуються у магнітно-резонансних

томографах – основі сучасної неінвазивної медичної діагностики, у

магнітометрах, циклотронах, радарах військового призначення.

Надпровідність та такі суміжні явища, як ефект Джозефсона і Андреєвське

відбиття, лежать в основі роботи високочутливих детекторів фононів,

кріотронів, квантових інтерферометрів тощо.

Основним обмеженням усіх відомих надпровідних матеріалів є низькі

температури переходу в надпровідний стан. Сьогодні ВТНП представлені

декількома класами сполук, найвищі робочі температури з яких мають

подвійні та потрійні купрати рідкісноземельних (РЗЕ) та лужноземельних

металів, пік активного дослідження яких прийшовся на початок 90-х років

ХХ століття. Проте, визначних зрушень в покращенні їх властивостей з того

часу досягнуто не було. Стартом до нової «золотої лихоманки» у вивченні

надпровідників стало відкриття надпровідності у селеніді феруму у 2008 році

та майже п’ятикратне підвищення температури його переходу під високим

7

тиском, повідомлене 2009 року. За останні сім років клас матеріалів, що

одержав назву халькогенідних надпровідників – похідних FeSe, значно

розширився, і продовжує привертати увагу дослідників. Не дивлячись на

інтенсивне вивчення, механізм надпровідності в халькогенідах й досі

залишається питанням дискусійним. Особливої уваги потребує факт

співіснування магнітних та надпровідних властивостей цих матеріалів, що з

точки зору класичної теорії надпровідності є неможливим. Також важливим

питанням є встановлення закономірностей між надпровідними

властивостями халькогенідів та їх електронною будовою.

Основною метою вивчення ВТНП є створення надпровідника з

робочою температурою вище кімнатної. Відповідно до теорії надпровідності,

таким матеріалом може стати металічний водень за рахунок легких атомів,

проте для металізації водню необхідний тиск порядку 107

–108

атм. З іншої

сторони, бінарні водневі сполуки можуть бути металізовані за значно

нижчого тиску, однак ряд досліджених на сьогодні гідридів обмежується

лише силаном, фосфіном, бораном та гідридами деяких металів. Тому

важливою дослідницькою задачею є вивчення нових об’єктів під високим

тиском, наприклад, сірководню, який відповідає усім формальним вимогам

для потенційного ВТНП.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету

Київського національного університету імені Тараса Шевченка в межах

фундаментальної бюджетної теми № 11БФ037-03 «Фізико-хімія

металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та

вирішення екологічних проблем» (номер державної реєстрації 0111U006260).

Мета і задачі дослідження. Основною метою роботи було вивчення

механізму надпровідності в халькогенідах феруму та гідрогену, дослідження

ефекту тиску та модифікації хімічного складу на властивості надпровідників.

Для цього було поставлено ряд дослідницьких задач, що включали:

8

- одержання надпровідних халькогенідів феруму методами Бріджмена,

твердофазного та амонотермального синтезу;

- вивчення температурної поведінки надтонких параметрів 57Fe

халькогенідних надпровідників;

- встановлення ролі магнітних флуктуацій у надпровідному спарюванні

при атмосферному тиску та під високим тиском;

- вивчення взаємовпливу магнетизму і надпровідності у халькогенідах

феруму та фазової сегрегації;

- дослідження механізму впливу заміщення селену іншими

халькогенами, а також внесення магнітних домішок, на надпровідні

властивості (у тому числі під високим тиском);

- встановлення залежностей між електронною будовою халькогенідів та

температурою надпровідності;

- розроблення методики дослідження магнітних властивостей речовини

при надзвичайно високому тиску (до 200 ГПа) з використанням

рутинного надпровідного квантового інтерферометра.

- створення високого тиску (до 200 ГПа) гідроген сульфіду та

дослідження його електричних і магнітних властивостей, дослідження

ізотопного ефекту.

Об’єкт дослідження: моно- та полікристалічні зразки Fe-вмісних

надпровідних халькогенідів, H2S та D2S.

Предмет дослідження: надтонкі параметри, кристалічна структура,

фазовий склад, електричні та магнітні властивості Fe-вмісних надпровідних

матеріалів; ефект тиску на їх надпровідні властивості; механізм

надпровідного спарювання; магнітні флуктуації; металізація та

надпровідність H2S та D2S під високим тиском; ефект Мейснера та

фундаментальні параметри надпровідних сульфідів; ізотопний ефект.

Методи дослідження: 57Fe-Мессбауерівська спектроскопія (рутинна та

з використанням синхротронного джерела), дослідження магнітної

сприйнятливості, дослідження електричного опору та порошкова

9

рентгенівська дифракція (рутинна та синхротронна) за атмосферного та під

високим тиском; рентгеноспектральний мікроаналіз, інфрачервона

спектроскопія, раманівська спектроскопія, елементний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. За допомогою прямого

спостереження магнітних флуктуацій вперше встановлено їх провідну роль в

механізмі надпровідності в ВТНП на основі інтеркальованого FeSe.

Показано, що пригнічення магнітних флуктуацій під тиском в

інтеркальованому FeSe асоційоване із зниженням температури надпровідного

переходу. Встановлено, що відновлення надпровідності в Cu-допованому

FeSe пов’язане із пригніченням статичних магнітних моментів під високим

тиском, а її зникнення – із структурним фазовим переходом. Побудовано

фазову діаграму «критична температура – тиск» для FeSe0,5Te0,5, встановлено

області існування надпровідної (до 20 K) та ненадпровідної фаз. Визначено

температури надпровідного переходу для серії нових подвійних

халькогенідів Rb0,8Fe1,6Se2-xSx (x = 0,5÷2), встановлено закономірності зміни

критичної температури та надтонких параметрів 57Fe від варіації

співвідношення селену та сульфуру. Показано, що антиферомагнітні та

надпровідні властивості співіснують в подвійних халькогенідах за рахунок

фазової сегрегації на області з магнітним упорядкуванням та без такого в

межах однієї кристалічної структури. Для відомого TlFe1,6Se2 з

напівпровідниковим типом провідності та антиферомагнітним

упорядкуванням за атмосферного тиску показано металізацію та пригнічення

магнетизму під тиском вище 7 ГПа з подальшим переходом у надпровідний

стан при 15 K.

Експериментально показано, що гідроген сульфід під високим тиском

внаслідок металізації є типовим надпровідником з винятково високою

температурою переходу 203 K, що на 39 K перевищує попередній рекорд.

Встановлено ефект відпалу та процедури створення тиску на надпровідні

властивості сірководню. Показано, що електричний опір H2S під високим

тиском є на два порядки нижчим за опір металічної міді. Продемонстровано

10

ефект Мейснера в гідроген сульфіді та визначено фундаментальні параметри

надпровідника: перше та друге критичні поля, глибину Лондонівського

проникнення, довжину когерентності. Показано ізотопний ефект, що полягає

у нижчій критичній температурі (131 K) в дейтерій сульфіді. За сукупністю

даних зроблено висновок, що сірководень є класичним надпровідником

другого типу. Вперше показано принципову можливість дослідження

магнітної сприйнятливості під тиском 150 ГПа в алмазних комірках високого

тиску.

Практичне значення одержаних результатів. У роботі одержано

серію нових халькогенідних надпровідників з порівняно високими

критичними температурами. На основі встановлених кореляцій між

надтонкими параметрами феруму та критичною температурою халькогенідів,

запропоновано спосіб оцінки властивостей надпровідника на основі його

Мессбауерівського спектру без проведення електричних чи магнітних

досліджень. Розроблено комірку високого тиску для вивчення магнітної

сприйнятливості мікроскопічних кількостей речовини. На прикладі H2S

експериментально показано принципову можливість отримання високих

температур надпровідності в гідридних матеріалах та відсутність

формальних температурних границь для класичних надпровідників.

Одержані результати створюють передумови досягнення надпровідності за

кімнатної температури, навколо чого вже розпочата активна робота

дослідників.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних

досліджень та обробка отриманих даних виконані здобувачем особисто.

Постановка задачі, планування експерименту та обговорення результатів

виконані спільно з науковим керівником д.х.н., проф. І.О. Фрицьким

(Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та к.фіз.-мат.н.

В.Г. Ксенофонтовим (Університет Йоганна Гутенберга, м. Майнц,

Німеччина). Синтез деяких надпровідних халькогенідів виконано сумісно із

проф. С.Дж. Кларком (Оксфордський університет, Великобританія) та

11

доктором В. Цурканом (Університет м. Аугсбург, Німеччина). Ряд

досліджень з вимірювання електричного опору під високим тиском

проводився разом з доктором С.А. Мєдвєдєвим (Інститут фізико-хімії

твердого тіла Макса Планка, м. Дрезден, Німеччина). Вивчення

електропровідності гідроген сульфіду під тиском виконані разом із доктором

О.П. Дроздовим та доктором М.І. Єремцом (Інститут хімії Макса Планка, м.

Майнц, Німеччина).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідались на

міжнародних наукових конференціях: Joint International Conference on Nuclear

Quadrupole Interactions 2014 and Symposium on Hyperfine Interactions (21–26

вересня 2014 р., м. Канберра, Австралія), Superstripes 2015 (12–18 червня

2015 р., м. Іскья, Італія), International Conference on the Applications of the

Mössbauer Effect (13–18 вересня 2015 р., м. Гамбург, Німеччина), Сімнадцята

міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»

(18–20 травня 2016 р., м. Київ), 2nd Mediterranean Conference on the

Applications of the Mössbauer Effect (31 травня – 3 червня 2016 р., м. Цавтат,

Хорватія), International Conference on Hyperfine Interactions and their

Applications (3–8 липня 2016 р., м. Левен, Бельгія).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 5 статтях та

тезах 6 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу,

чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (230

найменувань) та п’яти додатків. Загальний обсяг роботи складає 156 сторінок

друкованого тексту (161 – з додатками); вона містить 4 таблиці та 81

рисунок.

ВИСНОВКИ

Мессбауерівськідослідженнянадпровідноготапродуктів

йогоінтеркаляціїметалічнимлітіємурідкомуаміакупоказализбільшення

електронноїгустинипоблизурівняФерміасоційованогозізначним

зростаннямТс

Спостереженаваріаціяквадрупольногорозщепленняв

інтервалітемператур–єсвідченнямтермоактивованогорухуйонів

літіювінтеркальованихзразкахДетальнийаналізспектрів

занизькоїтемпературидозволиввиявитинаявність

додатковихмагнітнихпозиційферумувідноснакількістьякихзростаєіз

переходомунадпровіднийстанздоприатмосферномутиску

Збільшеннятискупризводитьдопригніченнямагнітногопідспектрута

зниженняТс

наосновічогозробленовисновокпропровіднурольмагнітних

флуктуаційунадпровідномуспарюваннівінтеркальованому

Встановленощозникненнянадпровідностіпризаміщенняферуму

йонамикупрумувнарівніпов’язанеізпоявоюстатичнихмагнітних

моментівнаатомахПриприкладеннітискумагнітнімоментистають

динамічнимиаїхвідноснаінтенсивністьуспектрізменшуєтьсявнаслідок

чогонадпровідністьввідновлюєтьсяПоказанощозниженняТс

усполуціпризбільшеннітискувищеГПавикликанеплавнимструктурним

переходомугексагональнуненадпровіднуфазу

СтруктурнімагнітнітаМессбауерівськідослідженняпід

високимтискомвиявиликуполоподібнузалежністьТсвідприкладеного

тискудоГПаТсзростаєздовдіапазоні–ГПаТс

залишаєтьсясталоюапривищомутискунадпровідністьзникаєвнаслідок

оборотногоструктурногопереходупершогородууфазутипу

Показанощофазовасегрегаціянаантиферомагнітнуматрицюта

додатковунадпровіднуфазувсистемі÷

зберігаєтьсяпризаміщенніселенунасульфурНаосновімагнітних

дослідженьвстановленощоТсвданійсеріїсполукзнижуєтьсяпри



збільшеннівмістусульфуруавповністюзаміщеномузразку

надпровідністьзникаєПоказанощопричастковомузаміщеннінаа

такожпорушенністехіометріїповфазовасегрегаціятакож

зберігаєтьсяпротенадпровідністьповністюзникає

Встановленощоописанийранішенапівпровідникпід

тискомГПаметалізуєтьсяапри–ГПастаєнадпровідникомз

ТсМессбауерівськідослідженнясвідчатьпрозникненнямагнітного

упорядкуванняусполуціприприкладеннітискупов’язаногоізпереходому

надпровіднийстанЗмінанадтонкихпараметрівприметалізаціїзразкувказує

наструктурнийфазовийперехід

ПоказанокореляціюнадтонкихпараметрівтаТсвсерії

надпровідниківнаосновіщосвідчитьпрозалежністьефективності

надпровідногоспарюваннявіделектронноїгустинизокремагустинистанів

поблизурівняФермі

Урезультатівивченняповедінкиелектричногоопоруутомучислів

зовнішньомумагнітномуполітамагнітнихдослідженьвстановленощо

сірководеньєпершимкласичнимВТНПзТспідтискомГПаНа

основіспостереженогоізотопногоефектущополягаєузниженніТсдо

впродемонстрованофононниймеханізмнадпровідногоспарювання