На правах рукописи

Au

КИЯМОВ Айрат Газинурович

Экспериментальные и теоретические исследования халькогенидов железа с пониженной размерностью

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре общей физики Института физики ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Научный руководитель:	Таюрский Дмитрий Альбертович
	доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ
	ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет
Научный консультант:	Вагизов Фарит Габдулхакович
	кандидат физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО
	"Казанский (Приволжский) федеральный университет
Официальные оппоненты:	Шахмуратов Рустэм Назимович
	доктор физико-математических наук, ведущий научный со-
	трудник, Казанский физико-технический институт им. Е.К.
	Завойского - обособленное структурное подразделение Феде-
	рального государственного бюджетного учреждения науки
	«Федеральный исследовательский центр «Казанский науч-
	ный центр Российской академии наук», г. Казань
	Фролов Кирилл Владимирович
	кандидат физико-математических наук, ведущий научный
	сотрудник, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
	г. Москва
Ведущая организация:	ФГБУН Институт физических проблем им. П.Л. Капицы
	Российской Академии Наук, г. Москва

Защита состоится 6 июня 2019 в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 16а, Институт физики.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского при ФГА-ОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет" по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 35. Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте Казанского (Приволжского) федерального университета http://www.kpfu.ru

Автореферат разослан «_____» апреля 2019 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя учёного секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физ.-мат. наук, профессор

En

Ерёмин Михаил Васильевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Соединения с пониженной размерностью привлекают неослабевающее внимание из-за множества необычных физических явлений, обнаруженных и изучаемых в этих системах. Наиболее ярким примером таких явлений служит, конечно, высокотемпературная сверхпроводимость в квазидвумерных купратах. Большой неожиданностью стало открытие в 2008 году сверхпроводимости в железосодержащих соединениях [1]. А уже к 2010 году было обнаружено уже более пятидесяти новых железосодержащих сверхпроводников [1]. На сегодняшний день, однако, причины возникновения сверхпроводимости в железосодержащих соединениях не объяснены в полной мере. Ранее на основании спин-флуктуационной модели спаривания предсказывалось [2], что квазидвумерный теллурид железа FeTe должен являться сверхпроводником с критической температурой, превосходящей таковую для селенида железа FeSe (T_C=8 K [3]). Тем не менее сверхпроводимость в теллуриде железа так и не была обнаружена. Теллурид железа $Fe_{1+\delta}$ Te, в отличие от изоструктурного и изовалентного ему FeSe, всегда содержит в своей структуре избыточные атомы железа, которые располагаются между слоями Fe-Te, в то время как в предсказывавших сверхпроводимость в теллуриде железа теоретических расчётах рассматривался FeTe с идеальной стехиометрией [2]. Принимая во внимание тот факт, что содержащие избыточное железо образцы селенида железа Fe_{1+δ}Se не являются сверхпроводниками [4], можно предположить, что присутствие в структуре избыточного железа является фактором, ограничивающим возникновение сверхпроводимости в Fe_{1+b}Te. В этой связи, исследование влияния избыточного железа на свойства теллурида железа является актуальной задачей. Ранние исследования соединений ряда $\operatorname{Fe}_{1+\delta}\operatorname{Te}_{1-x}\operatorname{Se}_x$ методами мессбауэровской спектроскопии сталкивались с сложностями в описании структуры спектров. Так, в работе [5] из анализа низкотемпературных мессбауэровских спектров соединений ряда Fe₁₊₆Te делался вывод о существовании в них четырёх неэквивалентных центров ионов железа. Авторы работы [5] связывали это с специфическим упорядочением ионов избыточного железа в этом соединении, что, однако, не подтверждалось другими исследованиями, например, методами рентгеноструктурного анализа. В работе [6] рассматривалось соединение FeTe_{0.5}Se_{0.5}. При исследовании угловых зависимостей мессбауэровских спектров соединения FeTe_{0.5}Se_{0.5} была обнаружена необычная конфигурация электрического поля внутри образца, что, однако, авторы работы [6] рассматривали не как особенность соединения, а артефакт, обусловленный текстурой поликристаллического образца. В этой связи, исследование структуры мессбауэровских спектров соединений ряда Fe_{1+ δ}Te_{1-x}Se_x является актуальной задачей.

Открытие сверхпроводимости в квазидвумерных халькогенидах железа стимулировало поиски сверхпроводимости также и в квазиодномерных соединениях железа. Так, в 2015 году была обнаружена индуцированная высоким давлением (~11 ГПа) сверхпроводимость с критической температурой $T_C = 14 \text{ K}$ в квазиодномерном соединении железа BaFe₂S₃ [7], структурными блоками которого являются тетраэдры FeS₄. Изучение состоящих из аналогичных структурных блоков квазиодномерных халькогенидов железа $AFeX_2$ (A-K, Rb, Tl, Х-халькоген) пока не обнаружило сверхпроводимости в этих соединениях. В них, тем не менее проявились необычные магнитные свойства. Так, в диапазоне температур T>T_N>249 K то есть в отсутствии дальнего антифферомагнитного упорядочения магнитная восприимчивость RbFeSe₂ демонстрирует практически линейный без тенденции к насыщению рост с повышением температуры [A2, A3]. Такое поведение не является характерным для обычного трёхмерного антиферромагнетика, магнитная восприимчивость которого выше температуры Нееля подчиняется закону Кюри-Вейса. Для другого соединения этого ряда KFeS₂ из анализа магнитной восприимчивости делалось предположение, что трёхмерное антиферромагнитное упорядочение в нем возникает только при температуре 12.5 К [8], в то время как из нейтронографических исследований показано, что KFeS₂ является антиферромагнетиком с $T_N \approx 250 \,\mathrm{K}$ [9]. При исследованиях трёх других соединений этого ряда KFeSe₂ [10], TlFeSe₂ [11] и TlFeS₂ [11] наблюдались неожиданно малые значения энтропии магнитной подсистемы. Оставался открытым вопрос о спиновом состоянии ионов железа в этих соединениях. Точное определение спинового состояния ионов железа в этих соединениях необходимо для анализа экспериментальных данных и построения теоретических моделей магнитных подсистем этих соединений. В этой связи, исследование магнитных свойств соединений ряда AFeX₂ (А-щелочной металл, Х-халькоген) является актуальной задачей.

Цели и задачи диссертационной работы:

Целями диссертационной работы являются:

- Получение температурной зависимости магнитного вклада в теплоёмкость и энтропии магнитной подсистемы соединения RbFeSe₂. Определение спинового состояния ионов железа в RbFeSe₂.
- Определение характеристик градиентов электрических полей на атомных ядрах железа в соединениях Fe_{1.05}Te, Fe_{1.125}Te и Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}. Определение структуры мессбауэровских спектров этих соединений.

Для достижения поставленных целей требовалось решить следующие задачи:

- Измерение полной теплоёмкости, спектров ИК-поглощения и температурной зависимость фактора Лэмба-Мессбауэра соединения RbFeSe₂.
- Измерение методом неупругого ядерного рассеяния парциальной плотности фононных состояний ионов железа в RbFeSe₂.
- Расчёт из первых принципов в рамках теории функционала плотности полной и парциальных плотностей фононных состояний и фононного вклада в теплоёмкость соединения RbFeSe₂.
- Выделение и анализ магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe₂. Определение температурной зависимости энтропии магнитной подсистемы RbFeSe₂ и спинового состояния ионов железа в RbFeSe₂.
- Исследование мессбауэровских спектров монокристаллов соединений Fe_{1.05}Te, Fe_{1.125}Te и Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5} при разных температурах и для разных ориентаций образцов относительно направления распространения γ-квантов.
- Расчёт из первых принципов градиентов электрических полей на ядрах железа в соединениях Fe_{1.05}Te, Fe_{1.125}Te и Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5} и FeTe с нулевой концентрацией избыточного железа. Применение развитых из анализа результатов расчётов моделей для описания мессбауэровских спектров Fe_{1.05}Te, Fe_{1.125}Te и Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}. Уточнение из анализа экспериментальных спектров значений характеристик градиентов электрических полей на ядрах ионов железа. Определение магнитной микроструктуры этих соединений.

Научная новизна. Впервые получены полная и парциальные плотности фононных состояний RbFeSe₂ и рассчитан фононный вклад в теплоёмкость этого соединения. Впервые получены температурные зависимости магнитного вклада в теплоёмкость и энтропии магнитной подсистемы RbFeSe₂. Определено спиновое состояние ионов железа в RbFeSe₂. Дано основанное на рассчитанных из первых принципов градиентах электрического поля на ядрах железа объяснение структуры мессбауэровских спектров соединений Fe_{1.05}Te, Fe_{1.125}Te и Fe_{0.91}^{2a}Fe_{0.09}Te_{0.5}Se_{0.5} (факторы заполнения кристаллографических позиций 2*a* и 2*c* равны, соответственно, 0.91 и 0.09). Предложена плакетная структура ионов железа в теллуридах железа Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x. **Теоретическая и практическая значимость.** Полученная в настоящей работе температурная зависимость магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe₂ может быть использована при построении теоретической модели магнитной подсистемы этого соединения, и уточнения её количественных параметров. Определённое в настоящей работе значение спинового состояния ионов железа в RbFeSe₂ необходимо для корректного анализа магнитной восприимчивости этого соединения и построения теоретической модели магнитной подсистемы RbFeSe₂. Показано, что в соединениях ряда $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ даже малые концентрации избыточного железа изменяют свойства практически всего образца.

Положения, выносимые на защиту:

- Из первых принципов рассчитана плотность фононных состояний RbFeSe₂. Значительная часть парциальной плотности фононных состояний, приходящихся на ионы железа в соединении RbFeSe₂ сконцентрирована в области высоких частот 7–9 TГц, в то время как большая часть парциальных плотностей фононных состояний остальных ионов сконцентрирована в области частот 0–3 ТГц. С использованием рассчитанной плотности фононных состояний RbFeSe₂ вычислен фононный вклад в теплоёмкость этого соединения.
- Магнитный вклад в теплоёмкость RbFeSe₂ определён как разница экспериментально измеренной полной теплоёмкости и рассчитанного фононного вклада. Из температурной зависимости магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe₂ получена энтропия магнитной подсистемы этого соединения.
- Величина изменения энтропии магнитной подсистемы RbFeSe₂ в температурном интервале измерений 4-290K позволяет сделать вывод о промежуточном спиновом состоянии S=3/2 ионов железа в этом соединении.
- Из первых принципов рассчитаны градиенты электрического поля на ядрах ионов железа в соединениях Fe_{1.05}Te и Fe_{1.125}Te. Из анализа экспериментальных мессбауэровских спектров монокристаллов этих соединений с использованием результатов расчётов градиентов электрического поля предложена модель плакетной структуры ионов железа в соединениях Fe_{1+y}Te. Избыточное железо в соединениях Fe_{1+y}Te приводит к перераспределению спиновой и зарядовой плотности на расстояниях определяющих размер плакета.
- Аналогичная плакетная структура ионов железа присутствует также и в сверхпроводящем соединении Fe^{2a}_{0.91}Fe^{2c}_{0.09}Te_{0.5}Se_{0.5} (факторы заполнения кристаллографических

позиций 2*a* и 2*c* равны, соответственно, 0.91 и 0.09). Показано сосуществование сверхпроводимости и ближнего магнитного порядка в этом соединении.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом к исследованию, сочетающим расчёты теории функционала плотности и экспериментальные методики. Полученные в результате расчётов из первых принципов результаты проверялись на способность к воспроизведению экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированного оборудования и апробированных экспериментальных методов, таких, например, как ИК-спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия и ядерное неупругое рассеяние. Эксперименты по ядерному неупругому рассеянию были выполнены в одном из ведущих научно-исследовательских центров мира DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron, Гамбург, $\Phi P\Gamma$) на исследовательской станции P01-High Resolution Dynamics Beamline синхротрона PETRA III научным сотрудником к.ф.-м.н. Ильей Сергеевым. Все экспериментальные исследования были проведены на синтезированных научным сотрудником Института Физики Университета Аугсбурга д.ф.-м.н. Владимиром Цурканом монокристаллах, структура и стехиометрия которых проверялась методами рентгеноструктурного анализа и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Основные результаты диссертации докладывались на следующих научных конференциях:

- Второй Всероссийский научный форум «Наука будущего наука молодых», г. Казань, 20-23 сентября 2016 года.
- XIV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и её применения», г. Казань, 28 сентября - 1 октября 2016 года (два доклада).
- LI школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2017, г. Санкт-Петербург, 11-16 марта 2017 года.
- XV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и её применения»,
 г. Сочи, 10-16 сентября 2018 года (3 доклада).
- Международная конференция «Modern Development of Magnetic Resonance 2018», г. Казань, 24-28 сентября 2018 года.
- XV Зимняя школа по теоретической физике «Сложные системы и перспективные материалы», г. Дубна, 28 января-1 февраля 2019 года.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 14 печатных работах, из них 6 [A1, A2, A3, A4, A5, A6] статей в рецензируемых научных журналах и 8 тезисов докладов [A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14].

Личный вклад автора. Личный вклад автора в диссертацию и совместные публикации заключается в следующем:

- Участие в постановке задач и определении подходов их решения.
- Проведение расчётов из первых принципов фононных плотностей состояний RbFeSe₂ и расчёт фононного вклада в теплоёмкость этого соединения.
- Рентгеноструктурный анализ всех образцов кроме FeTe_{0.5}Se_{0.5}.
- Измерение спектра ИК-поглощения и проводимости RbFeSe₂.
- Проведение экспериментов по мессбауэровской спектроскопии.
- Проведение расчётов из первых принципов градиентов электрических полей на атомных ядрах в соединениях Fe_{1.05}Te, Fe_{1.125}Te и Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}.
- Обработка, анализ и интерпретация экспериментальных и полученных из расчётов из первых принципов данных.
- Подготовка образца RbFeSe₂ для эксперимента по неупругому рассеянию.
- Подготовка и написание научных публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации и библиографии. Общий объем диссертации 160 страниц, из них 142 страница текста, включая 46 рисунков и 5 таблиц. Библиография включает 106 наименований на 10 страницах.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы и сформулированы её цели. Далее дано обоснование научной новизны исследований, обсуждается практическая и теоретическая значимость полученных результатов. Приводятся пять выносимых на защиту положений. В форме аннотированного изложения глав диссертационной работы приводятся её основные результаты. Первая глава является обзорной, в ней приводятся обсуждения теллурида железа в контексте возможности существования в нём сверхпроводимости и необычных магнитных свойств квазиодномерных ковалентных антиферромагнетиков AFeX₂ (А-щелочной металл, X-халькоген). После обнаружения сверхпроводимости в селениде железа FeSe были сделаны теоретические предсказания, что изоструктурный и изовалентный ему теллурид железа FeTe должен являться сверхпроводником с ещё более высокой критической температурой [2]. Однако, на сегодняшний день сверхпроводимость в теллуриде железа не была обнаружена, что может быть следствием существования в нем избыточного железа. Из обсуждений магнитных свойств ряда соединения ряда AFeX₂ (А-щелочной металл, X-халькоген) делается вывод, что на сегодняшний день полностью не охарактеризована магнитная подсистема этих соединений.

Вторая глава посвящена используемым в настоящей работе методам расчётов из первых принципов в рамках теории функционала плотности. Приводятся теория Кона-Шэма, методы псевдопотенциала и проекционных присоединённых волн. Обсуждаются обобщённое градиентное приближение, приближение DFT+U и точность расчётов в рамках теории функционала плотности.

В третьей главе обсуждается теплоёмкость твёрдых тел. Рассматриваются фононный, магнитный и электронный вклады в теплоёмкость твёрдого тела. Приводятся описания классических моделей теплоёмкости Эйнштейна и Дебая. Обсуждаются недостатки, преимущества и границы применимости этих моделей. Рассматриваются примеры аппроксимации реальной плотности фононных состояний твёрдых тел с применением моделей Эйнштейна и Дебая. Рассматриваются подходы к расчёту фононного вклада в теплоёмкость методами расчётов из первых принципов в рамках теории функционала плотности.

В четвёртой главе приводятся основы мессбауэровской спектроскопии. Обсуждаются сверхтонкая структура мессбауэровских спектров и применения мессбауэровской спектроскопии в исследовании физических свойств твердых тел. Рассматриваются подходы к применению эффекта Мессбауэра к исследованию колебательных свойств твёрдых тел. Дан обзор метода измерения парциальной плотности фононных состояний ионов железа в твёрдых телах методом неупругого ядерного рассеяния [12]. Обсуждаются подходы к расчёту градиента электрического поля в твёрдых телах методами точечных зарядов и из первых принципов в рамках теории функционала плотности.

Пятая глава посвящена колебательным свойствам и магнитному вкладу в теплоёмкость соединения RbFeSe₂. Магнитный вклад в теплоёмкость RbFeSe₂ может быть определён как разница полной теплоёмкости и фононного вклада в теплоёмкость. Сначала приводится ба-

9

зирующийся на классических моделях теплоёмкости Дебая и Эйнштейна феноменологический анализ фононного вклада в теплоёмкость RbFeSe₂. В результате такого анализа, одним из условий которого было использование наименьшего числа свободных параметров, была получена модель фононного вклада в теплоёмкость. Она представляла собой сумму трёх теплоёмкостей: одно слагаемое представляло собой теплоёмкость дебаевской модели, остальные два вклада являлись теплоёмкостями модели Эйнштейна [A2]. Значение температуры Дебая θ_D^{HC} =110 К подбиралось из анализа температур Эйнштейна θ_E^{HC} =158 К и θ_E^{HC} =520 К были получены из анализа полной теплоёмкости в области в области низких температур. Значения температур Эйнштейна θ_E^{HC} =158 К и θ_E^{HC} =520 К были получены из анализа полной теплоёмкости в области высоких температур, одним из критериев аппроксимации было соответствие модельной теплоёмкости закону Дюлонга-Пти. Как разница экспериментально измеренной полной теплоёмкости RbFeSe₂ и модельного фононно-го вклада в теплоёмкость был получен магнитный вклад в теплоёмкость этого соединения.

Вычисленная из предполагаемого магнитного вклада в теплоёмкость энтропия магнитной подсистемы RbFeSe₂ демонстрировала экстремально малое значение $\Delta S_M \approx 0.5 \text{ Дж}/(\text{моль K})$, которое на порядок меньше значений $\Delta S_M = 5.76 \text{ Дж}/(\text{моль K})$, $\Delta S_M = 11.52 \text{ Дж}/(\text{моль K})$ и $\Delta S_M = 14.89 \text{ Дж}/(\text{моль K})$, соответствующих случаям магнитного фазового перехода антиферромагнетик-парамагнетик для значений спина $S = \frac{1}{2}$, $S = \frac{3}{2}$ и $S = \frac{5}{2}$, соответственно. Подобный дефицит энтропии наблюдался ранее для других цепочечных соединений - изовалентных и изоструктурных KFeSe₂ [10], TlFeSe₂ [11] и TlFeS₂ [11]. Заниженное значение магнитной энтропии может свидетельствовать о неточности использованной модели фононного вклада в теплоемкость, вследствие чего произошло неверное выделение магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe₂. В пользу последнего утверждения указывал и тот факт, что полученное из анализа температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра значение температуры Дебая $\theta_D^{LM} = 223$ K более чем вдвое превышало значение температуры Дебая $\theta_D^{HC} = 110$ K, полученное из феноменологического анализа теплоёмкости.

Для получения верного значения фононного вклада в теплоёмкость RbFeSe₂ плотность фононных состояний этого соединения рассчитывалась из первых принципов в рамках теории функционала плотности. Рисунок 1 демонстрирует рассчитанные из первых принципов плотности фононных состояний, полную и парциальную для каждого из ионов RbFeSe₂ [A4]. Расчёты из первых принципов проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программы VASP [13], интегрированной в программный пакет MedeA. Соответствие рассчитанной плотности фононных состояний реальным колебательным свойствам RbFeSe₂ проверялось путём сравнения результатов расчётов с экспериментальными данными, полученными из экспериментов по ИК-спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии и ядерного неупругого рассеяния. На Рисунке 2 приведено сравнение экспериментально измеренной методом ядерного неупругого рассеяния и рассчитанной плотностей фононных состояний ионов железа в RbFeSe₂. Эксперимент неупругого ядерного рассеяния проводился на станции Dynamics Beamline P01 синхротрона PETRA III исследовательского центра DESY (Гамбург, ФРГ). Измерения проводились на резонансных ядрах ⁵⁷Fe с применением синхротронного излучения энергии 14.413 кэВ при температуре образца 296 К. Видно, что рассчитанная из первых принципов плотность состояний ионов железа находится в хорошем согласии с измеренным экспериментально (Рисунок 2).



Рис. 1. Рассчитанные плотности фононных состояний RbFeSe₂: полная (серый) и парциальная для ионов Rb (синий), Fe(красный), Se(оранжевый) [A4].



Рис. 2. Сравнение рассчитанной из первых принципов плотности фононных состояний ионов железа в RbFeSe₂ (красная линия) [A4] с экспериментально измеренной методом неупругого ядерного рассеяния (чёрная линия), согласно технике предложенной в работе [12]. Частотная шкала рассчитанной плотности состояний умножена на фактор 1.06.

Можно сделать вывод, что рассчитанная плотность фононных состояний RbFeSe₂ хорошо описывает реальные колебательные свойства данного соединения, и она может быть применена для вычисления достоверной температурной зависимости фононного вклада в теплоёмкость этого соединения. Фононный вклад в теплоёмкость при постоянном объёме может быть вычислен из плотности фононных состояний:

$$C_V = 3Nk_B \int_0^\infty \frac{\hbar\omega/2k_BT}{2\sinh(\hbar\omega/2k_BT)} D(\omega)d\omega, \qquad (1)$$

где N-число ионов в рассматриваемой системе, $D(\omega)$ -плотность фононных состояний. Однако, измерить экспериментально теплоёмкость при постоянном объёме довольно затруднительно. Обычно измерения проводят при атмосферном давлении, то есть измеряется теплоёмкость при постоянном давлении C_P . В области низких температур разница измеренных при постоянном давлении C_P и постоянной объеме C_V теплоемкостей несущественна и ею довольно часто пренебрегают. Высокое значение температуры перехода в парамагнитное состояние $T_N=247$ K RbFeSe₂ требует при решении задачи определения магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe₂ расчёта фононного вклада в теплоёмкость в широком диапазоне температур. В этом случае необходимо учитывать разницу $C_P - C_V$, которая в случае твёрдых тел может быть выражена следующим образом [14]:

$$C_P - C_V = \alpha^2 B V_0 T, \tag{2}$$

где V_0 - молярный объем, α - коэффициент объёмного расширения, *В*-модуль упругости [14].



Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости при постоянном давлении RbFeSe₂: экспериментально измеренная полная теплоемкость (черные окружности) и рассчитанный из первых принципов фононный вклад в теплоемкость $C_P \approx C_V + 0.008 [Дж/(моль K^2)]T$ [A1].

В настоящем исследовании коэффициент объёмного расширения α был вычислен из представленных в [9] экспериментальных данных о кристаллической структуре RbFeSe₂ при комнатной температуре и температуре 14 К. Значение модуля упругости *В* определялось в результате расчётов из первых принципов напрямую, как вторая производная от полной энергии как функции объёма элементарной ячейки, и было оценено как $B=17.10\,\Gamma\Pi a$. Так, в соответствии с формулой 2, теплоёмкость при постоянном объеме RbFeSe₂ может быть вычислена следующим образом: $C_P \approx C_V + 0.008 \, [\text{Дж}/(\text{моль K}^2)]T$.

На Рисунке 3 приведено сравнение экспериментально измеренной полной теплоемкости при постоянном давлении RbFeSe₂ и рассчитанного из первых принципов фононного вклада в теплоемкость. Из вставки Рисунка 3, видно, что ниже 12 К температурная зависимость фононного вклада в теплоемкость демонстрирует кубическую зависимость, что указывает на соответствие фононной теплоемкости RbFeSe₂ закону Дебая $C_V \sim T^3$, чего нельзя сказать о полной теплоемкости системы.

Поскольку в магнитоупорядоченном состоянии RbFeSe₂ является изолятором с шириной запрещённой зоны ≈ 0.47 эВ, при температурах ниже T_N теплоёмкость RbFeSe₂ является суммой двух слагаемых, соответствующих магнитному и фононному вкладам в теплоёмкость. Это позволило нам определить магнитный вклад в теплоёмкость RbFeSe₂ как разницу экспериментально измеренной полной теплоёмкости и фононного вклада, рассчитанного с применением вычисленной из первых принципов плотности фононных состояний RbFeSe₂.

На Рисунке 4 представлен вычисленный как разница полной теплоёмкости и фононного вклада в теплоёмкость магнитный вклад C_M в теплоёмкость и соответствующая температурная зависимости энтропии магнитной подсистемы RbFeSe₂, вычисленная как

$$\Delta S_M(T) = \int_0^T \frac{C_M(T)}{T} dT.$$
(3)

Интегрирование по температурному промежутку 0-290 К дает значение магнитной энтропии $\Delta S_M(T) \approx 6.0 \, \text{Дж}/(\text{моль K}) [A4]$, что является лишь оценкой снизу значения изменения энтропии при магнитном фазовом переходе антиферромагнетик-парамагнетик RbFeSe₂. Из сравнения полученного значения магнитной энтропии с значениями $\Delta S_M = R \ln 2 = 5.76 \, \text{Дж}/(\text{моль K})$, $\Delta S_M = R \ln 4 = 11.52 \, \text{Дж}/(\text{моль K})$ и $\Delta S_M = R \ln 6 = 14.89 \, \text{Дж}/(\text{моль K})$, соответствующих случаям магнитного фазового перехода антиферромагнетик-парамагнетик для значений спина $S = \frac{1}{2}$, $S = \frac{3}{2}$ и $S = \frac{5}{2}$, соответственно, можно сделать вывод что в RbFeSe₂ для ионов железа реализуется промежуточное спиновое состояние $S = \frac{3}{2}$. Так, поскольку полученное значение магнитной энтропии 6.0 $\, \text{Дж}/(\text{моль K})$ заметно превышает 5.76 $\, \text{Дж}/(\text{моль K})$, вариант реализации спинового состояние $S = \frac{1}{2}$ исключается из возможных альтернатив. Достижение в области высоких температур соответствующего высокоспиновому состоянию значения $S_M = R \ln 6 = 14.89 \, \text{Дж}/(\text{моль K})$ менее вероятно, чем вариант нахождения ионов железа в промежуточном спиновом состоянии, поскольку полученное значение магнитной энтропии составляет примерно половину от значения $\Delta S_M = R \ln 4 = 11.52 \, \text{Дж}/(\text{моль K})$. Из вида температурной зависимости C_M/T можно предположить замедление роста магнитной энтропии с ростом температуры. Кроме того, значение магнитного момента на ионах железа ($\mu_{Fe}=2.66_{\mu_B}[9]$) и полученная из исследований мессбауэровской спектроскопии величина сверхтонкого поля на ядрах железа равная 216 кЭ [A2], свидетельствуют в пользу промежуточно спинового состояния S= $\frac{3}{2}$. Отклонения значений магнитного момента на ионах железа и сверхтонкого поля на ядрах железа от более типичных для случая S= $\frac{3}{2}$, а именно 3 μ_B и 330 кЭ, соответственно, может указывать на делокализацию электронных состояний ионов железа в RbFeSe₂ [A2].



Рис. 4. Верхняя секция: температурная зависимость магнитного вклада в теплоемкость (черные треугольники-), полученная как разница полной теплоемкости и фононного вклада; температурная зависимость делённого на температуру магнитного вклада в теплоемкость $C_M/T(T)$ (красные точки). Нижняя секция: температурная зависимость магнитной энтропии (чёрные пустые треугольники); температурная зависимость делённой на температуру магнитной энтропии $S_M/T(T)$ (красные точточки). Стрелки указывают шкалу ординат [A4].

Шестая глава посвящена изучению методами мессбауэровской спектроскопии и расчётов из первых принципов в рамках теории функционала плотности трёх соединений: $Fe_{1.05}Te$, $Fe_{1.125}Te$ и $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$. Все три соединения в своей структуре содержат избыточное железо, обозначаемое обычно как Fe2 (Рисунок 5), что отражается на стехиометрии образцов. В случае соединения $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$ концентрации избыточного железа Fe2 и вакансий центров железа Fe1 составляли по 9%, далее формула этого соединения будет приводится в виде $Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}$.



Рис. 5. Кристаллическая структура теллурида железа. Ионы теллура изображены зелёными сферами. Синие и красные сферы обозначают ионы железа Fe1 и Fe2, соответственно [15].

Методами расчётов из первых принципов рассчитывался градиент электрического поля на ядрах ионов железа этих соединений. Было получено, что в Fe_{1.05}Te существует четыре неэквивалентные группы ионов железа, отличающихся между собой характеристиками градиента электрического поля на ядре (Рисунок 6). Одна из групп образована только центрами избыточного железа Fe2. Остальные три группы соответствуют первым трём координационным кольцам центров железа Fe1 вокруг избыточного железа Fe2.

Для уточнения количественных параметров предложенной из результатов расчётов модели четырёх центров она применялась для аппроксимации измеренного при комнатной температуре мессбауэровского спектра монокристалла $Fe_{1.05}$ Te (Рисунок 7). Различия в значениях градиента электрического поля и угла между кристаллографической осью *c* и направлением главной оси тензора градиента электрического поля должны приводить к различиям мессбауэровских спектров ядер ионов железа разных групп. То есть, в случае правильности модели, мессбауэровский спектр монокристалла $Fe_{1.05}$ Te должен представлять собой суперпозицию четырёх дублетов с разными значениями квадрупольного расщепления и соотношения ин-



Рис. 6. Схематическое изображение групп ионов железа в Fe_{1.05}Te. Синие стрелки указывают направление главной оси тензора градиента электрического поля на атомном ядре соответствующего иона железа [A1]. Ионы железа групп Fe1/1, Fe1/2 и Fe2 образуют структурный плакет, изображённый полу-прозрачным синим диском.

тенсивностей компонент дублета. Спектр был успешно аппроксимирован в рамках модели четырёх групп (Рисунок 7). Количественные характеристики модели в результате аппроксимации были несколько уточнены. Для более надёжной проверки достоверности модели она применялась для построения модельных мессбауэровских спектров поликристаллического образца Fe_{1.05}Te и монокристалла Fe_{1.05}Te при значении угла между осью *с* монокристалла и направлением распространения γ -излучения β =47°. Было получено хорошее соответствие между модельными и экспериментально измеренными спектрами. Существование четырёх групп ионов железа в Fe_{1.05}Te подтверждается также анализом низкотемпературного спектра Fe_{1.05}Te (Рисунок 8).

Далее аналогичный подход был применён к соединениям Fe_{1.125}Te и Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}. Было показано, что в этих соединениях существует по три неэквивалентных группы центров железа: центры железа Fe2 и первые два координационных кольца центров железа Fe1 вокруг. Обобщая и сравнивая результаты по трём соединениям Fe_{1.05}Te, Fe_{1.125}Te и FeTe_{0.5}Se_{0.5}.



Рис. 7. Аппроксимация (черная линия) полученного при комнатной температуре экспериментального мессбауэровского спектра (черные точки) Fe_{1.05}Te в рамках предложенной из расчётов из первых принципов модели четырёх центров [A1].



Рис. 8. Снятый при температуре 4.2 К мессбауэровский спектр Fe_{1.05}Te (черные точки) и его аппроксимация четырьмя секстетами.

делается вывод о существовании в соединениях ряда $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ плакетной структуры ионов железа (Рисунок 7). При исследовании соединений ряда $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ недопустимо пренебрегает даже малыми концентрациями избыточного железа. Избыточное железо изменяет распределение электронной и спиновой плотности в слоях Fe-Te/Se вокруг себя на расстояниях вплоть до третьего координационного кольца. Так, в случае соединения $Fe_{1.05}$ Te, при концентрации около пяти процентов, избыточное железа изменят свойства более двух третей центров железа в образце. При концентрациях более десяти процентов меняются свойства всего образца.

Исходя из анализа полученных при гелиевых температурах мессбауэровских спектров монокристаллов $Fe_{1.05}Te$, $Fe_{1.125}Te$ и $Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}$ даны характеристики магнитных микроструктур этих соединений. При температуре 5 К в $Fe_{1.05}Te$ существует четыре магнитнонеэквивалентных центра железа, что может рассматриваться как соразмерная волна спиновой плотности. В случае $Fe_{1.125}Te$ при температуре 5 К наблюдается несоразмерная волна спиновой плотности, что согласуется с представленными ранее результатами исследований данной системы методами дифракции поляризованных нейтронов [16]. В соединении $Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}$ сверхпроводимость сосуществует с слабым ближним магнитным порядком.

Основные результаты и выводы настоящей диссертации могут быть сформулированы следующим образом:

- Из первых принципов в рамках теории функционала плотности рассчитаны как функции частоты колебаний полные и парциальные плотности фононных состояний соединения RbFeSe₂. Рассчитанные плотности фононных состояний проверялись и уточнялись с применением результатов экспериментов по мессбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии. Проанализированы колебательные свойства этого соединения. Рассчитан фононный вклад в теплоемкость RbFeSe₂.
- 2. Как разница экспериментально измеренной полной теплоёмкости и фононного вклада в теплоёмкость была определена температурная зависимость магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe₂. Получена энтропия магнитной подсистемы RbFeSe₂. Исходя из значения магнитной энтропии определено спиновое состояний ионов железа в RbFeSe₂ - S=3/2.
- 3. Из первых принципов в рамках теории функционала плотности произведён расчёт градиентов электрических полей на ядрах ионов железа соединений Fe_{1.05}Te, Fe_{1.125}Te и Fe_{0.91}^{2a} Fe_{0.09}^{2c} Te_{0.5}Se_{0.5} (факторы заполнения кристаллографических позиций 2a и 2c

равны, соответственно, 0.91 и 0.09). Показано, что содержание избыточного железа Fe2 существенным образом изменяет градиенты электрических полей на ядрах ионов железа этих соединений, что приводит к подразделению ионов железа в этих соединениях на несколько групп, что может рассматриваться как формирования плакетной структуры.

- 4. С применением предложенных из анализа результатов расчётов из первых принципов моделей объяснена структура экспериментальных мессбауэровских спектров монокристаллов Fe_{1.05}Te, Fe_{1.125}Te и Fe^{2a}_{0.91}Fe^{2c}_{0.09}Te_{0.5}Se_{0.5} (факторы заполнения кристаллографических позиций 2a и 2c равны, соответственно, 0.91 и 0.09), полученных при разных ориентациях образца относительно направления распространения γ-излучения.
- 5. Находящиеся между слоями Fe-Te/Se избыточные ионы железа Fe2 в соединениях ряда Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x не могут рассматриваться как локальные дефекты. Изменяя распределение электронной и спиновой плотности, центры избыточного железа оказывают влияние на значительную долю ионов железа в соединении, например, ≈60 % при концентрации избыточного железа ≈5 % и ≈100 % при концентрациях избыточного железа выше 10 %.
- 6. Показано, что при гелиевых температурах в Fe_{1.05}Te существует четыре магнитно неэквивалентных центров ионов железа, что может рассматриваться как соразмерная волна спиновой плотности. Магнитное состояние Fe_{1.125}Te охарактеризовано как несоразмерная волна спиновой плотности, что согласуется с представленными ранее результатами исследований данной системы методами дифракции поляризованных нейтронов [16]. Показно, что в Fe^{2a}_{0.91}Fe^{2c}_{0.09}Te_{0.5}Se_{0.5} (факторы заполнения кристаллографических позиций 2a и 2c равны, соответственно, 0.91 и 0.09) сосуществуют сверхпроводимость и слабый ближний магнитный порядок.

Цитированная литература

- Paglione, J. High-temperature superconductivity in iron-based materials / J. Paglione, R. L. Greene // Nature physics. - 2010. - V. 6, no. 9. - P. 645.
- Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity / A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh, M.-H. Du // Physical Review B. – 2008. – V. 78, no. 13. – P. 134514.
- Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure / Y. Mizuguchi, F. Tomioka,
 S. Tsuda et al. // Applied Physics Letters. 2008. V. 93, no. 15. P. 152505.
- Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 K in the superconductor Fe_{1.01}Se / T. McQueen, A. Williams, P. Stephens et al. // Physical Review Letters. - 2009. -V. 103, no. 5. - P. 057002.
- 5. Mössbauer study of the '11'iron-based superconductors parent compound $Fe_{1+x}Te$ / A. Błachowski, K. Ruebenbauer, P. Zajdel et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2012. – V. 24, no. 38. – P. 386006.
- Mössbauer studies of powdered single crystals of FeTe_{0.5}Se_{0.5} / K. Szymański, W. Olszewski,
 L. Dobrzyński et al. // Superconductor Science and Technology. 2011. V. 24, no. 10. P. 105010.
- Pressure-induced superconductivity in the iron-based ladder material BaFe₂S₃ / H. Takahashi,
 A. Sugimoto, Y. Nambu et al. // Nature materials. 2015. V. 14, no. 10. P. 1008.
- Exchange interactions in the quasi-linear-chain antiferromagnet KFeS₂ / A. Mauger, M. Escorne, C. A. Taft et al. // Physical Review B. – 1984. – V. 30, no. 9. – P. 5300.
- Bronger, W. The antiferromagnetic structures of KFeS₂, RbFeS₂, KFeSe₂ and RbFeSe₂ and the correlation between magnetic moments and crystal field calculations / W. Bronger, A. Kyas, P. Müller // Journal of Solid State Chemistry. 1987. V. 70, no. 2. Pp. 262–270.
- Johnston, D. C. Observation of the antiferromagnetic transition in the linear chain compound KFeS₂ by magnetic susceptibility and heat capacity measurements / D. C. Johnston, S. C. Mraw, A. J. Jacobson // Solid State Communications. — 1982. — V. 44, no. 2. — Pp. 255–258.
- Magnetic Heat Capacity and Susceptibility of the pseudo-One-Dimensional Magnetic Systems TlFeS₂ and TlFeSe₂ / M. A. Aldzhanov, N. G. Guseinov, G. D. Sultanov, M. D. Nadzafzade // Physica status solidi (b). – 1990. – V. 159, no. 2. – Pp. K107–K110.
- Chumakov, A. Nuclear inelastic scattering / A. Chumakov, R. Rüffer // Hyperfine Interactions. - 1998. - V. 113, no. 1-4. - Pp. 59–79.

- Hafner, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond / J. Hafner // Journal of computational chemistry. — 2008. — V. 29, no. 13. — Pp. 2044–2078.
- Landau, L. Statistical Physics, 3rd ed., Part 1 (Course of Theoretical Physics, Vol. 5) /
 L. Landau, E. Lifshitz. New-Yourk: Pergamon, 1980.
- 15. Physical properties of FeSe_{0.5}Te_{0.5} single crystals grown under different conditions /
 V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther et al. // The European Physical Journal B. 2011. V. 79, no. 3. Pp. 289-299.
- Competing spin density wave, collinear, and helical magnetism in Fe_{1+x}Te / C. Stock, E. E. Rodriguez, P. Bourges et al. // Physical Review B. - 2017. - V. 95, no. 14. - P. 144407.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Mössbauer spectroscopy evidence of intrinsic non-stoichiometry in iron telluride single crystals / Airat G. Kiiamov, Yury V. Lysogorskiy, Farit G. Vagizov et al. // Annalen der Physik. - 2017. - Vol. 529, no. 4. - P. 1600241.
- A2. Magnetic properties of the covalent chain antiferromagnet RbFeSe₂ / Z. Seidov,
 H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan et al. // Physical Review B. 2016. Vol. 94, no. 13.
 P. 134414.
- A3. Magnetic properties of chain antiferromagnets RbFeSe₂, TlFeSe₂, and TlFeS₂ / Z. Seidov,
 H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences:
 Physics. 2017. Vol. 81, no. 7. Pp. 885–887.
- A4. Vibrational properties and magnetic specific heat of the covalent chain antiferromagnet RbFeSe₂ / A. G. Kiiamov, Y. V. Lysogorskiy, F. G. Vagizov et al. // Physical Review B. - 2018. - Vol. 98, no. 21. - P. 214411.
- A5. Evidence of the Plaquette Structure of Fe_{1+x}Te Iron Telluride: Mössbauer Spectroscopy Study /Airat G. Kiiamov, Lenar R. Tagirov, Farit G. Vagizov et al. // Phys. Status Solidi B.— 2019. — P. 1800698 (DOI: 10.1002/pssb.201800698).
- A6. DFT and Mössbauer spectroscopy study of FeTe_{0.5}Se_{0.5} single crystal / A. G. Kiiamov, D. A. Tayurskii, F. G. Vagizov et al. // Pis'ma v ZhETF. — 2019. — Vol. 109, no. 5. — Pp. 256-257.
- А7. Киямов А. Г. Экспериментальные и теоретические исследования железосодержащих халькогенидов // Тезисы докладов Второго Всероссийского научного форума «Наука будущего — наука молоды».— Казань, 2016 г.— Том 1, С. 332-334.
- A8. Magnetic properties of the chain antiferromagnet RbFeSe₂ / Z. Seidov, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan et al. // Тезисы докладов XIV Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и её применения», г. Казань, 2016 г.— С. 32.
- A9. Low temperature Mössbauer study of Fe_{1.05}Te / A.G. Kiiamov, F.G. Vagizov, L.R. Tagirov et al. // Тезисы докладов XIV Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и её применения», г. Казань, 2016 г.— С. 55.
- А10. Колебательные свойства квазиодномерного антиферромагнетика RbFeSe₂ / А. Г. Киямов, Ю. В. Лысогорский, Ф. Г. Вагизов и др. // Тезисы докладов LI школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния «ФКС-2017», г. Санкт-Петербург, 2017 г.— С. 116.
- A11. Mössbauer study of a collinear spin density wave phase in $Fe_{1.125}$ Te / A. G. Kiiamov, F.

G. Vagizov, D. A. Tayurskii et al. // XV Mössbauer spectroscopy and applications: Book of Abstracts. – Sochi, 2018. – P.49.

- A12. Ab initio study of the hyperfine parameters of Fe_{1.125}Te / A. G. Kiiamov, Y. V. Lysogorskiy,
 D. A. Tayurskii et al. // XV Mössbauer spectroscopy and applications: Book of Abstracts.
 Sochi, 2018. P.50.
- A13. Mössbauer study of iron-based superconductor Fe_{1.09}Se_{0.5} Te_{0.5} / A.G. Kiiamov, A.G. Ivanova, F.G. Vagizov et al. // XV Mössbauer spectroscopy and applications: Book of Abstracts. Sochi, 2018. P.51.
- A14. Magnetic Properties of Antiferromagnetic Chain Ternary Chalcogenides TlFeS₂ and RbFeSe₂ / A. Kiiamov, F. Vagizov, L. R. Tagirov et al. // Modern development of magnetic resonance: Book of Abstracts. – Kazan, 2018. – P.153.