

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. ВЕРКІНА

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ТЕРЕХОВ АНДРІЙ ВАЛЕРІЙОВИЧ

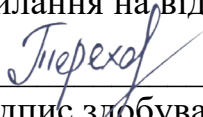
УДК 537.622; 537.312; 538.945

ДИСЕРТАЦІЯ
ЕЛЕКТРОННІ, МАГНІТНІ ТА НАДПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ
МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ПЕРЕХІДНИХ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

01.04.07-фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


Терехов А.В.
(підпис здобувача)

Науковий консультант: **Найдюк Юрій Георгійович**,
член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2025

АНОТАЦІЯ

Терехов А.В. Електронні, магнітні та надпровідні властивості мультифункціональних матеріалів на основі перехідних та рідкісноземельних елементів — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла. — Фізико-технічний інститут низьких температур Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2025.

Дисертаційна робота присвячена всебічному дослідженню фізичних процесів і явищ, що відбуваються в сучасних мультифункціональних матеріалах на основі перехідних та рідкісноземельних елементів. Такі матеріали привертають значну увагу завдяки виявленню в них гігантського магнітоопору, різноманітних магнітних перетворень, нетрадиційної надпровідності та її співіснування з магнетизмом. Глибоке розуміння цих процесів не лише поглиблює фундаментальні знання з фізики твердого тіла, а й є необхідним для створення матеріалів із заданими фізичними властивостями та їх подальшого застосування в сучасній електроніці, спінтроніці та квантових технологіях.

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми досліджень, викладено мету та задачі роботи, сформульовано основні результати, які винесено на захист, розглянута їх наукова та практична цінність, наведено дані щодо структури та обсягу дисертації. Повідомлено про апробацію результатів викладених у дисертаційній роботі на наукових конференціях. Вказано основні положення, що виносяться на захист, а також визначений особистий внесок дисертанта.

Перший розділ «Методи експериментальних досліджень та обробки даних. Технології отримання зразків» присвячено детальному опису

експериментальних методів дослідження фізичних властивостей зразків в даній роботі в широкому інтервалі температур 0,5–300 К та магнітних полях до 15 Т. Зокрема розглянуто методику вимірювання поверхневого електроопору на високих частотах за допомогою резонаторного методу, застосування мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття для визначення параметрів надпровідного стану. Викладено особливості проведення вимірювань теплоємності релаксаційним методом і дослідження електричного опору. Описано методи вивчення магнітних характеристик з використанням вібраційної магнітометрії, у тому числі з застосуванням VSM SQUID-магнітометра для точних вимірювань магнітного моменту малих зразків у слабких магнітних полях. Також окремо описано методики виготовлення досліджених в роботі матеріалів.

Другий розділ «Особливості поведінки височастотних резистивних характеристик та структурних властивостей MgB_2 поблизу переходу в надпровідний стан» присвячено всебічному дослідженню структурних змін та особливостей поведінки питомого і поверхневого електроопору в радіочастотному діапазоні (9–110 МГц) у дибориді магнію MgB_2 поблизу температури переходу в надпровідний стан ($T_c \approx 39,5$ К). Такі дослідження були проведені вперше і допомогли виявити низку цікавих особливостей поведінки цих фізичних властивостей в околиці надпровідного переходу. Зокрема було показано, що поблизу температури надпровідного переходу в MgB_2 спостерігається структурна нестійкість, яка супроводжується розкидом вимірюваних параметрів кристалічної ґратки. Нестійкість корелює по температурі з аномалією поверхневого електроопору R_s .

Вперше при вимірах температурної та частотної залежностей поверхневого електроопору $R_s(T, f)$ в надпровідному стані в MgB_2 виявлено перехід від піппардівської нелокальної межі при $T \ll T_c$ до лондонівської локальної межі поблизу T_c . Встановлено, що при $T/T_c < 0,76$ величина $R_s(T)$

добре описується експоненціальною залежністю $\exp(-\Delta/k_B T_c)$ відповідно до теорії Бардіна–Купера–Шріффера (БКШ). Отримані результати є важливими для глибшого розуміння механізмів надпровідності в MgB_2 та детально описують поведінку електроопору в області радіочастотного діапазону поблизу надпровідного переходу.

Третій розділ «Особливості поведінки магнітоопору та магнітних властивостей $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ » присвячено детальному комплексному дослідженню структурних, магнітних та електричних характеристик $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, матеріалу, який одночасно є сильним магнетиком (високі значення коерцитивної сили) та має великий додатній електричний магнітоопір при низьких температурах.

В розділі, за допомогою структурних методів показано, що досліджений полікристал $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, є текстурованим та містить дві фази — вісмутову матрицю і включення αBiMn фази.

Встановлено, що аномальна поведінка температурних залежностей намагніченості може бути пов'язана з переорієнтаційним переходом магнітних моментів Mn в αBiMn фазі внаслідок зміни знака константи магнітної анізотропії.

Виявлено, що в магнітному полі температурні залежності електроопору $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ поведуться немонотонним чином, а магнітоопір є додатним у всій області температур і досягає максимальної величини 3033% в магнітному полі 140 кЕ для орієнтації, коли магнітне поле перпендикулярне транспортному електричному струму. Крім того виявлено сильну анізотропію електроопору при вимірюваннях в магнітному полі та вздовж різних кристалографічних напрямків. Передбачається, що аномальна поведінка температурних залежностей електроопору $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ в магнітних полях в порівнянні з чистим вісмутом зумовлена впливом

внутрішнього магнетизму αBiMn фази на електропровідність вісмутової матриці і може бути пояснена в рамках багатозонної теорії.

Четвертий розділ «Магнітні, електричні та мікроконтактні дослідження халькогенідів молібдену з гадолінієм $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$)» присвячено вивченню природи особливостей надпровідного та нормального стану, які були виявлені з використання сучасних методів досліджень магнітних та електричних властивостей, а також дослідженню надпровідної щілини за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття в халькогенідах молібдену з гадолінієм $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$).

Було показано, що в сполуках $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ з високим вмістом гадолінію спостерігаються аномалії на температурних залежностях питомого електроопору $\rho(T)$. Висловлено припущення про те, що особливості на температурних залежностях електроопору $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ і $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ можуть бути зумовлені перебудовою зонної структури та появою двох каналів носіїв заряду, відповідальних за напівпровідниковий та металічний хід $\rho(T)$.

Встановлено, що температурні залежності намагніченості $M(T)$ в інтервалі температур 70–250 К для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ не мають особливостей, пов'язаних з далекодіючими магнітними перетвореннями.

Показано, що з ростом концентрації Gd в $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7, 0,9$) значення температур надпровідного переходу T_c зменшуються від 14,6 К для сполуки з $x = 0,5$ до 11,8 К для $x = 0,9$.

Вперше виявлено суттєві відхилення експериментальної залежності $H_{c2}(T)$ від теоретичної отриманої в рамках мікроскопічної теорії Вертхамера–Гельфанда–Хохенберга (ВГХ) для сполуки з високим вмістом гадолінію $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,9$), що може свідчити про суттєвий вплив на

надпровідність внутрішнього магнетизму чи наявність нетрадиційного механізму надпровідного спарювання.

Вперше за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття отримано спектри dI/dI для гетероконтакту $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8\text{--Ag}$ і зроблена оцінка величини надпровідної щілини ($\Delta \approx 1,95$ меВ при 2,6 К) та відношення $2\Delta/k_B T_c \approx 3,1$, що менше за значення 3,52 згідно теорії БКШ для традиційних надпровідників.

П'ятий розділ «Особливості надпровідного стану в пніктиді $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ » присвячено вивченню особливостей поведінки надпровідних характеристик в новому залізовмісному надпровідникові $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$.

Детальне дослідження поведінки температурної залежності верхнього критичного поля в $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ на початкових ділянках, показало, що характер цієї залежності суттєво відрізняється від спостереженої в традиційних надпровідниках. Крім того, з експериментальних даних було вперше визначено перше критичне магнітне поле H_{c1} та, відповідно, проведено оцінку значення глибини проникнення магнітного поля $\lambda \approx 9000$ Å та довжини когерентності $\xi \approx 60$ Å при 9 К, розраховано параметр Гінзбурга–Ландау $\kappa = \lambda/\xi \approx 150$. Встановлено, що значення цих параметрів відповідають випадку жорстких надпровідників.

Вперше за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття досліджено поведінку надпровідного параметра порядку Δ в сполуці $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Отримано dI/dI спектри точкових контактів $\text{Au--EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ з явно вираженими однощілинними та двощілинними характеристикам. Ці дані та відсутність занулень щілин у вимірених спектрах можуть свідчити на користь анізотропної $s_{\pm}$ -хвильової симетрії параметра порядку $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, яка раніше вже була виявлена в інших $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ сполуках.

Шостий розділ «Особливості надпровідного стану в рідкісноземельних боридах $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$. Співіснування надпровідності та магнетизму» присвячено детальному вивченню особливостей співіснування надпровідності та магнетизму з некомпенсованим магнітним моментом (феримагнетизм) в рідкісноземельних боридах родію з диспрозієм $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$.

Виявлено та досліджено ефект Воллебена («парамагнітний» ефект Мейснера), що полягає в виникненні додатного сигналу нижче T_c на температурній залежності магнітного моменту при вимірюванні в малих магнітних полях при охолодженні (режим охолодження в полі — FC).

Досліджено низькотемпературну теплоємність $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ та знайдено ознаки присутності при $T_N \approx 2,7$ К низькотемпературного магнітного переходу, типу феримагнетик-антиферомагнетик нижче за температуру надпровідного стану.

Вперше за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття досліджено поведінку надпровідного параметра порядку Δ від температури та магнітного поля. Особливу увагу зосереджено на немонотонних залежностях $\Delta(T)$ та $\Delta(H)$, а також обговорено немонотонні температурні залежності верхнього критичного поля $H_{c2}(T)$.

Сьомий розділ «Особливості надпровідного стану в рідкісноземельних боридах $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$). Співіснування надпровідності та магнетизму» присвячено детальному вивченню особливостей співіснування надпровідності та феромагнетизму в рідкісноземельному бориді родію з диспрозієм $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$, у якому родій частково заміщено рутенієм, що призводить до змін в магнітній підсистемі та впливає на надпровідні характеристики, а також аналізу того, як заміна одного магнітного рідкісноземельного іона Dy на інший — Er —

впливає на надпровідні характеристики боридів $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$).

Вперше проведені вимірювання теплоємності $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ в інтервалі температур 1,8–9 К в магнітних полях 0–10 кЕ, які порівнюються з теплоємністю ізоструктурної сполуки без заміщення родію рутенієм — $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$. В обох сполуках виявлено існування λ -аномалії, яка пов'язана з переходом в надпровідний стан і поступово пригнічується в магнітному полі. Виявлене нижче 4 К зростання теплоємності в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та пагорбоподібна аномалія з максимумом при 1,5 К у $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$, що змінюються під впливом зовнішнього магнітного поля, можуть бути пояснені появою низькотемпературного магнітного переходу та аномалією Шоттки.

Вперше в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ виявлено суттєву анізотропію температурних залежностей електроопору та верхнього критичного магнітного поля, з максимальним пригніченням надпровідності при нахилі зовнішнього магнітного поля відносно транспортного струму під кутом $\varphi = 45^\circ$. Показано, що зміна нахилу поля не впливає на нормальний стан, а виявлені особливості можуть бути пов'язані зі зміною надпровідного стану в нахилених полях.

Вперше виміряно мікроконтактні спектри андреєвського відбиття dI/dI у N–S контактах на основі магнітного надпровідника $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Виявлено аномальну поведінку надпровідної щілини у магнітному полі: зі зростанням магнітного поля параметр порядку Δ збільшується, досягаючи максимуму в полях, близьких до верхнього критичного, після чого різко зменшується до нуля. Зі зростанням температури від 1,5 К до 4,2 К, ефект дещо зменшується за величиною, а максимум зміщується до слабших полів. Разом з цим відношення $2\Delta/k_B T_c \approx 4$ більше значення 3,52 для синглетних БКШ надпровідників. Описана вище поведінка надпровідного параметра порядку може бути зумовлена наявністю нетрадиційного механізму надпровідного спарювання, цілком, ймовірно, триплетної природи.

Вперше проведено аналіз поведінки температурних залежностей електроопору та верхніх критичних полів $H_{c2}(T)$ у сполуках $Dy_{1-x}Er_xRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$) при частковому заміщенні одного магнітного рідкісноземельного елементу Dy на інший — Er. Виявлено, що $H_{c2}(T)$ в $Dy_{0,8}Er_{0,2}Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ має точку перегину при 3 КЕ, яка може бути пов'язана з низькотемпературним магнітним упорядкуванням або більш екзотичним механізмом, зумовленим переходом від звичайної синглетної до триплетної надпровідності. Вперше експериментальні залежності $H_{c2}(T)$ сполук $Dy_{1-x}Er_xRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$) підігнано в рамках теорії ВГХ з параметром Маке $\alpha > 0$, що вказує на те, що спин-парамагнітні ефекти, зумовлені магнітними обмінними взаємодіями, можуть відігравати істотну роль у пригніченні надпровідності в цих сполуках.

У цілому в роботі показано, як особливості електронної та магнітної підсистем і їхня кореляція в низці мультифункціональних матеріалів на основі перехідних і рідкісноземельних елементів можуть призводити до появи гігантського анізотропного додатного магнітоопору, багатозонної та триплетної надпровідності, ефекту Воллебена, а також співіснування надпровідності та некомпенсованого магнетизму. Отримані результати відкривають шлях до інженерії перспективних матеріалів із керованими властивостями для сучасної наноелектроніки, спинтроніки, створення чутливих сенсорів й реалізації захищених квантових обчислень.

Ключові слова: співіснування магнетизму та надпровідності, анитиферомагнетизм, феромагнетизм, феримагнетизм, мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття, триплетна надпровідність, магнітоопір, диборид магнію MgB_2 , піппардівська нелокальна та лондонівська локальна межа, халькогеніди молібдену з гадолінієм, залізовмісний пніктид $EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}$, рідкісноземельні бориди родію, ефект Воллебена.

ABSTRACT

Terekhov A.V. The electronic, magnetic and superconducting properties of multifunctional materials based on transition and rare earth elements. —
Manuscript.

Thesis for the doctor's degree in physics and mathematics by specialty 01.04.07 – solid state physics. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2025.

The thesis is devoted to a comprehensive study of physical processes and phenomena occurring in modern multifunctional materials based on transition and rare earth elements. Such materials attract considerable attention due to the discovery of giant magnetoresistance, various magnetic transformations, unconventional superconductivity, and its coexistence with magnetism. A deep understanding of these processes not only deepens fundamental knowledge of solid-state physics, but is also necessary for the creation of materials with specified physical properties and their further application in modern electronics, spintronics, and quantum technologies.

The **introduction** substantiates the relevance of the research topic, outlines the purpose and objectives of the work, presents the main results submitted for defense, considers their scientific and practical value, and provides data on the structure and scope of the dissertation. The approbation of the results presented in the dissertation work at scientific conferences and symposiums is reported. The main provisions submitted for defense are indicated, as well as the personal contribution of the dissertation is determined.

The **first section** "Methods of experimental research and data processing. Sample preparation techniques" is devoted to a detailed description of the experimental methods used to study the physical properties of the samples in this work over a wide temperature range (0.5–300 K) and in magnetic fields up to 15 T. In particular, the methodology for measuring surface electrical resistance at high

frequencies using the resonator method is discussed, as well as the application of point-contact Andreev reflection spectroscopy for determining the parameters of the superconducting state. The procedures for heat capacity measurements using the relaxation method and for electrical resistivity studies are described. Methods for investigating magnetic properties are presented, including the use of vibrating sample magnetometry (VSM) and VSM SQUID magnetometry for precise measurements of the magnetic moment of small samples in weak magnetic fields. In addition, the techniques for preparing the materials studied in this thesis are outlined.

The **second section** "Characteristics of high-frequency resistivity and structural properties of MgB_2 near the superconducting transition", is devoted to a comprehensive study of the structural changes and behaviour of bulk and surface electrical resistivity in the high-frequency range (9–110 MHz) in magnesium diboride (MgB_2) near the superconducting transition temperature ($T_c \approx 39.5$ K). These investigations, carried out for the first time, revealed a number of remarkable features in the behaviour of these physical properties near the superconducting transition. In particular, it has been shown that near the temperature of the superconducting transition in MgB_2 , a structural instability is observed which is accompanied by a scattering of the measured lattice parameters. This instability correlates in temperature with an anomaly in the surface resistivity R_s .

For the first time, measurements of the temperature and frequency dependencies of the surface resistance $R_s(T, f)$ in the superconducting state of MgB_2 revealed a transition from the Pippard nonlocal limit at $T \ll T_c$ to the London local limit near T_c . It was established that at $T/T_c < 0.76$, the temperature dependence of $R_s(T)$ is well described by an exponential behavior $\exp(-\Delta/k_B T_c)$ in accordance with BCS theory. The obtained results are crucial for a deeper understanding of the superconductivity mechanisms in MgB_2 and provide a

detailed description of the resistive behavior in the radio-frequency range near the superconducting transition.

The **third section** "Peculiarities of the behaviour of the magnetoresistance and magnetic properties of $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$ " is devoted to a detailed comprehensive study of the structural, magnetic and electrical properties of $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$, a material that is both a strong magnet (high coercive force values) and has a large positive magnetoresistance at low temperatures.

It is shown by means of structural methods that the studied polycrystal $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$ is textured and contains two phases – a bismuth matrix and inclusions of the αBiMn phase.

It was found that the anomalous behavior of the temperature dependences of the magnetization can be related to the reorientation transition of the Mn magnetic moments in the αBiMn phase due to a change in the sign of the magnetic anisotropy constant.

It was found that in a magnetic field, the temperature dependences of the electrical resistance of $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$ behave in a non-monotonic manner, and the magnetoresistance is positive in the entire temperature range and reaches a maximum value of 3033% in a magnetic field of 140 kOe for the orientation when the magnetic field is perpendicular to the transport electric current. In addition, a strong electrical resistivity anisotropy was found when measured in a magnetic field and along different crystallographic directions. It is assumed that the anomalous behavior of the temperature dependence of the electrical resistance of $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$ in magnetic fields compared to pure bismuth is due to the influence of the internal magnetism of the αBiMn phase on the electrical conductivity of the bismuth matrix and can be explained within the framework of the multiband theory.

The **fourth section** "Magnetic, electrical and point-contact spectroscopy studies of molybdenum chalcogenides with gadolinium $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5$,

0.7 and 0.9)" is devoted to the study of the nature of the features of the superconducting and normal states, which were revealed using modern methods of studying magnetic and electrical properties, as well as the study of the superconducting band gap using microcontact Andreev reflection spectroscopy in molybdenum chalcogenides with gadolinium $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5, 0.7$ and 0.9).

It has been shown that in the compounds $\text{Gd}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ and $\text{Gd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ with a high gadolinium content, anomalies in the temperature dependences of the resistivity $\rho(T)$ were observed. It is suggested that the anomalies in the temperature dependence of the electrical resistance of $\text{Gd}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ and $\text{Gd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ may be caused by the restructuring of the band structure with respect to the final compositions and the appearance of two carrier channels responsible for the semiconducting and metallic behaviour of $\rho(T)$.

It has been found that the temperature dependence of the magnetization $M(T)$ of $\text{Gd}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ in the temperature range 70–250 K does not have features associated with long-range magnetic transformations.

It is shown that with increasing Gd concentration in $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ the values of the superconducting transition temperatures T_c decrease from 14.6 K for the compound with $x = 0.5$ to 11.8 K for $x = 0.9$.

For the first time, significant deviations of the experimental dependence of $H_{c2}(T)$ from the theoretical one obtained in the framework of the microscopic Werthamer–Helfand–Hohenberg (WHH) theory for a compound with a high gadolinium content $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.9$) have been found, which may indicate a significant effect on the superconductivity of internal magnetism or the presence of an unconventional mechanism of superconducting pairing.

For the first time, the spectral dependence for the $\text{Gd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ –Ag heterocontact has been obtained by point-contact Andreev reflection spectroscopy and the superconducting band gap has been estimated ($\Delta \approx 1.95$ meV at 2.6 K).

The ratio $2\Delta/k_B T_c \approx 3.1$ is lower than the value of 3.52 predicted by BCS theory for conventional superconductors.

The **fifth section** “Features of the superconducting state in the pnictide $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ ” is devoted to the study of the behavior of superconducting characteristics in the new iron-containing superconductor $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$.

A detailed study of the behavior of the temperature dependence of the upper critical field in $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ at the initial sites showed that the nature of this dependence differs significantly from that observed in conventional superconductors. In addition, the first critical magnetic field H_{c1} was determined for the first time from the experimental data and, accordingly, the value of the magnetic field penetration depth $\lambda \approx 9000 \text{ \AA}$ and the coherence length $\xi \approx 60 \text{ \AA}$ at 9 K were estimated, and the Ginzburg-Landau parameter $\kappa = \lambda/\xi \approx 150$ was calculated. The values of these parameters were found to be consistent with the case of rigid superconductors.

For the first time, the behavior of the superconducting order parameter Δ in the $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ compound has been studied by means of microcontact Andreev reflection spectroscopy. The spectra of Au– $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ point-contacts with clearly defined single-gap and double-gap characteristics were obtained. These results, together with the absence of gap nodes in the measured spectra, may indicate the presence of an anisotropic $s_{\pm}$ -wave symmetry of the order parameter in $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$, which has been previously observed in other $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ compounds.

The **sixth section** “Features of the superconducting state in rare-earth borides $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$. Coexistence of superconductivity and magnetism” is devoted to a detailed study of the features of coexistence of superconductivity and magnetism with uncompensated magnetic moment (ferromagnetism) in rare earth rhodium borides with dysprosium $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$.

The phenomenon of the Wohllleben effect (paramagnetic Meissner effect), which consists in the appearance of a positive signal below T_c on the temperature dependence of the magnetic moment when measured in low magnetic fields during cooling (FC mode), has been discovered and studied.

The low-temperature heat capacity of $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ was studied and signs of the presence of a low-temperature magnetic transformation at $T_N \approx 2.7$ K, most likely, the ferromagnetic-antiferromagnetic transition below the superconducting temperature, were found.

The behavior of the superconducting order parameter (Δ) as a function of temperature and magnetic field is studied for the first time using point-contact Andreev reflection spectroscopy. Particular attention is paid to the nonmonotonic dependences of $\Delta(T)$ and $\Delta(H)$, and the nonmonotonic temperature dependences of the upper critical field $H_{c2}(T)$ are discussed.

The **seventh section** "Features of the superconducting state in the rare earth borides $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ and $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$). Coexistence of superconductivity and magnetism" is devoted to a detailed study of the features of coexistence of superconductivity and ferromagnetism in the rare earth rhodium boride with dysprosium $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$, in which rhodium is partially replaced by ruthenium, which leads to changes in the magnetic subsystem and affects the superconducting characteristics, as well as the analysis of how the replacement of one magnetic rare earth ion Dy with another — Er affects the superconducting characteristics of $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ borides ($x = 0, 0.2, 0.4$).

For the first time, the heat capacity of $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ has been measured in the temperature range 1.8–9 K in magnetic fields of 0–10 kOe, and compared with the heat capacity of an isostructural compound without rhodium substitution by ruthenium — $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$. In both compounds, the existence of the λ -anomaly, which is associated with the transition to the superconducting state and is gradually suppressed in a magnetic field, was revealed. The heat capacity

increase in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ below 4 K and the hump-like anomaly with a maximum at 1.5 K in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$, which change under the influence of an external magnetic field and can be explained within the framework of the appearance of a low-temperature magnetic transition and the Schottky anomaly, were found.

For the first time in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$, a significant anisotropy of the temperature dependences of the electrical resistance and the upper critical magnetic field has been found, with the strongest suppression of superconductivity at the tilt of the external magnetic field relative to the transport current at an angle of $\varphi = 45^\circ$, and it has been shown that the change in the field tilt does not affect the normal state, and the found features can be related to the change in the superconducting state in tilted fields.

The point-contact Andreev reflection spectra in N–S contacts based on the magnetic superconductor $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ have been measured for the first time. The anomalous behaviour of a superconducting gap in a magnetic field is revealed, i.e., with increasing magnetic field, the order parameter increases and reaches a maximum in fields close to the upper critical field, and then the delta value decreases sharply to zero. As the temperature increases from 1.5 K to 4.2 K, the magnitude of the effect decreases slightly and the maximum shifts to weaker fields. At the same time, the ratio $2\Delta/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 4$, which is higher than the value of 3.52 for singlet BCS superconductors. The behaviour of the superconducting order parameter described above may be due to the presence of an unconventional mechanism of superconducting pairing, most likely of triplet nature.

The behaviour of the temperature dependence of the electrical resistance and the upper critical fields $H_{\text{c}2}(T)$ in $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ compounds ($x = 0, 0.2, 0.4$) upon partial substitution of one magnetic rare earth element Dy by another — Er has been analysed for the first time. It is found that $H_{\text{c}2}(T)$ in $\text{Dy}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ has an inflection point at 3 kOe, which can be associated with low-temperature

magnetic ordering or a more exotic mechanism caused by the transition from conventional singlet to triplet superconductivity. For the first time, the experimental dependences of $H_{c2}(T)$ of $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) compounds have been fitted within the framework of WHH theory with the Maki parameter $\alpha > 0$, indicating that spin-paramagnetic effects caused by magnetic exchange interactions play a significant role in suppressing superconductivity in these compounds.

In general, the work shows how the features of the electronic and magnetic subsystems and their correlation in a number of multifunctional materials based on transition and rare earth elements can lead to the appearance of giant anisotropic positive magnetoresistance, multiband and triplet superconductivity, the Wohleben effect, coexistence of superconductivity and uncompensated magnetism. These results open the way to the engineering of advanced materials with controllable properties for modern nanoelectronics, spintronics, creation of sensitive sensors and implementation of secure quantum computing.

Key words: coexistence of magnetism and superconductivity, antiferromagnetism, ferrimagnetism, ferromagnetism, point-contact Andreev reflection spectroscopy, triplet superconductivity, magnetoresistance, magnesium diboride MgB_2 , Pippard nonlocal and London local limit, molybdenum chalcogenides with gadolinium, iron-containing pnictide $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$, rare earth rhodium borides, Wohleben effect.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. V. M. Dmitriev, N. N. Prentslau, V. N. Baumer, N. N. Galtsov, L. A. Ishchenko, A. L. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, **A. V. Terekhov**, A. I. Bykov, V. I. Liashenko, Y. B. Paderno, V. N. Paderno, “Structural and high-frequency (0-110 MHz) resistive characteristics of MgB_2 in the temperature range 5-300 K,” *Low Temperature Physics*, vol. 30, no. 4, pp. 284–291, 2004.
<https://doi.org/10.1063/1.1704614> (Q3)
2. V. M. Dmitriev, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, “Superconductivity and magnetism of $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$: Candidate for spin-triplet cooper pairing ,” *Acta Physica Polonica A*, vol. 114, no. 1, pp. 83–90, 2008. (Q3)
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.114.83>
3. V. M. Dmitriev, A. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, I. E. Kostyleva, S. A. Lachenkov, “Magnetic phase transformations and superconductivity in $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 34, no. 11, pp. 909–917, 2008. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.3009586>
4. V. M. Dmitriev, A. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, “Enhancement of the superconducting order parameter in the compound $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ at the phase transition of its magnetic subsystem from the antiferromagnetic to the ferrimagnetic state,” *Low Temperature Physics*, vol. 35, no. 5, pp. 424–425, 2009. (Q2)

<https://doi.org/10.1063/1.3132765>

5. V. M. Dmitriev, I. E. Kostyleva, E. P. Khlybov, A. J. Zaleski, **A. V. Terekhov**, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, O. E. Omel'yanovskiy, A. V. Sadakov, "Superconducting and magnetic properties of a new superconductor: $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$," *Low Temperature Physics*, vol. 35, no. 7, pp. 517–520, 2009. **(Q2)**
<https://doi.org/10.1063/1.3168636>
6. V. M. Dmitriev, E. P. Khlybov, D. S. Kondrashov, **A. V. Terekhov**, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, I. E. Kostyleva, A. J. Zaleski, "Andreev reflection spectroscopy of the new Fe-based superconductor $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$: Evidence of strong anisotropy in the order parameter," *Low Temperature Physics*, vol. 37, no.4, pp. 280–286, 2011. **(Q3)**
<https://doi.org/10.1063/1.3590753>
7. V. M. Dmitriev, **A. V. Terekhov**, A. Zaleski, E. N. Khatsko, P. S. Kalinin, A. I. Rykova, A. M. Gurevich, S. A. Glagolev, E. P. Khlybov, I. E. Kostyleva, S. A. Lachenkov, "The Volleбен effect in magnetic superconductors $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.6)," *Low Temperature Physics*, vol. 38, no. 2, pp. 191–194, 2012. **(Q3)**
<https://doi.org/10.1063/1.3681903>
8. L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, T. V. Salenkova, E. P. Khlybov, A. J. Zaleski, "Point-contact Andreev reflection spectroscopy of a magnetic superconductor $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$," *Low Temperature Physics*, vol. 38, no. 12, pp. 1106–1111, 2012. **(Q3)**
<https://doi.org/10.1063/1.4769209>
9. **A. V. Terekhov**, "Wohlleben effect in YRh_4B_4 ," *Low Temperature Physics*, vol. 39, no. 7, pp. 640–641, 2013. **(Q3)**

<https://doi.org/10.1063/1.4813705>

10. **А. В. Терехов**, И. В. Золочевский, Е. В. Христенко, Л. А. Ищенко, В. Н. Светлов, А. Залеский, Е. П. Хлыбов, С. А. Лаченков, “Увеличение сверхпроводящего параметра порядка в $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ в широком интервале магнитных полей,” *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, Серія «Фізика»*, vol. 18, no. 1075, pp. 35–39, 2013.
https://physics.karazin.ua/doc/v_18_2013/pdf/1075/35-39.pdf
11. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochevskii, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, E. V. Bezuglyi, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Suppression of superconductivity of $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ in inclined magnetic fields,” *Low Temperature Physics*, vol. 41, no. 4, pp. 350–354, 2015. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4918570>
12. V. N. Svetlov, **A. V. Terekhov**, V. B. Stepanov, A. L. Solovjov, E. V. Khristenko, O. M. Ivasishin, A. D. Shevchenko, Z. D. Kovalyuk, “Anisotropy of resistivity in $\text{Bi}_{93.99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0.01}$,” *Low Temperature Physics*, vol. 41, no. 4, pp. 314–316, 2015. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4918575>
13. V. N. Svetlov, V. B. Stepanov, **A. V. Terekhov**, E. V. Khristenko, A. D. Shevchenko, O. M. Ivasishin, Z. D. Kovalyuk, A. L. and Solovjov, “Comparison between magnetoresistivity and magnetothermopower in $\text{Bi}_{93.99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0.01}$,” *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, Серія «Фізика»*, vol. 24, pp. 17–19, 2016.
<https://periodicals.karazin.ua/physics/article/view/9199/8715>
14. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochevskii, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, E. V. Bezuglyi, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Anisotropy of electric resistance and upper critical field in magnetic superconductor $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*,

- vol. 524, no. 5, pp. 1–4, 2016. (Q2)
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.02.024>
15. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochetskii, L. A. Ishchenko, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Low-temperature specific heat of magnetic superconductors $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ and $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 42, no. 3, pp. 232–234, 2016. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4943151>
 16. **A. V. Terekhov**, A. L. Solovjov, A. I. Prokhvatilov, V. V. Meleshko, I. V. Zolochetskii, J. Ćwik, A. Los, A. D. Shevchenko, O. M. Ivasishin, Z. D. Kovalyuk, “Anomalous anisotropic magnetoresistance and magnetization in $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$,” *East Eur. J. Phys.*, vol. 4, no. 4, pp. 12–17, 2017. (Q3)
<https://doi.org/10.26565/2312-4334-2017-4-02>
 17. **A. V. Terekhov**, K. Rogacki, A. L. Solovjov, A. N. Bludov, A. I. Prokhvatilov, V. V. Meleshko, I. V. Zolochetskii, E. V. Khristenko, J. Cwik, A. Los, A. D. Shevchenko, Z. D. Kovalyuk, O. M. Ivasishin, “Features of magnetoresistance and magnetic properties in $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$,” *Low Temperature Physics*, vol. 44, no. 11, pp. 1153–1160, 2018. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.5060969>
 18. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochetskii, L. A. Ischenko, A. N. Bludov, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Magnetic ordering and specific features of its coexistence with superconductivity in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 45, no. 12, pp. 1241–1245, 2019. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0000202>
 19. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochetskii, L. A. Ischenko, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Features of the electrical resistivity as a function of temperature in $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5, 0.7$, and 0.9) superconductors,” *Low Temperature Physics*, vol. 46, no. 10, pp. 1004–1009, 2020. (Q3)

<https://doi.org/10.1063/10.0001911>

20. **A. V. Terekhov**, D. L. Bashlakov, I. V. Zolocheskii, E. V. Khristenko, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Superconducting properties of $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5, 0.7, 0.9$) compounds,” *Low Temperature Physics*, vol. 47, no. 2, pp. 110–115, 2021. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0003170>
21. **A. V. Terekhov**, V. M. Yarovyi, I. V. Zolocheskii, L. O. Ishchenko, E. V. Khristenko, “Superconductivity of rare-earth borides $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) and $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 49, no. 8, pp. 1087–1090, 2023. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0020168>
22. **A. V. Terekhov**, A. P. Kazakov, P. M. Fesenko, V. M. Yarovyi, I. V. Zolocheskii, L. O. Ishchenko, “Anomalous behaviour of the temperature dependencies of the upper critical fields in $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$),” *Low Temperature Physics*, vol. 51, no. 7, pp. 902-906, 2025. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0037033>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

23. V. M. Dmitriev, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, and **A. V. Terekhov**, “Superconductivity and magnetism of $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$: candidate for spin-triplet Cooper pairing”, 13 Krajowa Szkoła Nadprzewodnictwa (KSN13), Poland, Ładdek Zdroj, November 6–10, 2007, book of abstracts, P. 43.
24. **A. V. Terekhov**, A. I. Rykova, D. S. Kondrashev, J. Ćwik, “Observation of Wohllleben effect in magnetic superconductors $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0.4, 0.6, 0.7$ and 0.8)”, 1ST International Conference for Young Scientists

- “Low Temperature Physics – 2010”, Ukraine, Kharkiv June 7–11, 2010, book of abstracts, P. 49.
25. **A. V. Terekhov**, S. A. Glagolev, A. S. Stepanov, J. Cwik, “Electrical transport in superconductors $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x=0.5, 0.7$ and 0.9) in the temperature range 4.2-300K and magnetic fields up to 14T” 2-nd Intern. Conf. for Y. Scientists “Low Temperature Physics”, Ukraine, Kharkiv, June 6–10, 2011, book of abstracts, P. 57.
 26. **A. V. Terekhov**, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov, I. V. Zolochevskii, L. F. Rybaltchenko, A. S. Los, “Superconductivity and magnetism in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ compound”, 3-rd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics-2012”, Ukraine, Kharkiv, May 14–18, 2012, book of abstracts, P. 73.
 27. **A.V. Terekhov**, E.V. Khristenko, E.P. Khlybov, and A.J. Zaleski, “Wohllleben effect in YRh_4B_4 ”, 4-th International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics-2013”, Ukraine, Kharkiv, June 3–7, 2013, book of abstracts, P. 19.
 28. **А. В. Терехов**, И. В. Золочевский, Е. В. Христенко, Л. А. Ищенко, А. Залеский, Е. П. Хлыбов, С. А. Лаченков, “Увеличение сверхпроводящей щели в магнитном сверхпроводнике $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ в широком интервале магнитных полей”, XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 3–6 грудня, 2013, Збірка тез доповідей, С. 84.
 29. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochevskii, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov and S. A. Lachenkov, “Unusual behavior of the temperature and magnetic-field dependencies of the superconducting critical parameters in the $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, III International Workshop on Point-Contact Spectroscopy “PCS-2014”, Ukraine, Kharkiv, September 8–11, 2014, book of abstracts. P. 19.

30. O. V. Mezhen'ska, **A. V. Terekhov**, "The upper critical field of $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ superconductor", VI International Conference for Young Scientists "ICYSLTP-2015", Ukraine, Kharkiv, June 1–5, 2015, book of abstracts, P. 15.
31. **А. В. Терехов**, И. В. Золочевский, Л. А. Ищенко, А. Залеский, Е. П. Хлыбов, С. А. Лаченков, "Сверхпроводимость и магнетизм в $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ", XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 1–4 грудня, 2015, тези доповідей, С. 47.
32. В. Н. Светлов, В. Б. Степанов, А. Л. Соловьев, **А. В. Терехов**, А. Д. Шевченко, О. М. Ивасишин, З. Д. Ковалюк, "Сравнение температурной зависимости магнетосопротивления и магнетотермоэда в $\text{Bi}_{93.99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0.01}$ ", XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 1–4 грудня, 2015, тези доповідей, С. 43.
33. Е. В. Меженская, **А. В. Терехов**, "Особенности поведения температурных зависимостей верхнего критического поля в магнитном сверхпроводнике $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ", XV Регіональна наукова студентська конференція «Актуальні проблеми фізики та їх інформаційне забезпечення», Україна, Харків, 22–23 квітня, 2015, тези доповідей, С. 42.
34. **A. V. Terekhov**, O. M. Bludov, I. V. Zolocheskii, E. V. Khristenko, J. Cwik, A. Los, A. D. Shevchenko, O. M. Ivasishin, Z. D. Kovalyuk, "Huge positive magnetoresistance in polycrystalline $\text{Mn}_{11.92}\text{Bi}_{88.08}$ ", XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 5–8 грудня, 2017, тези доповідей, С. 42.
35. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, A. Zaleski, "Coexistence superconductivity and magnetism in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ", XIV

Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 1–4 грудня, 2019, тези доповідей, С. 97.

36. **A. V. Terekhov**, D. L. Bashlakov, I. V. Zolocheskii and A. Zaleski, “Resistivity properties of $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5, 0.7, 0.9$) at 2–300 K and in magnetic fields up to 9 T. Superconducting properties.”, International Advanced Study Conference Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020 “CM & LTP 2020”, Ukraine, Kharkiv, June 8–14, 2020, book of abstracts, P. 49.
37. **Andrii Terekhov**, Pavlo Fesenko, Ivan Zolocheskii, Eugene Khrystenko, “Superconductivity of rare-earth borides $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) and $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2022", Україна, Львів, 18–20 жовтня, 2022, тези доповідей, С. А9.
38. **A. V. Terekhov**, V. M. Yarovyi, P. Fesenko, I. V. Zolocheskii, E. V. Khrystenko, “Effect of Dy substitution by Eu on superconductivity in $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4$)”, III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics "CM & LTP 2023", Ukraine, Kharkiv, June 5–11, 2023, book of abstracts, P. 56.
39. **A. V. Terekhov**, V. B. Stepanov, Yu. A. Kolesnichenko, E. Löhderanta, K. Rogacki, A. L. Solovjov, “Possibility of Dirac fermions existence in $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$ ”, IV міжнародна конференція FMIE-2023, Україна, Київ, 20–21 вересня, 2023, тези доповідей, 2023, С. 36.
40. **A. V. Terekhov**, V. M. Yarovyi, I. V. Zolocheskii, L. O. Ishchenko, and E. V. Khrystenko, “Unusual superconductivity in rare earth borides $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Rh}, \text{Ru})_4\text{B}_4$ ”, The International Conference “Theoretical physics in Transcarpathia” (devoted to the Centennial Birthday Anniversary of Prof. Yu.M. Lomsadze), Ukraine, Uzhhorod, December 17–19, 2024, book of abstracts, 2024, P.282–284.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	31
ВСТУП.....	32
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБРОБКИ ДАНИХ. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ.....	44
1.1. Резонаторний метод дослідження поверхневого електроопору.....	45
1.1.1. Конструкція установки для вимірювання поверхневого електроопору.....	45
1.1.2. Методика розрахунку поверхневого електроопору.....	49
1.2. Мікроконтактна спектроскопія андреевського відбиття.....	51
1.2.1 Режими протікання струму через контакт.....	52
1.2.2. Контакти метал-надпровідник. Андреевське відбиття. Теорія БТК. Модифікована теорія БТК	55
1.2.3. Метод створення точкових контактів. Вставка з механізмом для створення точкових контактів.....	62
1.2.4. Модуляційна методика вимірювання похідних вольт- амперних характеристик точкових контактів. Принципова блок-схема вимірювальної частини.....	64
1.3. Дослідження фізичних властивостей на установці Quantum Design PPMS-9T.....	66
1.3.1. Релаксаційна методика дослідження теплоємності.....	68
1.3.2. Вимірювання електроопору на змінному струмі за допомогою вставки для PPMS-9T з пристроєм для повороту платформи зі зразком в інтервалі кутів 0–360°.....	74
1.3.3. Вимірювання магнітного моменту зразків за допомогою VSM вставки (Vibrating Sample Magnetometer) для PPMS-9T.....	78
1.3.4. Вимірювання динамічної сприйнятливості зразків за допомогою ACMS вставки (Alternating Current Measurement	

System – Вимірювальна система на змінному струмі) для PPMS-9T.....	82
1.4. Вимірювання магнітного моменту на VSM SQUID-магнітометрі (вібраційний магнітометр на основі надпровідного квантового інтерферометру).....	86
1.5. Технології отримання зразків.....	89
1.6. Висновки до Розділу 1.....	91
РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ВИСОКОЧАСТОТНИХ РЕЗИСТИВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ MgB_2 ПОБЛИЗУ ПЕРЕХОДУ В НАДПРОВІДНИЙ СТАН.....	93
2.1. Вступ.....	94
2.2. Результати рентгеноструктурних вимірювань.....	96
2.3. Питомий електроопір.....	102
2.4. Поверхневий електроопір R_s в нормальному стані.....	104
2.5. Особливості проміжного та надпровідного стану.....	108
2.6. Висновки до Розділу 2.....	112
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ЕЛЕКТРИЧНОГО МАГНІТООПОРУ ТА МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$	114
3.1. Вступ.....	115
3.2. Структурні дослідження.....	116
3.3. Магнітні дослідження.....	120
3.4. Дослідження електро- та магнітоопору.....	127
3.5. Обговорення експериментальних результатів.....	136
3.6. Висновки до Розділу 3.....	140

РОЗДІЛ 4. МАГНІТНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ І МІКРОКОНТАКТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДІВ МОЛІБДЕНУ З ГАДОЛІНІЄМ $Gd_xPb_{1-x}Mo_6S_8$ ($x = 0,5, 0,7$ ТА $0,9$).....	142
4.1. Вступ.....	144
4.2. Дослідження електроопору, магнітоопору та намагнічування в нормальному стані.....	148
4.2.1. Температурні залежності електроопору.....	148
4.2.2. Магнітоопір.....	152
4.2.3. Магнітні дослідження в $Gd_{0,9}Pb_{0,1}Mo_6S_8$	155
4.2.4. Обговорення результатів.....	156
4.3. Дослідження нижче переходу в надпровідний стан.....	157
4.3.1. Дослідження температурних залежностей електроопору в надпровідній області температур.....	157
4.3.2. Температурні залежності верхніх критичних полів.....	159
4.3.3. Мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття.....	165
4.4. Висновки до Розділу 4.....	167
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ НАДПРОВІДНОГО СТАНУ В ПНІКТИДІ $EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}$	170
5.1. Вступ.....	171
5.2. Резистивні та магнітні дослідження $EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}$ при низьких температурах поблизу переходу в надпровідний стан.....	174
5.3. Особливості поведінки температурної залежності верхнього критичного поля H_{c2} поблизу T_c . Оцінка нижнього критичного поля H_{c1} , лондоновської глибини проникнення магнітного поля λ , довжини когерентності ξ та параметра Гінзбурга–Ландау κ	177
5.4. Спектроскопія андреєвського відбиття. Особливості надпровідних спектрів. Параметр порядку та симетрія надпровідного	

спарювання.....	181
5.5. Висновки до Розділу 5.....	194
РОЗДІЛ 6. ОСОБЛИВОСТІ НАДПРОВІДНОГО СТАНУ В РІДКІСНО-ЗЕМЕЛЬНИХ БОРИДАХ $Du_{1-x}Y_xRh_4B_4$. СПІВІСНУВАННЯ НАДПРОВІДНОСТІ ТА МАГНЕТИЗМУ.....	196
6.1. Вступ.....	197
6.2. Магнітні дослідження $Du_{1-x}Y_xRh_4B_4$. Особливості магнітовпорядкованого стану та співіснування з надпровідністю.....	201
6.3. Низькотемпературна теплоємність $Du_{0,8}Y_{0,2}Rh_4B_4$	210
6.4. Мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття в $Du_{0,8}Y_{0,2}Rh_4B_4$. Особливості поведінки температурних та магнітопольових залежностей надпровідного параметру порядку.....	211
6.5. Ефект Воллебена (парамагнітний ефект Мейснера) в $Du_{1-x}Y_xRh_4B_4$	223
6.6. Висновки до Розділу 6.....	230
РОЗДІЛ 7. ОСОБЛИВОСТІ НАДПРОВІДНОГО СТАНУ В РІДКІСНО-ЗЕМЕЛЬНИХ БОРИДАХ $Du_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$ ТА $(Du_{1-x}Er_x)Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ ($x=0, 0,2, 0,4$). СПІВІСНУВАННЯ НАДПРОВІДНОСТІ ТА МАГНЕТИЗМУ.....	233
7.1. Вступ.....	235
7.2. Магнітні дослідження $Du_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$. Особливості магнітовпорядкованого стану та співіснування з надпровідністю.....	236
7.3. Низькотемпературна теплоємність магнітних надпровідників $Du_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$ та $Du_{0,6}Y_{0,4}Rh_4B_4$	241
7.4. Анізотропія електричного опору та верхнього критичного поля в магнітному надпровіднику $Du_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$	246
7.5. Мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття в	

Dy _{0,6} Y _{0,4} Rh _{3,85} Ru _{0,15} B ₄ . Особливості поведінки магнітопольових залежностей надпровідного параметру порядку.....	254
7.6. Надпровідність рідкісноземельних боридів (Dy _{1-x} Er _x)Rh _{3,8} Ru _{0,2} B ₄ (x=0, 0,2, 0,4).....	266
7.7. Висновки до Розділу 7.....	274
ВИСНОВКИ.....	277
ПОДЯКИ.....	280
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	281
Додаток А. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	317
Додаток Б. Відомості про апробацію результатів дисертації.....	325

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГЛ	(теорія) Гінзбурга–Ландау
БКШ	(теорія) Бардіна–Купера–Шріффера
РЗ	Рідкісноземельні (елементи, іони)
БТК	(теорія) Блондера–Тінкхама–Клапвіка
ВГХ	(теорія) Вертхамера–Гельфанда–Хохенберга
N-S	(контакт) нормальний метал–надпровідник
ZFC	(режим) охолодження без поля
FC	(режим) охолодження в полі
ВТНП	високотемпературні надпровідники
ARPES	фотоемісійна спектроскопія з кутовою роздільною здатністю
ПФ	поверхня Фермі
ВЕ	ефект Воллебена
ФП	фазові перетворення
ВАХ	вольт-амперні характеристики
СС	спінове скло
РККІ	(обмінна взаємодія) Рудермана–Кіттеля–Касуя–Іосиди

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження мультифункціональних матеріалів, зокрема на основі перехідних і рідкісноземельних елементів привертає увагу завдяки виявленню в них нових фізичних явищ, зокрема нетрадиційної надпровідності, супутніх їй ефектів, різноманітних магнітних перетворень та гігантського магнітоопору, що не лише поглиблює фундаментальні знання в фізиці твердого тіла, але й створює передумови для практичного застосування в сучасній електроніці, спінтроніці та квантових технологіях.

Відомими класами надпровідників, в яких можливе існування нетрадиційної надпровідності, є рідкісноземельні борида родію $\text{RE}(\text{Rh}, \text{Ru})_4\text{B}_4$ і потрійні халькогеніди молібдену $(\text{RE}, \text{Pb})\text{Mo}_6\text{S}_8$ (де RE — рідкісноземельні магнітні іони). Структурні, магнітні та надпровідні властивості зазначених матеріалів досліджені досить детально. Дані сполуки мають регулярну підгратку магнітоактивних рідкісноземельних іонів, але, тим не менш, залишаються надпровідними. Відкриття високотемпературної надпровідності в 2008 році в залізовмісній сполуці LaOFeAsF з критичною температурою надпровідного переходу $T_c \approx 26 \text{ K}$ стимулювало пошук аналогічних надпровідників з вищими температурами переходу. Перспективними магнітними матеріалами з перехідним металом Mn є тверді розчини Bi-Mn, які характеризуються високою коерцитивною силою при кімнатній температурі, яка з підвищенням температури перевищує значення для постійних магнітів на основі рідкісноземельних елементів. Ще одним цікавим мультифункціональним матеріалом є диборид магнію MgB_2 , який належить до високотемпературних надпровідників із температурою переходу в надпровідний стан близько 39 K.

Водночас існує низка невирішених питань у низькотемпературній фізиці перерахованих вище матеріалів. Зокрема, у рідкісноземельних боридах родію та рутенію з диспрозієм, частково заміщеним немагнітним

ітрієм — $(\text{Dy}, \text{Y})(\text{Rh}, \text{Ru})_4\text{B}_4$, а також у потрійних халькогенідах молібдену, де магнітний гадоліній заміщується немагнітним свинцем — $(\text{Gd}, \text{Pb})\text{Mo}_6\text{S}_8$, систематично не досліджені магнітні, електричні та теплові властивості, а також температурні та магнітопольові залежності надпровідних параметрів. Такі сполуки видаються перспективними матеріалами з можливою нетрадиційною надпровідністю та співіснуванням надпровідності й магнетизму. Надпровідний пніктид з залізом $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ є новосинтезованою сполукою, для якої дослідження магнітних, електричних і теплових властивостей, а також температурних та магнітопольових залежностей надпровідних параметрів раніше не проводилося. Крім того, відсутні систематичні дані щодо електроопору та магнітоопору в твердих розчинах Bi-Mn із низькою концентрацією марганцю. Їхня відносна дешевизна робить ці матеріали перспективними для практичних застосувань. Окремо слід відзначити практичну відсутність результатів стосовно поверхневого електроопору дибориду магнію MgB_2 у радіохвильовому діапазоні, який є одним із найбільш затребуваних у прикладних застосуваннях. Отримання цих результатів важливе для встановлення фізичних основ прогнозування та конструювання новітніх перспективних матеріалів із керованими властивостями для спінтроники й квантових обчислень.

Таким чином, описане вище коло невирішених важливих питань щодо ефектів, пов'язаних із механізмами надпровідного спарювання та співіснуванням надпровідності й магнетизму в рідкісноземельних боридах, потрійних халькогенідах та високотемпературних надпровідниках на основі заліза, та електронних явищ гігантського магнітоопору та поверхневого опору визначають **актуальність** даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано у відділі мікроконтактної спектроскопії Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України згідно тематичних планів ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України та в рамках наступних науково-дослідних робіт відомчої тематики Національної академії наук України:

- «Надпровідність та фазові переходи в чистих металах і потрійних сполуках типу ThMn_{12} » (номер державної реєстрації 0104U003039, термін виконання 2004–2006 рр.);
- «Нові явища при низьких температурах в чистих металах і в сполуках на основі рідкісних земель, молібдену та родію» (номер державної реєстрації 0107U000944, термін виконання 2007–2011 рр.);
- «Електронний транспорт у нових провідних та надпровідних системах» (номер державної реєстрації 0112U002637, термін виконання 2012–2016 рр.);
- «Функціональні властивості новітніх надпровідних сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур» (номер державної реєстрації 0117U002294, термін виконання 2017–2021 рр.);
- «Провідні, надпровідні, магнітні та сенсорні властивості новітніх функціональних матеріалів» (номер державної реєстрації 0122U001501, термін виконання 2022–2026 рр.);

в ході реалізації міжнародного проєкту міжакадемічного співробітництва — спільних українсько-польських дослідницьких проєктів, що виконувалися в рамках Протоколу про наукове співробітництво між Польською академією наук і Національною академією наук України — «Надпровідність та магнетизм $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Rh}, \text{Ru})_4\text{B}_4$ сполук» (2009–2011 рр.); «Надпровідні та магнітні властивості $(\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er})_{1-x}\text{Y}_x(\text{Rh}, \text{Ru})_4\text{B}_4$

сполук» (2012–2014 pp.); «Надпровідність та магнетизм в $(\text{Dy}, \text{Gd})_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ та $(\text{Dy}, \text{Gd})\text{Mo}_6\text{Se}_8$ сполуках» (2015–2017 pp.);

та в рамках міжнародного гранту: «Квантова динаміка в нових халькогенідних матеріалах і пристроях» (STCU № 7120, термін виконання 2024-2026 pp.).

Мета і завдання дослідження. Основною метою дисертації є виявлення впливу внутрішнього магнетизму та багатозонної електронної структури на походження аномальних електричних властивостей та нетрадиційних механізмів надпровідності у мультифункціональних матеріалах на основі перехідних і рідкісноземельних елементів.

Мета роботи та стан проблеми, що вивчається, визначили наступні конкретні **завдання дослідження**:

- проведення комплексних досліджень магнітних, теплових, електричних властивостей, а також перших похідних вольт-амперних характеристик методом мікроконтактної спектроскопії андрєєвського відбиття в рідкісноземельних боридів родію та рутенію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ (де $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ та 1), $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Rh}_{0,15}\text{B}_4$, $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$) з метою виявлення нових ефектів та дослідження особливостей співіснування надпровідності та магнетизму;
- встановлення та аналіз в рамках існуючих теорій (теорія Бардіна–Купера–Шріффера (БКШ), теорія Гінзбурга–Ландау (ГЛ), мікроскопічна теорія Вертхамера–Гельфанда–Хохенберга (ВГХ), теорія Блондера–Тінкхама–Клапвіка (БТК)) експериментальних залежностей надпровідної щільності і верхнього критичного поля від температури та магнітного поля для рідкісноземельних боридів родію та рутенію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ (де $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ та 1), $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Rh}_{0,15}\text{B}_4$, $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$);

- проведення комплексних досліджень магнітних, електричних властивостей, а також перших похідних вольт-амперних характеристик методом мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття в халькогенідах молібдену з гадолінієм $Gd_xPb_{1-x}Mo_6S_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$) з метою виявлення нових ефектів та дослідження особливостей співіснування надпровідності та магнетизму;
- встановлення експериментальних залежностей надпровідної щільності і верхнього критичного поля від температури та магнітного поля для халькогенідів молібдену з гадолінієм $Gd_xPb_{1-x}Mo_6S_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$) та аналіз отриманих даних в рамках існуючих теорій (теорія БКШ, теорія ГЛ, мікроскопічна теорія ВГХ, теорія БТК);
- проведення комплексних досліджень магнітних, електричних властивостей, а також перших похідних вольт-амперних характеристик методом мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття в пніктіді $EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}$ з метою виявлення нових ефектів та особливостей співіснування надпровідності та магнетизму;
- встановлення експериментальних залежностей надпровідної щільності і верхнього критичного поля від температури та магнітного поля в пніктіді $EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}$ та аналіз отриманих даних в рамках існуючих теорій (теорія БКШ, теорія ГЛ, мікроскопічна теорія ВГХ, теорія БТК);
- дослідження поведінки поверхневого електроопору в MgB_2 при різних частотах в інтервалах температур близьких до переходу в надпровідний стан та аналіз отриманих даних в рамках існуючих теорій;
- детальні дослідження електроопору в магнітних полях та особливостей поведінки магнітних властивостей в твердих розчинах $Bi-Mn$, які дозволяють встановити взаємозв'язки між спіноювою, електронною та фононною системами елементарних збуджень в цих матеріалах.

Об'єктом дослідження фізичні явища в сучасних мультифункціональних матеріалах на основі рідкісноземельних та перехідних елементів, зокрема співіснування надпровідності та магнетизму, багатозонна і триплетна надпровідність та супутні їм явища, фазові перетворення, гігантський магнітоопір.

Предметом дослідження є закономірності співіснування та взаємодії між електронною та магнітною підсистемами, що лежать в основі цих явищ.

Методи дослідження. Для вирішення задач дисертаційної роботи було використано сучасний комплекс експериментальних методів. Обґрунтованість висновків, що отримані в ході виконання дисертаційної роботи, зумовлені використанням комплексного підходу в дослідженнях, що поєднував дослідження теплових, електричних, магнітних властивостей, а також перших похідних вольт-амперних характеристик в контактах типу нормальний метал-надпровідник. Вимірювання теплоємності проводилося релаксаційним методом, електроопору на змінному струмі — чотирьохконтактним методом та магнітних властивостей — вібраційною магнітометрією з використанням комерційної установці PPMS-9T «Quantum Design», магнітного спектрометру «Oxford Instruments» та VSM SQUID-магнітометра. Вимірювання питомого електроопору на постійному струмі були виконані чотирьохконтактним методом, поверхневого електроопору — резонаторним методом та методом мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття були отримані перші похідні вольт-амперних характеристик на експериментальних установках, розроблених у відділі мікроконтактної спектроскопії Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України.

Наукова новизна отриманих результатів. Наукові положення та результати, які подано на захист в рамках дисертаційної роботи є новими,

отриманими вперше та повністю оригінальними. Основні результати наведено нижче:

- Виявлено аномальну поведінку температурних залежностей електроопору, гігантський додатний магнітоопір та сильну анізотропію електричного транспорту в твердому розчині $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, що пояснено в рамках багатозонної теорії впливом внутрішнього магнетизму фази $\alpha\text{-BiMn}$ на електропровідність вісмутової матриці.
- Виявлено аномальну поведінку температурної залежності верхнього критичного поля для сполуки з високим вмістом гадолінію $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,9$), яка є непритаманною надпровідникам з ізотропним s-хвильовим куперівським спарюванням та слабкою електрон-фононою взаємодією.
- Встановлено методом мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття, що в $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ реалізується механізм надпровідного спарювання, відмінний від характерного для традиційних надпровідників.
- Спостережено аномальну температурну залежність верхнього критичного поля для $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ у слабких полях, яка принципово відрізняється від залежностей в класичних надпровідниках, вказуючи на специфічний механізм надпровідності в цьому матеріалі.
- Встановлено наявність одно- та двощілинних спектрів андреевського відбиття в точкових контактах $\text{Au-EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, що обумовлено наявністю анізотропної $s_{\pm}$ -симетрії надпровідного параметра порядку в цій сполуці.
- Доведено, що в рідкісноземельних боридах родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$) та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ перехід в надпровідний стан відбувається з феримагнітного або феромагнітного, а зі зниженням температури відбувається перехід в антиферомагнітний стан без руйнування надпровідності.

- Виявлено аномальну поведінку верхнього критичного поля та надпровідної щільності від температури і магнітного поля в рідкісноземельних боридах родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$), $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$), несприятливим звичайним синглетним надпровідникам, що свідчить про існування нетрадиційного механізму надпровідного спарювання.
- Виявлено ефект Воллєбена (“парамагнітний” ефект Мейснера) нижче температури надпровідного переходу в рідкісноземельних боридах родію, як в магнітних сполуках $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0,2, 0,3, 0,4$ та $0,6$), так і в немагнітному матеріалі — YRh_4B_4 .
- У дибориді магнію MgB_2 виявлено перехід від піппардівської нелокальної межі при температурах, значно нижчих за критичну температуру надпровідного переходу, до лондонівської локальної межі поблизу цієї температури.

Практичне значення одержаних результатів. Рідкісноземельні борида родію з диспрозієм: $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$, $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$, $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$) та халькогеніди молібдену з гадолінієм $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$) завдяки співіснуванню в них надпровідності та магнетизму, нетривіальній поведінці надпровідних параметрів можуть бути кандидатами в триплетні надпровідники, які можуть використовуватись в спінтроніці внаслідок бездисипативного переносу струму поляризованими за спіном куперівськими парами. Також триплетні надпровідники можуть бути використані для створення станів Майорани (стабільних у часі та стійких до зовнішніх впливів), які пропонується використовувати при розробці топологічних квантових комп'ютерів. Всебічне дослідження пніктиду $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ та дибориду магнію MgB_2 важливе при пошуку матеріалів з високими температурами надпровідного переходу та високими критичними магнітними полями, завдяки чому їх

можна буде використовувати для розробки пристроїв з розширеним функціоналом, застосуванні в машинобудуванні, енергетиці, космічній та інших галузях. Високі значення магнітоопору та коерцитивної сили можуть сприяти використанню твердого розчину $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ одночасно в якості датчику магнітного поля та як високотемпературний постійний магніт, який може замінити вище кімнатних температур дорогі магніти на базі рідкісноземельних елементів. Крім того, цей матеріал може використовуватись в новій галузі електроніки — велітроніці (*valleytronics*) в якій передбачається керувати таким ступенем свободи як долини, локальні максимуми/мінімуми у валентній зоні або зоні провідності багатодолинних напівпровідників та напівметалів. Пропонується створювати на базі долин кубіти для квантових комп'ютерів.

Особистий внесок здобувача полягає в формулюванні наукового напрямку та постановці наукових завдань дисертаційної роботи, виборі об'єктів дослідження, аналізі та систематизації експериментальних та теоретичних результатів за темою дисертації.

Публікації, які складають зміст дисертації, виконані здобувачем особисто та у співавторстві. У всіх наведених роботах Терехов А.В. брав безпосередню участь у постановці задач, плануванні та проведенні експериментів, обробці результатів, інтерпретації експериментальних даних та написанні статей. Дисертант був провідною особою при виборі та обґрунтуванні напрямків досліджень, постановці конкретних завдань, йому належить основна роль у проведенні експериментальних досліджень, головний внесок у написанні статей, аналіз та інтерпретація результатів та теоретичні розрахунки. Всі розрахунки, які були проведені для температурних залежностей верхніх критичних полів в рамках теорії ВГХ, виконані персонально автором. Дисертантом особисто було виявлено ефект Воллебена в рідкісноземельних боридах родію та обґрунтовано його

природу. Автором також самостійно було виявлено особливості співіснування надпровідності та магнетизму та проаналізовано природу надпровідності в рідкоземельних бориди родію і потрійних халькогенідах молібдену з магнітними рідкісноземельними іонами, які входять до даної роботи. Дисертант особисто встановив існування гігантського магнітоопору та аномальної поведінки електроопору в твердому розчині $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ та пояснив їх у межах багатозонної теорії впливом внутрішнього магнетизму фази $\alpha\text{-BiMn}$ на електропровідність вісмуткової матриці.

Автором сформульовано та обґрунтовано висновки, узагальнення та положення всіх розділів дисертації. Використані в дисертації ідеї, положення та результати інших авторів та співавторів наукових публікацій мають відповідні посилання. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів роботи. Результати роботи були представлені на багатьох вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, у тому числі:

- 13 Krajowa Szkoła Nadprzewodnictwa (KSN13) (Laddek Zdroj, Poland, November 6–10, 2007);
- 1ST International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics (Kharkov, Ukraine, June 7–11, 2010);
- 2-nd Intern. Conf. for Y. Scientists “Low Temperature Physics” (Kharkiv, Ukraine, June 6–10, 2011);
- 3-rd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics-2012” (Kharkiv, Ukraine, May 14–18, 2012);
- 4-th International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics-2013” (Kharkiv, Ukraine, June 3–7, 2013);
- XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 3–6 грудня, 2013);

- III International Workshop on Point-Contact Spectroscopy “PCS-2014” (Kharkiv, Ukraine, September 8–11, 2014);
- VI International Conference for Young Scientists “ICYS–LTP–2015” (Kharkiv, Ukraine, June 1–5, 2015);
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 1–4 грудня, 2015);
- XV Регіональна наукова студентська конференція «Актуальні проблеми фізики та їх інформаційне забезпечення» (Харків, Україна, 22–23 квітня, 2015);
- XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 5–8 грудня, 2017);
- XIV Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 1–4 грудня, 2019);
- International Advanced Study Conference Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020 “CM & LTP 2020” (Kharkiv, Ukraine, June 8–14, 2020).
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА-2022” (Львів, Україна, 18–20 жовтня, 2020).
- III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics “CM & LTP 2023” (Kharkiv, Ukraine, June 5–11, 2023).
- IV міжнародна конференція «FMIE-2023», (Київ, Україна, 20–21 вересня, 2023).
- The International Conference “Theoretical physics in Transcarpathia” (devoted to the Centennial Birthday Anniversary of Prof. Yu.M. Lomsadze) (Kharkiv, Uzhhorod, December 17–19, 2024).

Результати, викладені в дисертації, доповідалися і обговорювалися на наукових семінарах відділу мікроконтактної спектроскопії та на Науковій раді “Електронні властивості провідних та надпровідних систем” ФТІНТ

імені Б.І. Веркіна НАН України, на міжнародних наукових семінарах в Інституті низьких температур та структурних досліджень Польської академії наук (м. Вроцлав, Польща) та Міжнародній лабораторії високих магнітних полів та низьких температур (м. Вроцлав, Польща) під час наукових відряджень та наукового стажування здобувача в рамках спільних україно-польських проектів. Співпраця дисертанта з авторитетними закордонними науковими командами та участь в міжнародних проектах в рамках дисертаційних досліджень свідчить про апробацію отриманих наукових результатів на високому міжнародному рівні.

Публікації. Результати досліджень опубліковано у 22 статтях у провідних рецензованих вітчизняних і іноземних журналах [22], і в 18 тезах доповідей на наукових вітчизняних та міжнародних конференціях [23–40].

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить **297** найменувань. Дисертація містить **108** рисунків та **3** таблиці. Додаток А (список публікацій здобувача за темою дисертації) займає **8** сторінок. Додаток Б (відомості про апробацію результатів дисертації) займає **2** сторінки. Повний обсяг — **326** сторінок.

РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБРОБКИ ДАНИХ. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЗРАЗКІВ.

Для більш глибокого розуміння фізичних процесів, що відбуваються в досліджуваних в даній роботі матеріалах використовується комплексний підхід із залученням ряду методик з вивчення магнітних, електричних і теплових властивостей.

У **підрозділі 1.1** детально описано резонаторний метод, який використовується для дослідження поверхневого електроопору зразків в діапазоні високих частот.

Підрозділ 1.2 присвячено мікроконтактній спектроскопії (МК) андреевського відбиття (перші похідні вольт-амперних характеристик), яка дає можливість визначити величину надпровідної щілини та вивчити характер її поведінки від температури та магнітного поля.

В **підрозділі 1.3.1** описано релаксаційну методику дослідження теплоємності на установці PPMS-9T (виробництва фірми «Quantum Design», США), а в **підрозділі 1.3.2** увага приділяється вимірюванням електроопору чотирьохконтактним методом на змінному струмі в магнітних полях направлених під різними кутами до транспортного току через зразок на цій же установці.

Дослідження магнітних властивостей (магнітний момент та динамічна сприйнятливість) виконувались за допомогою вібраційної магнітометрії на комерційній установці PPMS-9T. Особливості цих вимірювань описано в підрозділах **1.3.3** та **1.3.4**, відповідно.

Останній **підрозділ 1.4** присвячено опису вимірювань за допомогою вібраційного магнітометру на основі надпровідного квантового інтерферометру (VSM SQUID-магнітометр), який використовувався для

вимірювання магнітного моменту маленьких зразків в слабких магнітних полях.

1.1. Резонаторний метод дослідження поверхневого електроопору

В даний час все частіше доводиться працювати із зразками, які мають маленькі розміри порядку декількох міліметрів і складну геометрію, що сильно ускладнює дослідження електричного транспорту чотирьохзондовим методом. У таких випадках альтернативою чотирьохзондовому може бути резонаторний метод дослідження резистивних характеристик. Крім того, дослідження поведінки електричного транспорту при високих частотах може дати додаткову інформацію для розуміння природи фізичних явищ в досліджуваних матеріалах.

У даній роботі вимірювання поверхневого електроопору (R_s) резонаторним методом проводилося в інтервалі температур 5–300 К та частотах до 100 МГц.

Відносна похибка у визначенні резистивних характеристик, вимірюваних резонаторним методом, становила 0,5–2%. Температура зразка стабілізувалася з точністю $\pm 0,25$ К в області 30–300 К та $\pm 0,1$ К при $T < 30$ К. Такі високоточні вимірювання дозволили отримати низку важливих результатів, які розглядаються в цьому розділі.

1.1.1. Конструкція установки для вимірювання поверхневого електроопору.

В даній роботі для вимірювання поверхневого електроопору було використано установку, яка представлена на рис.1.1 і була спроектована та побудована у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України. Її основними вузлами є: азотна 1 – посудина Дьюара, 2 – робоча камера, 3 – кріогенний вентиль. Робоча камера являє собою вакуумовану ємність, в яку через сифон 4 пропускається

гелій. Усередині розміщено мідний екран 5, сталий електромагніт 6, два константанові електронагрівачі 7 і 8 та мідну платформу 9. У нижній частині останньої кріпляться германієвий термометр електроопору 10 та вимірювальна комірка 11. Хороший тепловий контакт датчика температури з мідною платформою забезпечується за допомогою вакуумного мастила. Вимірювальні дроти 12 та коаксіальні лінії 13 заведені в робочу камеру через вакуумні вводи 14 і трубку з нержавіючої сталі 15. У нижній частині сталеві трубки знаходиться фланець 16, до якого прикріплюється мідна платформа 9 з вимірювальною коміркою 11. Охолодження зразка до потрібної температури здійснюється пропусканням парів рідкого гелію з переносної посудини Дьюара через робочу камеру 2 та вакуумний вентиль 4.

Підтримка потрібної температури з високою точністю здійснюється за допомогою системи регулювання 17 [41], яка включає в себе набірний пристрій 18, аналого-цифровий перетворювач 19, вимірювальний прилад (вольтметр Щ-300) 20, цифровий компаратор 21. Спочатку за допомогою набірною пристрою 18 виставляється значення напруги, яке відповідає заданій температурі. Сигнал від пристрою 18 (позначимо як А) переводиться перетворювачем 19 в двійковий код. Температура середовища фіксується температурним датчиком, сигнал від якого (позначимо як В) надходить на вхід вимірювального приладу 20, де також перетворюється в двійковий код. Сигнали А та В у двійковому коді подаються на вхід цифрового компаратора 21. Реалізується одне з трьох співвідношень:

$A > B$ — температура яка регулюється вища за ту, яка встановлюється;

$A = B$ — температура яка регулюється дорівнює тій, яка встановлюється;

$A < B$ — температура яка регулюється нижча тієї, яка встановлюється.

У першому випадку пристрій комутації відкриває вакуумний вентиль 3, що призводить до впуску в робочу камеру холодного газу з транспортної

посудини Дьюара і зниження температури вимірювальної комірки зі зразком. Якщо $A < B$, пристрій комутації включає нагрівачі 7 та 8 і температура середовища підвищується. При $A = B$ сигнал помилки відсутній, тому вентиль перекритий, а нагрівачі відключені від джерела живлення.

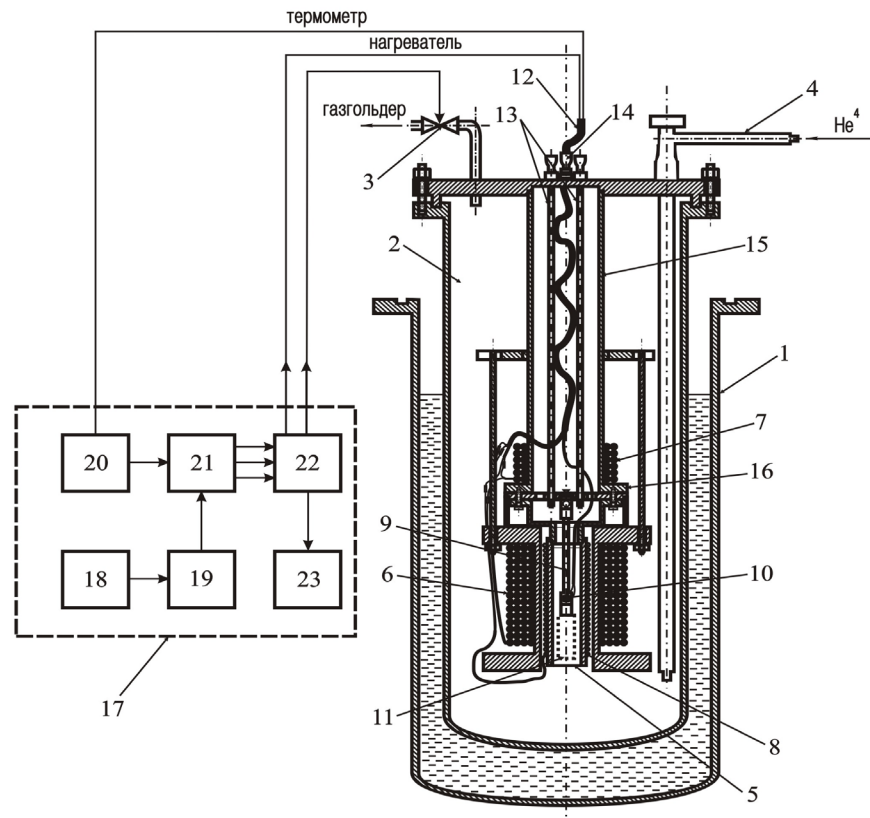


Рис. 1.1. Схема установки для дослідження поверхневого електроопору резонаторним методом. 1 – азотна посудина Дьюара; 2 – робоча камера; 3 – криогенний вентиль; 4 – сифон; 5 – мідний екран; 6 – сталій електромагніт; 7,8 – константанові нагрівачі; 9 – мідна платформа; 10 – германієвий термометр електроопору; 11 – вимірювальна комірка; 12 – вимірювальні дроти; 13 – коаксіальні лінії; 14 – вакуумні вводи; 15 – трубка з нержавіючої сталі; 16 – фланець; 17 – система регулювання температури; 18 – набірний пристрій; 19 – перетворювач коду; 20 – вимірювальний прилад (вольтметр Щ-300); 21 – цифровий компаратор; 22 – пристрій комутації; 23 – пристрій індикації.

Вимірювальна комірка для дослідження поверхневого електроопору приведена на рис. 1.2. Вона являє собою коливальний контур, що складається

з конденсатора 1 та котушки індуктивності 2, всередині якої розміщувався досліджуваний зразок 3. Один з виводів котушки індуктивності та конденсатора закріплюється на мідній платформі (позначена 9 на рис. 1.1). Лінії зв'язку 4 і 5 під'єднуються за допомогою пайки до коаксіальних ліній. Для вимірювального контуру використовувався перероблений автором роботи конденсатор марки КСО (конденсатор слюдяний опресований), в якому олов'яно-свинцева пайка на виводах замінювалась на індієву. Даний припій застосовується при з'єднанні всіх елементів коливального контуру, що під час вимірювань у діапазоні температур, вищих за температуру рідкого гелію, усуває ефекти, обумовлені переходом частини коливального контуру в надпровідний стан (в нашому випадку це температури нижче надпровідного переходу індію $T_c \approx 3,4\text{--}3,5\text{ K}$). Для вивчення анізотропії електропровідності зразки розташовувалися всередині котушки індуктивності в двох орієнтаціях рис. 1.2а, б. Напрямок напруженості магнітного поля соленоїда (H) завжди співпадав з віссю котушки індуктивності.

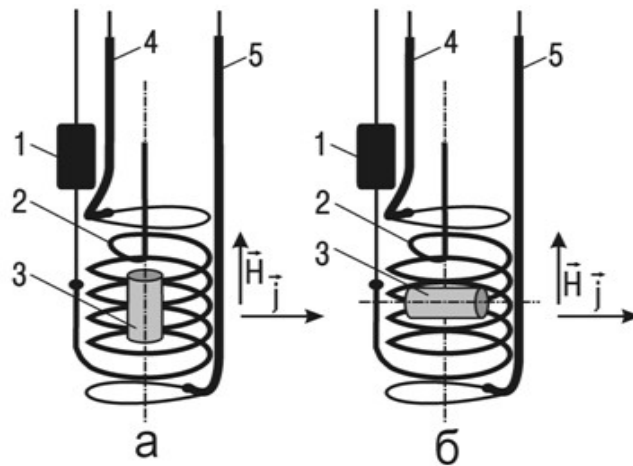


Рис. 1.2. Вимірювальна комірка для дослідження поверхневого електроопору.

1 – конденсатор; 2 – котушка індуктивності; 3 – зразок; 4,5 – лінії зв'язку.

1.1.2. Методика розрахунку поверхневого електроопору.

Поверхневий електроопір зразків визначався за допомогою резонаторного методу на високих частотах (від десятків до сотні мегагерц) [42]. Зразок розміщувався в магнітному полі резонансної системи, виконаної з матеріалу, який мав відомий у всьому досліджуваному інтервалі температур поверхневий електроопір — R_p . Поверхневий електроопір зразка — R_s розраховувався зі зміни добротності резонансної системи, зумовленої омичними втратами в матеріалі.

Безпосередньо вимірюваними в експерименті параметрами були амплітудно-частотні характеристики контуру (резонансна частота і ширина смуги пропускання резонансної системи), знайдені з резонансної кривої, отриманої за допомогою аналізатора спектру СК4-59, які пов'язані з добротністю співвідношенням [43]:

$$Q = \frac{f_0}{2\Delta f} \quad (1.1)$$

де f_0 — резонансна частота, Гц,

$2\Delta f$ — смуга пропускання контуру на рівні 0,707 при вимірюванні вхідної і вихідної напруги, Гц.

В даних вимірюваннях реалізувалися умови малих внесених омичних втрат в резонансну систему і малого коефіцієнта зв'язку, що дозволяє розраховувати R_s за формулою, наведеною в роботі [42]:

$$R_s = R_e \frac{Q_0 - Q_d}{Q_0 - Q_e} \cdot \frac{Q_e}{Q_d}, \quad (1.2)$$

де R_e — поверхневий електроопір еталонного зразка, Ом,

Q_0 — добротність резонансної системи без зразка,

Q_e — добротність резонансної системи з еталонним зразком,

Q_d — добротність резонансної системи зі зразком, що досліджується.

З формули 1.2 випливає, що для знаходження поверхневого електроопору необхідно знати добротності як коливального контуру як без зразка, так і з досліджуваним та еталонним зразками.

В якості матеріалу для виготовлення еталонного зразка використовувався індій. Для отримання еталона виготовлялася форма безпосередньо по вимірюваному зразку. В якості шихти використовувалися дрібнодисперсні вологі сіль або цукор. Після вилучення зразка та просушування шихти форма заливалася розплавленим індієм. Потім шихта розчинялася у воді і одержувався еталонний зразок відповідний за розміром та формою тому, який досліджувався. При вимірюванні омичних втрат еталонний і вимірюваний зразки по черзі ідентично розташовувалися в котушці індуктивності коливального контуру. Поверхневий опір індію, в свою чергу, контролювався іншим еталонним матеріалом (відпалена при оптимальній температурі мідь).

Формула (1.2) для розрахунку R_s досить громіздка і вимагає знаходження значень Q_0 , Q_e , Q_d та R_e у всьому досліджуваному інтервалі температур. Для спрощення розрахунку поверхневого електроопору зразка можна скористатися ще одним виразом, представленим в роботі [42]:

$$R_s = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{G}{Q_d} - R_p \right), \quad (1.3)$$

де R_p — поверхневий електроопір матеріалу резонансної системи,
 G — геометричний фактор резонансної системи,
 k — коефіцієнт включення.

Коефіцієнт включення однаковий у разі еталонного і досліджуваного зразка, передбачається незалежним від температури і визначається за формулою [42]:

$$k = \frac{R_p}{R_e} \cdot \left(\frac{Q_0}{Q_e} - 1 \right), \quad (1.4)$$

Поверхневий електроопір матеріалу резонансної системи в формулах (1.3) та (1.4) визначається за виразом:

$$R_p = \frac{G}{Q_0}, \quad (1.5)$$

Геометричний фактор (G), як і коефіцієнт включення не залежить від температури та обчислюється як:

$$G = \frac{2\pi^2 f_0 L d}{l}, \quad (1.6)$$

де L — індуктивність коливального контуру,

l та d — довжина і діаметр проводу, з якого виготовлений коливальний контур.

Відносна похибка у визначенні поверхневого електроопору зразка за допомогою резонаторного методу не перевищує 2%.

Для вимірювань резистивних властивостей досліджуваних матеріалів в слабких магнітних полях $0-7 \cdot 10^3$ Е, вимірювальна комірка зі зразком розміщувалась в соленоїді з міді. Величина магнітного поля розраховувалася за значенням струму від джерела живлення. Калібрування соленоїда було проведено за допомогою датчика Хола.

1.2. Мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття

В якості важливого інструменту для дослідження природи надпровідності в цій роботі була задіяна мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття, яка дала можливість визначити величину надпровідної щільності і вивчити характер її поведінки від температури і магнітного поля в рідкісноземельних борідах родію та фазах Шевреля. В цьому підрозділі докладно буде описано режими протікання струму через точковий контакт, фізику андреєвського відбиття, а також методику

вимірювання першої похідної вольт-амперної характеристики та описано обладнання, що застосовувалося в дослідженнях.

Установка для вимірювання мікроконтактних спектрів дозволяла проводити дослідження в інтервалі температур 1,5–300 К та в інтервалі магнітних полів до 5 Тл. Магнітне поле створювалось за допомогою надпровідного соленоїда, який розміщувався в гелієвому дьюарі, та був виготовлений в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАНУ у відділі мікроконтактної спектроскопії при безпосередній участі автора даної роботи.

1.2.1 Режими протікання струму через контакт.

Об'єктом досліджень даної методики є точкові контакти — електричні контакти мікроскопічних розмірів, утворені між двома масивними електродами, які стикаються на малій площі. Розміри таких контактів сумірні з характерними мікроскопічними довжинами (довжиною когерентності, довжиною вільного пробігу електронів, та ін.). Дослідження провідності точкових контактів, а особливо перших та других похідних вольт-амперних характеристик дають можливість отримувати інформацію про енергію характерних фононних та магнонних збуджень, Дебаєвську енергію, величину надпровідної щілини та ін.

В залежності від розмірів точкових контактів (d) відносно довжини вільного пробігу електронів (l) виділяються три режими протікання струму (рис.1.3) [44]:

1) **балістичний режим** для якого $d \ll l_i, l_e$, де l_i, l_e — непружна (імпульсна) й пружна довжини вільного пробігу електронів, що відповідають релаксації по імпульсах та енергії; d — характерний розмір (діаметр) точкового контакту. Середню довжину вільного пробігу можна записати як:

$$1/l = 1/l_i + 1/l_e, \quad (1.7)$$

Тоді, можна записати ще одну нерівність для балістичного режиму: $d \ll l_i$.

Слід зазначити, що електрони в балістичному режимі рухаються по прямих лініях у полі електричного потенціалу (рис. 1.3а), зосередженого в області мікрозвуження (рис. 1.3а). Для розрахунку величини опору контакту в даному випадку використовують формулу Шарвіна [44]:

$$R_{sh} = 16\rho l / 3\pi d^2. \quad (1.8)$$

2) **дифузійний режим** спостерігається при існування в контакті домішок та дефектів. В цьому режимі траєкторії руху електронів мають вигляд ламаних ліній (рис. 1.3б) і виконується нерівність $d \ll \Lambda$, де Λ — дифузійна довжина енергетичної релаксації, яку можна визначити з виразу:

$$\Lambda = \sqrt{l_i l_e} / 3 \quad (1.9)$$

Якщо в цьому режимі існує достатньо велика Λ , так що виконується нерівність $l_i \ll d \ll \Lambda$, тоді можна говорити про те, що можливості мікроконтактної спектроскопії в цьому випадку такі ж самі, як і у випадку балістичного режиму. Інтенсивність мікроконтактних спектрів в випадку дифузійного режиму зменшується в l_i/d раз.

Для розрахунку величини опору точкового контакту в випадку дифузійного режиму використовують формулу Векслера [44]:

$$R_v = 16\rho l / 3\pi d^2 + \beta\rho/d, \quad (1.10)$$

де β — величина, що приблизно дорівнює 1 при $l_i \ll d$, ρ — питомий електроопір.

3) **тепловий режим** спостерігається в точкових сильно забруднених контактах великого розміру, для яких виконується нерівність $l_i, l_e \ll d$. Усередині таких контактів спостерігається істотний джоулів розігрів і збільшення температури зі зростанням напруги. В цьому режимі можливо тільки отримання інформації стосовно температурної залежності питомого

електроопору контакту і розподілу квазічастинкових станів по енергії [45, 46].

Електричний опір контакту в тепловому режимі знаходиться за формулою Максвелла [44]:

$$R_M = \rho/d. \quad (1.11)$$

В тепловому режимі температура в центрі T_{PC} точкового контакту може бути оцінена згідно з виразом [47, 48]:

$$T_{PC}^2 = T_{bath}^2 + V^2/4L, \quad (1.12)$$

де T_{bath} — температура ванни, V — електрична напруга, що прикладається до контакту, $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ — число Лоренца.

В випадку, коли $T_{bath} \rightarrow 0$ чи $T_{bath} \ll T_{PC}$:

$$T_{PC} = V/2\sqrt{L}. \quad (1.13)$$

З цього виразу при гелієвих температурах дуже просто оцінити температуру в точковому контакті.

Також є справедливим вираз:

$$eV = (2\pi/\sqrt{3})k_B T_{PC} = 3,63k_B T_{PC}. \quad (1.14)$$

Для вольт-амперної характеристики контакту:

$$I(V) = Vd \int_0^1 \frac{dx}{\rho(T_{PC}(1-x^2)^{1/2})} \quad (1.15)$$

Для однозначного визначення теплового режиму, виміряні вольт-амперні характеристики чи їх перші похідні порівнюються з розрахованими за формулою (1.15). При цьому необхідно мати виміряні температурні залежності питомого опору $\rho(T)$.

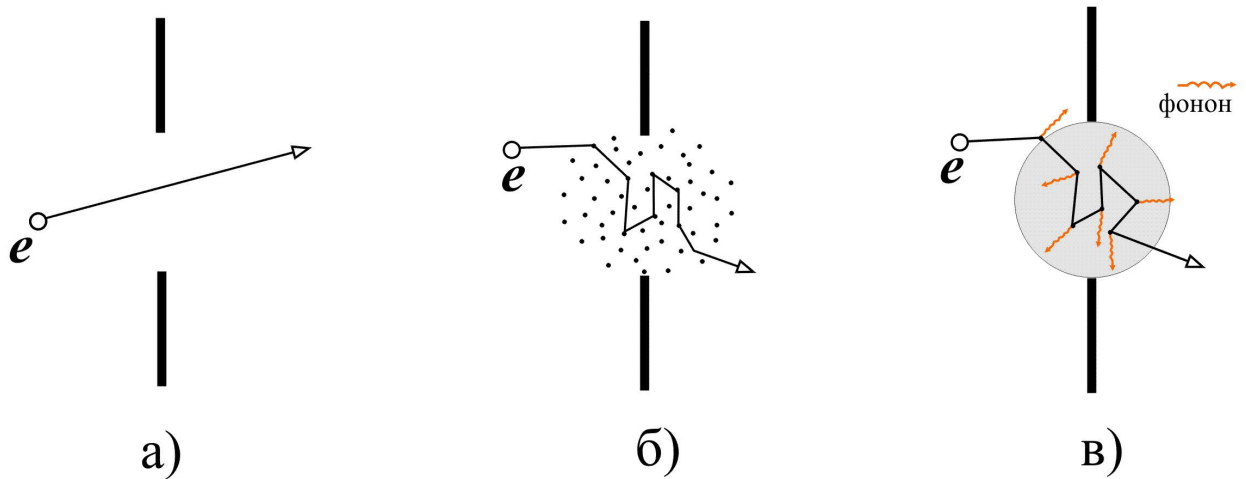


Рис. 1.3. Траєкторії руху електронів для балістичного (а), дифузійного (б) та теплового (в) режимів [44].

1.2.2. Контакти метал-надпровідник. Андреєвське відбиття. Теорія БТК. Модифікована теорія БТК.

В даній роботі для вивчення поведінки надпровідної щілини (Δ) створювались точкові контакти між електродом з нормального металу (срібло, золото) та досліджуваним надпровідним матеріалом, так звані N–S контакти. При цьому якщо при напрузі $eV > \Delta$ більшість електронів прямо проходять через N–S границю над надпровідною щілиною без перешкод, то в випадку коли $eV < \Delta$, спостерігається андреєвське відбиття [50–52] — процес, у якому електрон, що влітає в надпровідник, утворює з іншим електроном в надпровіднику куперівську пару, а в нормальному металі, в рамках закону збереження імпульсу, з'являється дірка, яка має напрямок руху протилежний електрону (рис. 1.4). Таке відображення подвоює сумарний струм в контакті, тобто зменшує опір в два рази.

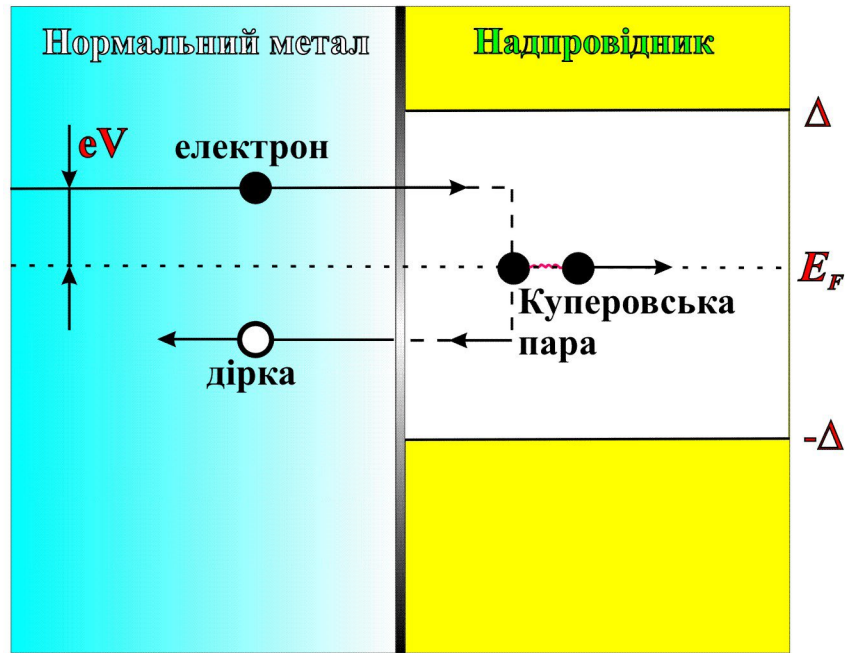


Рис. 1.4. Схематичне зображення процесу андреєвського відбиття на границі «нормальний метал–надпровідник». E_F — рівень Фермі (44).

У 1982 році Блондер, Тінкхам і Клапвік опублікували роботу [51], в якій, в рамках концепції андреєвського відбиття, розрахували ймовірність відбиття і проходження заряджених частинок через N–S границю (БТК теорія), використовуючи рівняння Боголюбова-де Жена при зміні провідності контакту від металічної до тунельної. В цій же роботі також було розраховано вольт-амперні характеристики точкового N–S контакту [51]. Вольт-амперна характеристика N–S контакту у випадку спектрального режиму, у рамках однорозмірної моделі контакту та $d \ll \xi$ (де d — розмір контакту, а ξ — довжина когерентності) коли розмір контакту d є менший, ніж довжина когерентності ξ може бути розрахована як [44, 51, 52]:

$$I(V) \sim \int_{-\infty}^{\infty} T(\epsilon) [f(\epsilon - eV) - f(\epsilon)] d\epsilon,$$

$$T(\epsilon) = \frac{2\Delta^2}{\epsilon^2 + (\Delta^2 - \epsilon^2)(2Z^2 + 1)^2}, \quad |\epsilon| < \Delta, \quad , \quad (1.16)$$

$$T(\epsilon) = \frac{2|\epsilon|}{|\epsilon| + \sqrt{\epsilon^2 - \Delta^2} (2Z^2 + 1)}, \quad |\epsilon| > \Delta,$$

де $f_0(\epsilon)$ — функція розподілу електронів, Δ — надпровідна щілина, Z — параметр сили (висота) потенційного бар'єру на N–S границі.

Параметр Z може бути пов'язаний з оксидним прошарком на поверхні, а також є мірою пружного розсіювання в звуженні (в місці створення точкового контакту), незалежно від того, чи зумовлене воно спотворенням ґратки, чи наявністю домішок на границі розділу [44, 53]. Нормальне відбиття квазічастинок на границі N–S розділу викликане розбіжністю швидкостей Фермі v_F контактуючих матеріалів дає $Z \neq 0$, навіть при відсутності потенціального бар'єру на N–S границі [53], тоді:

$$Z = (1 - r)/2r^{1/2}, \quad (1.17)$$

Де $r = v_{F1}/v_{F2}$, де v_{F1} та v_{F2} відповідно швидкості Фермі в першому та другому матеріалі.

На рис. 1.5 представлені перші похідні вольт-амперних характеристик dV/dI (спектри диференціального опору) при різних значеннях Z (для сталої температури) та при різних температурах (для сталого параметру Z), отримані за допомогою диференціювання виразу для вольт-амперної характеристики (1.16). Частіше за все при дослідженні N–S контактів $Z \neq 0$ та величина надпровідної щілини Δ визначається по значеннях напруги в місцях знаходження подвійних мінімумів на dV/dI -спектрах. Зі зростанням температури глибина мінімумів стає меншою, вони розмиваються і зникають при $T = T_c$ (рис. 1.5б). В випадку контакту чистих матеріалів з відсутнім

оксидним прошарком на поверхні та приблизно рівних v_F , випадок $Z = 0$, на dV/dI -спектрах поблизу нульової напруги спостерігається виражений плоский мінімум з шириною 2Δ при $T \rightarrow 0$.

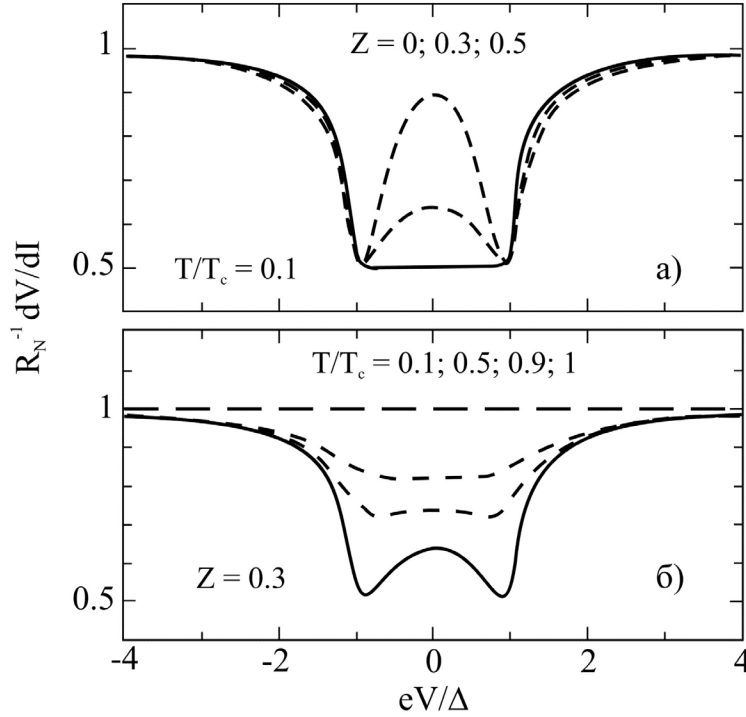


Рис. 1.5. Спектри перших похідних вольт-амперних характеристик (спектри диференціального опору), розраховані для сталої температури та різних параметрів Z (а), а також у випадку сталої Z при різних температурах (б) [44]. R_N — опір контакту в нормальному стані при нульовій напрузі зміщення.

Пізніше [54, 55] теорія БТК була модифікована включенням до розрахунків розмиття густини станів квазічастинок в надпровіднику (рис. 1.6). Так, згідно з [56]:

$$N(\epsilon) = \text{Re} \left\{ \frac{\epsilon - i\Gamma}{\sqrt{(\epsilon - i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right\}, \quad (1.18)$$

де Γ — параметр розмиття, який пов'язаний з кінцевим часом життя квазічастинок τ ($\Gamma = \hbar/\tau$). Якщо $\Gamma \neq 0$ на dV/dI -спектрі спостерігається

розмиття мінімумів і зменшення їх глибини зі зростанням параметра Γ (рис.1.6 в).

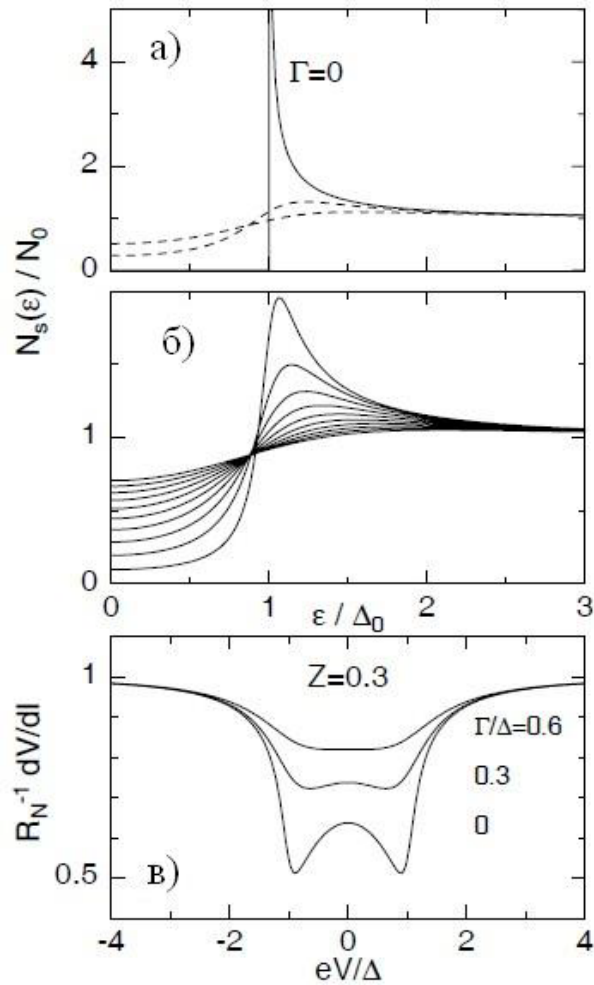


Рис. 1.6. (а) Щільність станів квазічастинок для надпровідника, яка розрахована з виразу (1.18) при $\Gamma = 0$ (суцільна крива), $\Gamma = 0,3\Delta$ та $\Gamma = 0,6\Delta$ (пунктирні криві). (б) те ж саме для $\Gamma = (n/10)\Delta$, $n = 1 \dots 10$. (в) dV/dI (V -криві) розраховані з (1.16) та (1.18) для трьох значень Γ з щільністю станів квазічастинок яка показана на рис. (а) та параметром $Z = 0,3$ при $T/T_c = 0,1$.

Розглянемо відмінності між одновимірною (1D) та тривимірною (3D) теоріями БТК. В 1D теорії БТК [51] передбачається, що носії заряду потрапляють в зону створеного точкового контакту по перпендикулярній траєкторії. На відміну від цього, в реальному точковому контакті носії заряду можуть приходити до N-S границі і з інших напрямків, зберігаючи й

паралельну компоненту імпульсу, як описано в моделі Зайцева [52]. В цьому випадку коефіцієнт проходження з нормального металу в надпровідник буде залежати від кута між напрямком падаючих носіїв заряду і нормаллю до N–S границі. Це легко зрозуміти, розглядаючи реальний тунельний бар'єр, як це було зроблено в роботах [57, 58]. В останній роботі автори показали, що нормована 3D провідність практично збігається з одновимірною, розрахованою для належним чином посиленого значення параметру Z (рис. 1.7).

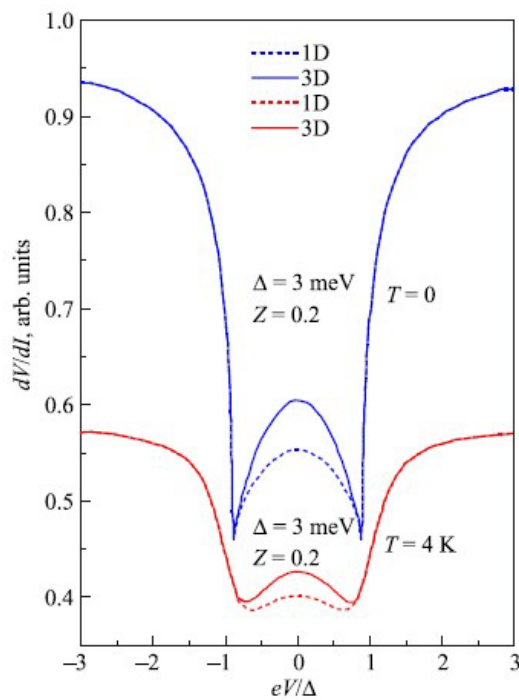


Рис. 1.7. dV/dI -спектри розраховані при $T = 0$ та 4 K у рамках 1D моделі БТК (пунктирні лінії) та в рамках її 3D-узагальнення (суцільні лінії), використовуючи $\Delta = 3\text{ meV}$ та $Z = 0,2$ [58].

Слід зазначити, що всі теоретичні розрахунки dV/dI -спектрів з визначенням величини надпровідної щілини для наведених у цій роботі експериментальних dV/dI -спектрів виконано в рамках розширеної моделі БТК.

Вольт-амперні характеристики N–S контактів для $eV \gg \Delta$ можуть бути записані як:

$$I(V) = \frac{V}{R_N} + I_{exc}, \quad (1.19)$$

де R_N є опір в нормальному стані, а I_{exc} — надлишковий струм (рис. 1.8), який в балістичному режимі визначається згідно з [58, 59] як:

$$I_{exc} = \frac{4\Delta}{3eR_N} \quad (1.20)$$

У 1979 році Артеменко з співавторами в своїй роботі [60] вперше пов'язали надлишковий струм з андреєвським відбиттям. Був отриманий вираз для I_{exc} в дифузійному режимі, що приблизно в два рази менше ніж в разі балістичного режиму:

$$I_{exc} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi^2}{2} - 1 \right) \frac{\Delta}{eR_N} \quad (1.21)$$

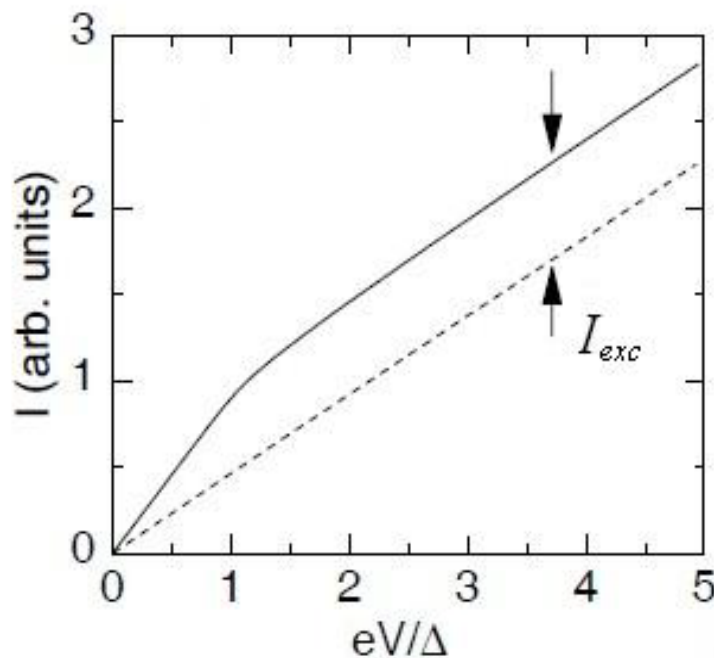


Рис.1.8. Вольт-амперні характеристики, розраховані за (1.16) для $Z = 0$, $T/T_c = 0,1$ (суцільна лінія) та $T/T_c = 1$ (штрихова лінія). Стрілки вказують як визначався надлишковий струму I_{exc} .

1.2.3. Метод створення точкових контактів. Вставка з механізмом для створення точкових контактів.

В даній роботі для створення точкових контактів було використано метод «голка-ковадло» (рис. 1.9) [61], тобто дотик вістря одного електрода (голка–контр-електрод) до поверхні електрода з досліджуваного матеріалу (ковадло). За рахунок механічної та хімічної обробки, поверхні електродів були достатньо чисті, а радіус кривизни кінця вістря контр-електрода становив декілька десятків мікрометрів. Для досліджень використовувались голки з золота чи срібла діаметром близько 0,15 мм.

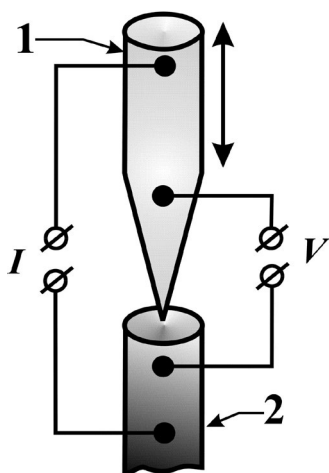


Рис. 1.9. Метод створення точкових контактів «голка-ковадло» [44, 58, 61].

1 – рухливий контр-електрод «голка»; 2 – нерухомий електрод (зразок) «ковадло».

Під час експерименту контакти створювались за допомогою прецизійного механізму мікрозміщень в низькотемпературній вставці (рис. 1.10), яка була розроблена і виготовлена в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАНУ співробітниками відділу мікроконтактної спектроскопії наприкінці 80-х років минулого століття. В нашому випадку за допомогою диференціально-гвинтового механізму (в верхній частині вставки) обертальний рух механічних тяг (тонкі коаксіальні трубки з немагнітного металу) перетворювався в поступальний. Останній

передавався електроду у вигляді голки, що контактував з поверхнею зразка, який закріплювався в спеціальному утримувачі. Дві тяги забезпечували пересування голки в двох напрямках (уздовж вставки й поперек), таким чином по-перше забезпечувався притискний контакт голки з поверхнею зразка, та по-друге забезпечувалось переміщення голки уздовж поверхні зразка. Слід зазначити, що конструкція механізму мікрозміщень дозволяла переміщувати голку відносно поверхні зразку з дуже малим кроком порядку 0,05 мм. Завдяки цьому, в одному і тому ж експерименті можна було створювати велику кількість точкових контактів в різних точках поверхні зразка, що дозволяло набирати статистику експериментальних даних і більш точно інтерпретувати і обробляти отримані спектральні характеристики в рамках відомих теорій. У нижній частині вставки, поблизу контактної площадки розміщувався термометр RuO.

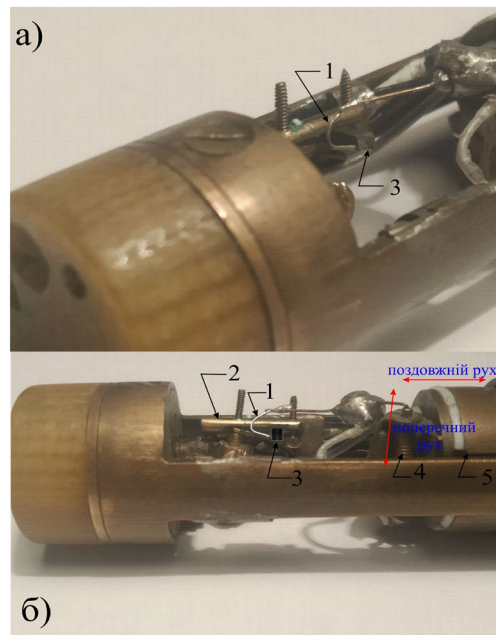


Рис. 1.10. Нижня частина вставки для створення та вимірювання точкових контактів. 1 – срібний дріт «голка» в якості рухомого контр-електроду; 2 – тримач зразка; 3 – зразок в якості нерухомого електроду; 4 – механізм, що забезпечує поперечний рух контр-електроду; 5 – механізм, що забезпечує поздовжній рух контр-електроду.

1.2.4. Модуляційна методика вимірювання похідних вольт-амперних характеристик точкових контактів. Принципова блок-схема вимірювальної частини.

Як зазначалося в підрозділі 1.2.2, для визначення надпровідної щільності потрібно експериментально отримати $dV/dI(V)$ -залежність. Для прецизійного вимірювання першої похідної вольт-амперної характеристики використовується модуляційна методика [44]. Розглянемо, в чому вона полягає. Через точковий контакт пропускаються постійний струм (I) та невеликий змінний (i) на певній частоті ω . Напруга, що при цьому виникає може бути представлена рядом Тейлора:

$$V(I + i \cos \omega t) = V(I) + \frac{dV}{dI} i \cos \omega t + \frac{1}{2} \frac{d^2 V}{dI^2} i^2 \cos^2 \omega t + \dots = V(I) + \frac{dV}{dI} i \cos \omega t + \frac{1}{4} \frac{d^2 V}{dI^2} i^2 (1 + \cos 2\omega t) + \dots \quad (1.22)$$

При досить малому струмі доданками більш високих ступенів можна знехтувати. Тоді сигнал, вимірюваний на частоті ω буде пропорційний першій похідній вольт-амперної характеристики. Тепер головне завдання — це точне вимірювання малих сигналів на відповідній частоті. Для цього використовується фазово-чутливе детектування. До зразка та контр-електроду, під'єднуються 4 дроти, через два з яких пропускається постійний струм (генерується блоком розгортки) та слабкий змінний від генератора модулюючого сигналу (рис. 1.11). Блок розгортки (генератор пилоподібного сигналу) є одним з елементів схеми, який був виготовлений в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАНУ в відділі мікроконтактної спектроскопії. Він представляє собою джерело «пилоподібного сигналу», який лінійно нарощується з керованою швидкістю і розгортається в обох напрямках по напрузі. Постійна напруга від блока розгортки вимірюється мультиметром (Keithley 2000) на іншій парі дротів, які також використовуються для вимірювання посиленої змінної напруги.

Паралельно з цим на синхронний детектор подається опорний сигнал на частоті ω і остаточно змінний сигнал відновлюється шляхом фазово-чутливого детектування за допомогою синхронного детектора на основній частоті ω . Амплітуда цього сигналу є пропорційною першій похідній вольт-амперної характеристики dV/dI . Слід зазначити, що у вимірюваннях, які проводилися в даній роботі часто зміна опору на точковому контакті була невеликою, тому для вимірювання dV/dI на основній частоті ω для компенсації фону $dV/dI(V=0)$ таким чином, щоб за допомогою синхронного детектора вимірювалися тільки зміни різницевого опору, використовувалася мостова схема [62] (рис. 1.11). Остаточно значення сигналу з синхронного детектора подавалось на комп'ютер через GPIB інтерфейс. Для накопичення значень V , I , dV/dI та їх запису в файл, а також візуалізації залежностей $I(V)$ та $dV/dI(V)$ на екрані комп'ютера, використовувалася програма в середовищі програмування LabVIEW, написана автором роботи особисто.

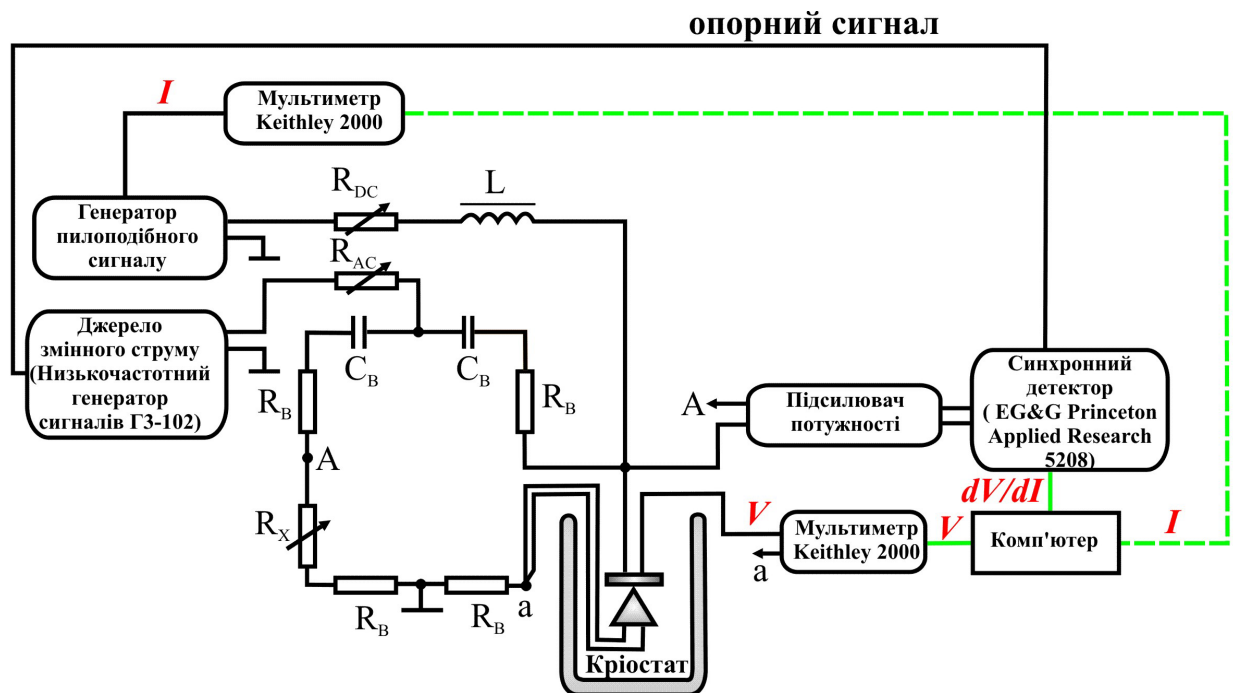


Рис. 1.11. Мостова схема вимірювання першої похідної вольт-амперної характеристики за допомогою модуляційної методики.

Слід також зазначити, що в цій методиці важливим є вибір частоти модуляції ω . Так, достатньо високі основні частоти $\omega > 100$ кГц істотно знижують $1/f$ шум, але це призводить до появи ємнісних струмів, які викликають труднощі при вимірюванні низькоомних контактів з опором нижче, ніж опір з'єднувальних дротів. Тому найбільш часто в мікроконтактних дослідженнях використовуються частоти в діапазоні 1–10 кГц, які в свою чергу не повинні бути кратними до частоти мережі.

Описаний метод вимірювання dV/dI -характеристики має чутливість $\sim 10^{-9}$ В та працює в діапазоні частот 0,1 Гц–100 кГц.

1.3. Дослідження фізичних властивостей на установці Quantum Design PPMS-9T.

В наступних підрозділах мова піде про застосовані в даній роботі методи вимірювання електричних, магнітних та теплових властивостей матеріалів за допомогою комерційної автоматизованої установки PPMS-9T фірми Quantum Design [63] (рис.1.12). Вимірювання були зроблені на обладнанні, розташованому в лабораторії відділу низьких температур та надпровідності Інституту низьких температур та структурних досліджень ім. В. Чебятівського Польської Академії Наук.

PPMS (розшифровується як Physical Properties Measurement System — система для дослідження фізичних властивостей) представляє собою автоматизований вимірювальний комплекс, який включає наступні основні складові: кріогенна частина (азотний (48 л), гелієвий (68 л) кріостати та супутнє обладнання), стенд з вимірювальною апаратурою, включаючи контролер PPMS Model 6000, вакуумна частина (насос, вакуумні лінії та вентилі), комп'ютер, надпровідний магніт (до 9 Тл), що розташовується всередині гелієвого кріостату та вставки для вимірювання різних фізичних властивостей.

Контролер Model 6000 в вигляді окремого блока є серцем PPMS так як контролює майже весь процес вимірювання. Його основні функції: контроль температури та вакууму, відправлення та отримання команд від інших контролерів (наприклад, контролеру надпровідного магніту), спілкування з комп'ютером, контроль вимірювань електроопору на постійному струмі.

Для зв'язку комп'ютера з вимірювальними інструментами використовується стандартний інтерфейс даних GPIB (General Purpose Interface Bus, інтерфейсна шина загального призначення). Програмний додаток PPMS MultiVu служить для зв'язку з контролером Model 6000, передачі і отримання необхідних команд і завдання початкових параметрів вимірювань, а також візуалізації у вигляді графіків результатів експерименту і запису даних в файл.

До складу PPMS входять такі вимірювальні блоки, як контролер надпровідного магніту Model 6700, контролер для досліджень електричного транспорту на змінному струмі Model 7100, допоміжний контролер Model 6500 (в останньому часто розміщується HC DSP карта для вимірювання теплоємності) та серво-контролер, який використовується для забезпечення руху штоку зі зразком при вимірюваннях магнітних властивостей за допомогою вібраційного методу. Всі ці пристрої з'єднуються за допомогою спеціальних кабелів з основним контролером PPMS Model 6000, а через нього з комп'ютером.

В установці Quantum Design PPMS-9T проводились високоточні вимірювання фізичних властивостей досліджуваних сполук в інтервалі температур 1,8–300 К та магнітних полях до 9 Тл, які були створені за допомогою постійного надпровідного магніту. У подальших підрозділах будуть розглянуті методи вимірювання електроопору, магнітних властивостей та теплоємності за допомогою різних вимірювальних вставок.



Рис. 1.12 Комерційна автоматизована установка PPMS-9T фірми Quantum Design [63]. 1 – кріогенна частина (азотний, гелієвий кріостати та супутнє обладнання); 2 – стенд з вимірювальною апаратурою; 3 – контролер PPMS Model 6000; 4 – комп’ютер; 5 – місце для введення вимірювальних вставок.

1.3.1. Релаксаційна методика дослідження теплоємності.

В цьому підрозділі буде розглянуто релаксаційну методику дослідження теплоємності зразків на установці PPMS-9T фірми Quantum Design. Це устаткування дозволяло проводити вимірювання теплоємності в інтервалі температур 2–300 K та магнітних полях до 9 Тл. Головною відмінністю релаксаційної методики від адіабатичної є те, що вона дозволяє проводити вимірювання малих зразків (до декількох міліграмів) з достатньо високою точністю (похибка не більше $\pm 3\%$ в інтервалі 5–100 K та близько 1% в інтервалі 100–325 K) [64]. Разом з тим, для зменшення похибки в вимірюваннях потрібно забезпечити добрий контакт платформи та зразка за

допомогою вакуумного мастила Arizeon N, а також кожний раз проводити вимірювання теплоємності платформи з вакуумним мастилом (без зразка) в необхідному інтервалі температур у відсутності магнітного поля та в магнітних полях і тільки потім із зразком в тих же самих режимах.

Калориметр, що використовується в PPMS-9T представлено на рис. 1.13. Його корпус виконано із міді, яка покрита захисною плівкою золота, що запобігає її окисненню. Платформа калориметру, на якій розміщується зразок, підвішена на чотирьох парах золотих дрітків. Останні служать в якості електричних контактів для нагрівача та термометра, а також відповідають за контрольований теплообмін між платформою та корпусом калориметра (теплова ванна). Для фіксації зразка на платформі та забезпечення його доброго теплового контакту з платформою використовується вакуумне мастило Arizeon N. Вимірювання проводилися у високому вакуумі (10^{-5} торр).

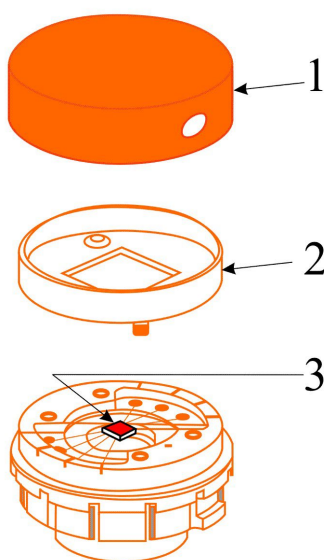


Рис. 1.13. Калориметр для вимірювань теплоємності за допомогою релаксаційного методу на установці PPMS-9T. 1 – тепловий екран; 2 – пакувальна рамка і захист дрітків; 3 – платформа для зразка.

Для того щоб в процесі монтажу не відірвалися вимірювальні дроти, використовується станція для монтажу зразків (рис. 1.14). Калориметр розміщується в станції. При цьому платформа для зразка розміщується на спеціальному тримачі платформи 1. Після цього калориметр фіксується в нерухомому положенні за допомогою застібки з фіксатором 2. Невеликий вакуум створюється насосом через вакуумну лінію 3, після чого платформа для зразка щільно притискається до тримача, і здійснюється монтаж зразка. Для цього на платформу наноситься необхідна кількість вакуумного мастила, а потім на ньому розміщується зразок, таким чином щоб вакуумне мастило надійно фіксувало зразок.

Спочатку проводять вимірювання теплоємності платформи з термометром, нагрівачем та вакуумним мастилом (без зразка) — C_{pl} . Потім вимірюється теплоємність платформи, вакуумного мастила та зразка — $C_{general}$. Теплоємність зразка — C_s знаходиться за формулою:

$$C_s = C_{general} - C_{pl} \quad (1.23)$$

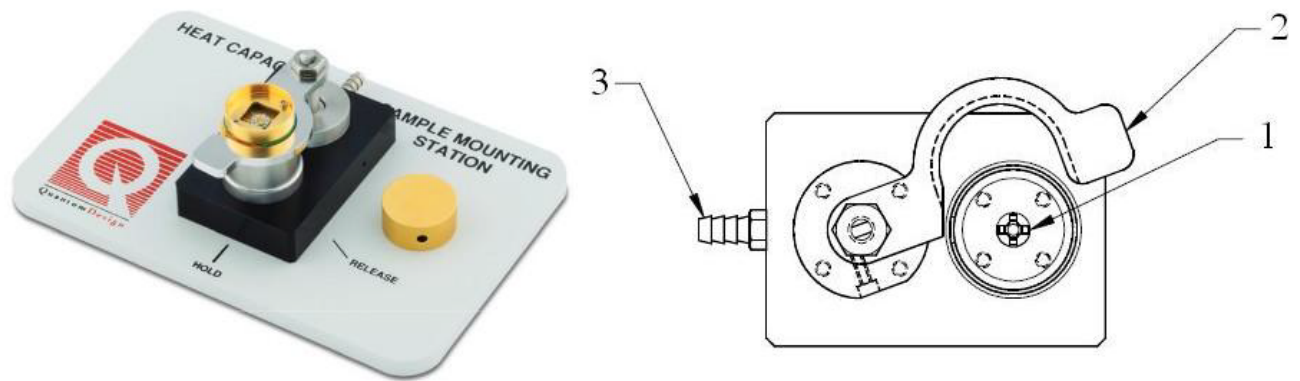


Рис. 1.14. Реальне та схематичне зображення станції для монтажу зразків на платформі калориметру. 1 – тримач платформи калориметру; 2 – застібка з фіксатором; 3 – вакуумна лінія.

Розглянемо метод вимірювання теплоємності в PPMS-9T. Остання вимірювалась за допомогою релаксаційної методики [64–70], яка полягала в тому, що при нагріванні на ΔT та подальшому охолодженні, температура зразка (рис. 1.15) змінюється за експоненціальними законами $(1 - e^{-t/\tau})$ та $e^{-t/\tau}$, відповідно (Рис. 1.16). Постійна часу τ залежить від теплоємності зразка та теплопровідності контакту з тепловою ванною. Тепловий баланс системи «зразок–платформа–теплова ванна» описується двома пов’язаними диференціальними рівняннями [64, 66, 68]:

$$\begin{aligned} C_{\text{pl}} \frac{dT_{\text{pl}}}{dt} &= P(t) - K_1(T_{\text{pl}}(t) - T_0) + K_2(T_s(t) - T_{\text{pl}}(t)), \\ C_s \frac{dT_s}{dt} &= -K_2(T_s(t) - T_{\text{pl}}(t)), \end{aligned} \quad (1.24)$$

де $P(t)$ — потужність нагрівача, C_{pl} — сумарна теплоємність платформи, датчика температури, нагрівача та термопаст, C_s — теплоємність зразка, $T_{\text{pl}}(t)$ та $T_s(t)$ — температури платформи та зразка, відповідно, як функція часу, K_1 — коефіцієнт теплопровідності чотирьох пар тонких дротів, які пов’язують платформу з термостатом (відомий та порівняно невеликий), K_2 — коефіцієнт теплопровідності вакуумного мастила, яке забезпечує добрий тепловий контакт зразка з платформою калориметра.

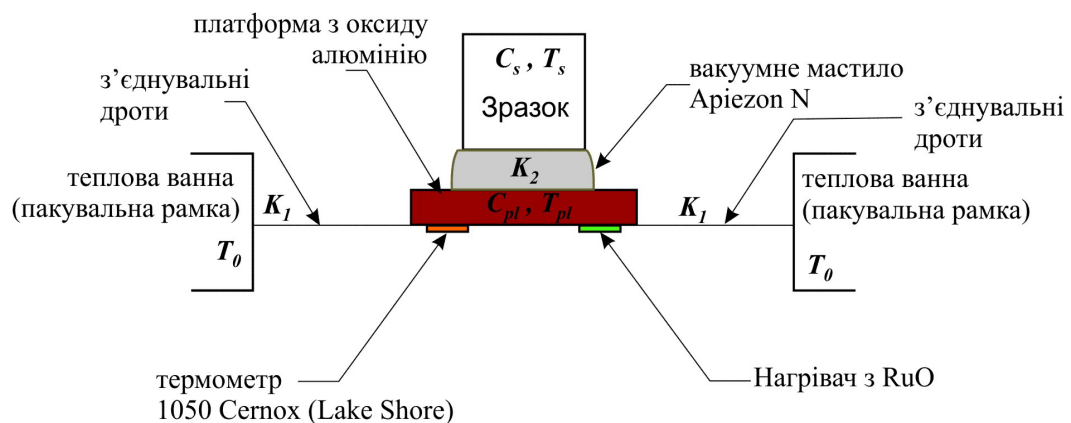


Рис. 1.15. Схематичне зображення калориметра, що використовує релаксаційну методику.

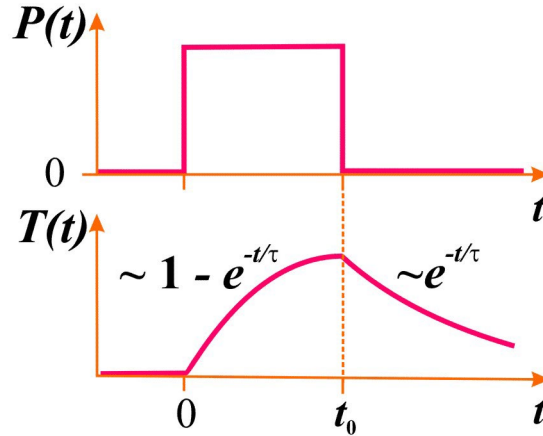


Рис. 1.16. Залежність потужності нагрівання та температури зразка від часу вимірювання (нагрівання в період часу від 0 до t_0 та подальше охолодження від t_0 до t).

В загальному випадку розв'язок системи рівнянь (1.24) має вигляд [66, 68]:

$$T_{\text{pl}}(t) - T_0 = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (1.25)$$

а вираз для теплоємності зразка:

$$C_s = K_1 \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2} - C_{\text{pl}}, \quad (1.26)$$

τ_1 та τ_2 — постійні часу, які характеризують теплообмін між платформою калориметра та тепловою ванною, а також між зразком та платформою калориметра, відповідно. Коефіцієнт теплопровідності K_1 та теплоємність платформи C_{pl} знаходяться при першому вимірюванні платформи без зразка. Значення параметрів A_1 , A_2 та τ_1 , τ_2 визначаються із апроксимації експериментально отриманої залежності $T_{\text{pl}}(t)$ виразом (1.25). Сума $A_1 + A_2$ відповідає величині, на яку змінилась температура платформи зі зразком під час нагрівання ΔT . Ця величина має бути достатньо малою, щоб можна було знехтувати температурними залежностями теплоємностей C_{pl} і C_s та коефіцієнтів теплопровідності K_1 і K_2 . Зазвичай в експерименті величину ΔT вибирають згідно рівняння $\Delta T = 0,02T_0$ але не більше, ніж 2 К при $T_0 > 100$ К.

Якщо тепловий зв'язок зразка з платформою калориметра дуже добрий ($K_2 \gg K_1$), а сам зразок відносно невеликий та його власний коефіцієнт теплопровідності не дуже малий, то $T_{pl} \cong T_s$, а система диференціальних рівнянь (1.24) перетворюється на одне рівняння, розв'язком якого є одна експоненціальна функція (одна постійна часу τ). В цьому випадку вираз для теплоємності зразка має наступний вигляд:

$$C_s = K_1 \tau - C_{pl}. \quad (1.27)$$

Програмне забезпечення PPMS оцінює співвідношення між K_1 та K_2 та обирає два- τ модель чи спрощену модель з одним τ для апроксимації залежності $T_{pl}(t)$.

Установка дозволяє проводити детальні вимірювання теплоємності зразка поблизу фазових перетворень (ФП) за допомогою опції “Тепловий імпульс”. Ця опція також використовує релаксаційну методику вимірювання теплоємності, але при цьому платформа зі зразком нагрівається на значно більшу величину ΔT (від 0,5 К до 20 К). Початкову температуру та ΔT обирають таким чином, щоб фазове перетворення повністю потрапило в цей діапазон, як при нагріванні, так і при охолодженні. Отримана залежність $T_{pl}(t)$ апроксимується програмним забезпеченням враховуючи, що параметри C_{pl} , C_s , K_1 та K_2 залежать від температури, та отримується температурна залежність $C_s(T)$ для нагріву та охолодження.

Система управління температурою дозволяє змінювати температуру зі швидкістю від 0,01 К/хв до 10 К/хв, встановлювати її з точністю $\pm 0,5\%$ та підтримувати стабільність не гірше ніж $\pm 0,2\%$ для $T \leq 10$ К та $\pm 0,02\%$ для $T > 10$ К.

Система управління магнітним полем дозволяє встановлювати поля менші за 0,95 Тл з точністю 0,015 мТл та поля більші за 0,95 Тл (до 9 Тл) з точністю 0,15 мТл. Залишкове поле через захоплення потоку надпровідником при вимкненому магніті є меншим за 1,5 мТл [64].

1.3.2. Вимірювання електроопору на змінному струмі за допомогою вставки для PPMS-9T з пристроєм для обертання платформи зі зразком в інтервалі кутів 0–360°.

В даній роботі електроопір вимірювався на змінному струмі за допомогою чотирьохзондового методу в інтервалі температур 2–300 К та в магнітних полях до 9 Тл.

Перед вимірюваннями, зразок фіксувався на діелектричній площадці спеціального вимірювального тримача (рис. 1.17) за допомогою клею БФ-2 або вакуумного мастила, а потім проводилося розпаювання струмових і потенційних проводів на відповідні електричні контакти тримача.

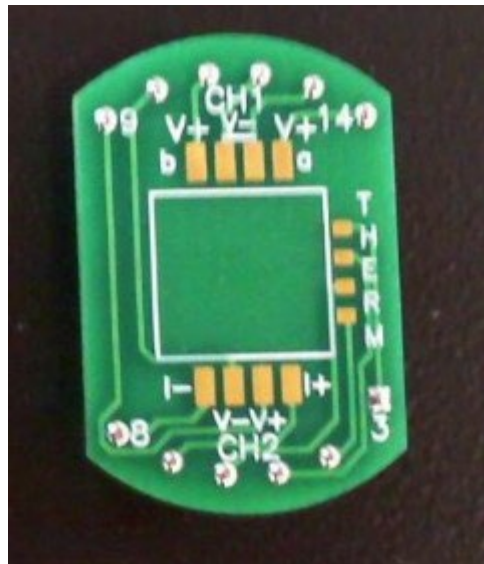


Рис. 1.17. Вимірювальний тримач для вимірювання електроопору зразків на змінному струмі чотирьохзондовим методом для вставки з поворотним пристроєм.

Після монтажу зразка на вимірювальному тримачі, електричні роз'єми останнього вставлялися в контактні гнізда на поворотній площадці в нижній частині вимірювальної вставки рис. 1.18. На поворотній площадці також розміщувалися термометр і нагрівач.

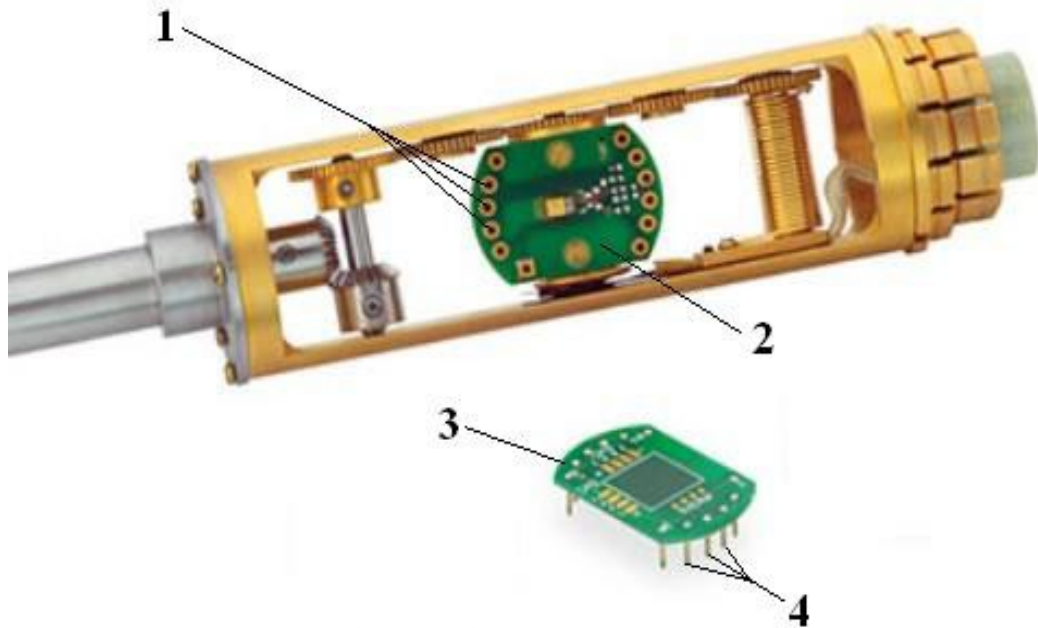


Рис. 1.18. Нижня частина вставки з поворотним пристроєм для вимірювання електроопору. 1 – контактні гнізда; 2 – поворотна площадка; 3 – вимірювальний тримач; 4 – електричні роз'єми.

За допомогою механічних передач робилось обертання зразка навколо осі перпендикулярної напрямку магнітного поля з мінімальним кроком $0,0045^\circ$ в інтервалі $0-360^\circ$.

У верхній частині вставки рис. 1.18 знаходиться пристрій для обертання поворотної площадки, який має розмітку по кутах. Кут можна встановлювати вручну або за допомогою програми. У другому випадку на верхню частину вставки надівається спеціальний пристрій з невеликим двигуном, який забезпечує поворот пристрою для обертання на потрібний кут, що задається програмно. За допомогою програми можна зробити розгортку для електроопору по куту при постійних значеннях магнітного поля і температури.

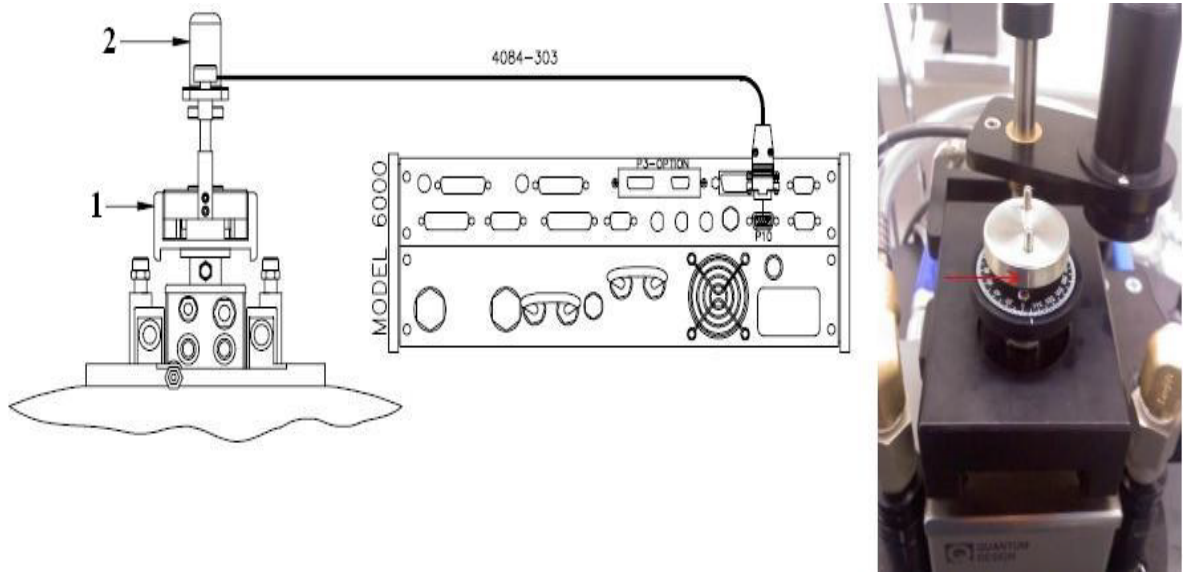


Рис. 1.18. Верхня частина вставки з поворотним пристроєм для вимірювання електроопору [71]. 1 – пристрій для обертання поворотної площадки; 2 – двигун до пристрою для обертання поворотної площадки.

Вимірювання електроопору проводились на змінному струмі, що дозволяло знизити рівень шуму (від підвідних дротів і контактів). Частота і величина струму через зразок підбиралися так, щоб максимально знизити шуми при вимірюваннях. Для цього перед вимірюваннями за допомогою програмного забезпечення перевіряється відповідність сигналу від зразка теоретичній кривій (рис. 1.19). На рис. 1.19а синусоїдальна тимчасова залежність сигналу (чорна крива), яка збігається з теоретичною кривою (блакитна) відповідає хорошему сигналу від зразка і можна починати проводити вимірювання. Рис. 1.19б відповідає відсутності сигналу від зразка (можливо обрив або неправильно проведене розпаювання струмових і потенційних дротів). Рис. 1.19в та 1.19г відповідають поганому сигналу. Можна спробувати поліпшити сигнал підбором величини змінного струму і частоти рис. 1.20.

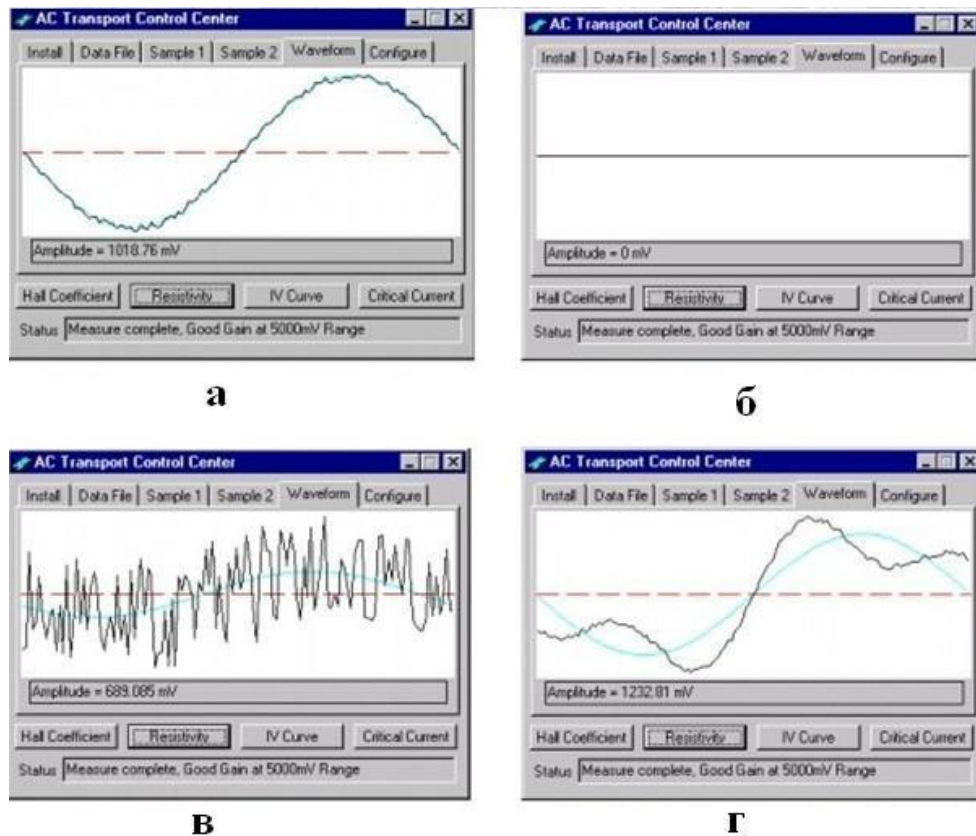


Рис. 1.19 Основні форми експериментальної тимчасової залежності вихідного сигналу (напруга на зразку) від зразка (чорна крива) та теоретичної залежності (блакитна крива) [71].

The screenshot shows the "ACT Resistivity" dialog box with the following fields and settings:

- Excitation**:
 - Amplitude: 10 mA
 - Frequency: 30 Hz
 - Duration: 1 Sec
- Last Measure**:
 - Temp.: 0 K
 - Field: 70000 Oe
 - Position: 90 deg
- Settings**:
 - ☒ Constant Current Mode
 - ☐ Low Resistance Mode
 - ☒ Always Autorange
 - ☐ Sticky Autorange
 - ☐ Fixed Range
 - Range: 5 V
- Resistivity**:
 - Sample 1 (selected):
 - Linear: 8.77075 Ohm-cm
 - 2nd Harmonic: -56.27 dB
 - 3rd Harmonic: -44.4 dB
 - Standard Deviation: 0.2443 Ohm-cm
 - Sample 2: (empty fields)
- Buttons**: Measure, Save, Close, Help.

Рис. 1.20 Діалогове вікно для задання параметрів вимірювань: частоти і амплітуди змінного струму [71].

Після того як сигнал від зразка максимально відповідає теоретичній кривій, програмно записується послідовність дій під час вимірювання 1.21 і запускається саме вимірювання.

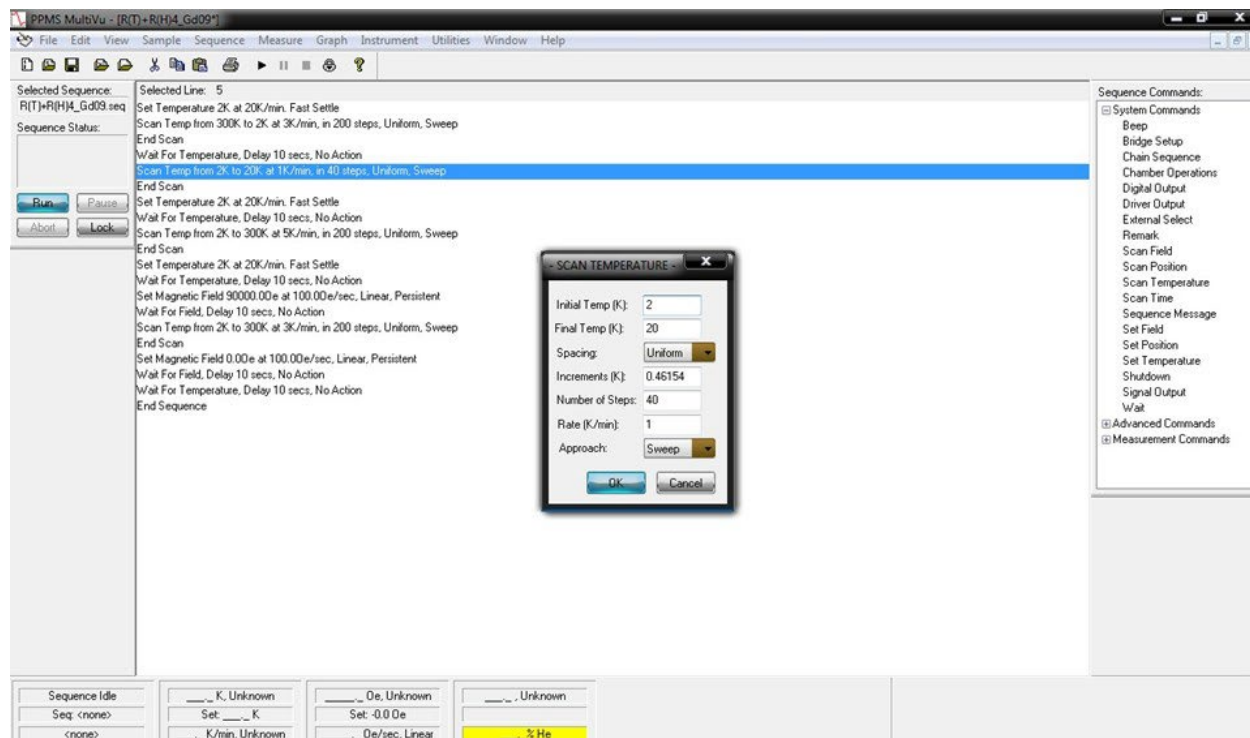


Рис. 1.21. Приклад програмного запису послідовності дій під час вимірювання [71].

Абсолютна точність вимірювання електроопору була близькою до 0,3%. Чутливість за напругою була – 1нВ. Кут повороту поворотної площадки можна було змінювати програмно з мінімальним шагом 0,0045° в інтервалі кутів 0–360°. Амплітуду змінного струму можна було змінювати в діапазоні 10 мкА–2 А, а частоту 1 Гц–1 кГц.

1.3.3. Вимірювання магнітного моменту зразків за допомогою VSM вставки (Vibrating Sample Magnetometer) для PPMS-9T.

Магнітний момент зразків вимірювали на вставці для PPMS-9T у діапазоні температур 2–300 К та в магнітних полях до 9 Тл.

Вимірювання магнітного моменту зразків в установці PPMS-14 Quantum Design проводилися методом вібраційної магнітометрії. Принцип роботи вібраційного магнітометра (рис. 1.22) полягав у вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС), що виникає в прийомних котушках при зміні магнітного потоку, створюваного досліджуванним зразком, який коливався в поздовжньому напрямку з певною амплітудою і частотою. Шток зі зразком рухався за допомогою серводвигуна постійного струму. Індукований в прийомних котушках магнітний потік від зразка призводив до виникнення ЕРС індукції. Сигнал ЕРС детектувався за допомогою синхронного підсилювача (Lock-in amplifier), перетворювався через GPIB інтерфейс в цифровий і відправлявся на комп'ютер, де за допомогою програмного забезпечення перераховувався в магнітний момент. Так відповідно до закону електромагнітної індукції Фарадея:

$$V_{\text{coil}} = -d\Phi/dt = -(d\Phi/dz)(dz/dt), \quad (1.28)$$

V_{coil} — ЕРС індукції індукції у вимірювальній котушці, Φ — магнітний потік, створений зразком.

Далі вираз 1.28 можна переписати у вигляді:

$$V_{\text{coil}} = C \cdot M \cdot A \cdot \omega \cdot \sin(\omega t), \quad (1.29)$$

C — коефіцієнт зв'язку, який характеризує зразок і залежить від його розмірів і форми, M — магнітний момент зразка, A — амплітуда коливань зразка (зазвичай для даної вставки $A = 2$ мм), ω — частота коливань зразка (зазвичай для даної вставки $\omega = 40$ Гц).

З виразу (1.29) легко визначалася величина магнітного моменту зразка.

Перед вимірюваннями зразок розміщувався в тримачі-трубці. Для коректних вимірювань необхідно було правильно розмістити зразок в тримачі, для чого використовувалася, спеціальна монтажна станція (рис. 1.23) з нанесеною розміткою. Після монтажу зразка тримач за допомогою нарізного сполучення кріпився до немагнітного стрижня-штоку з

карбонових волокон і ця конструкція поміщалася всередину спеціальної трубки з центрованими кільцями, яка вже безпосередньо вставлялася в вимірювальні котушки.

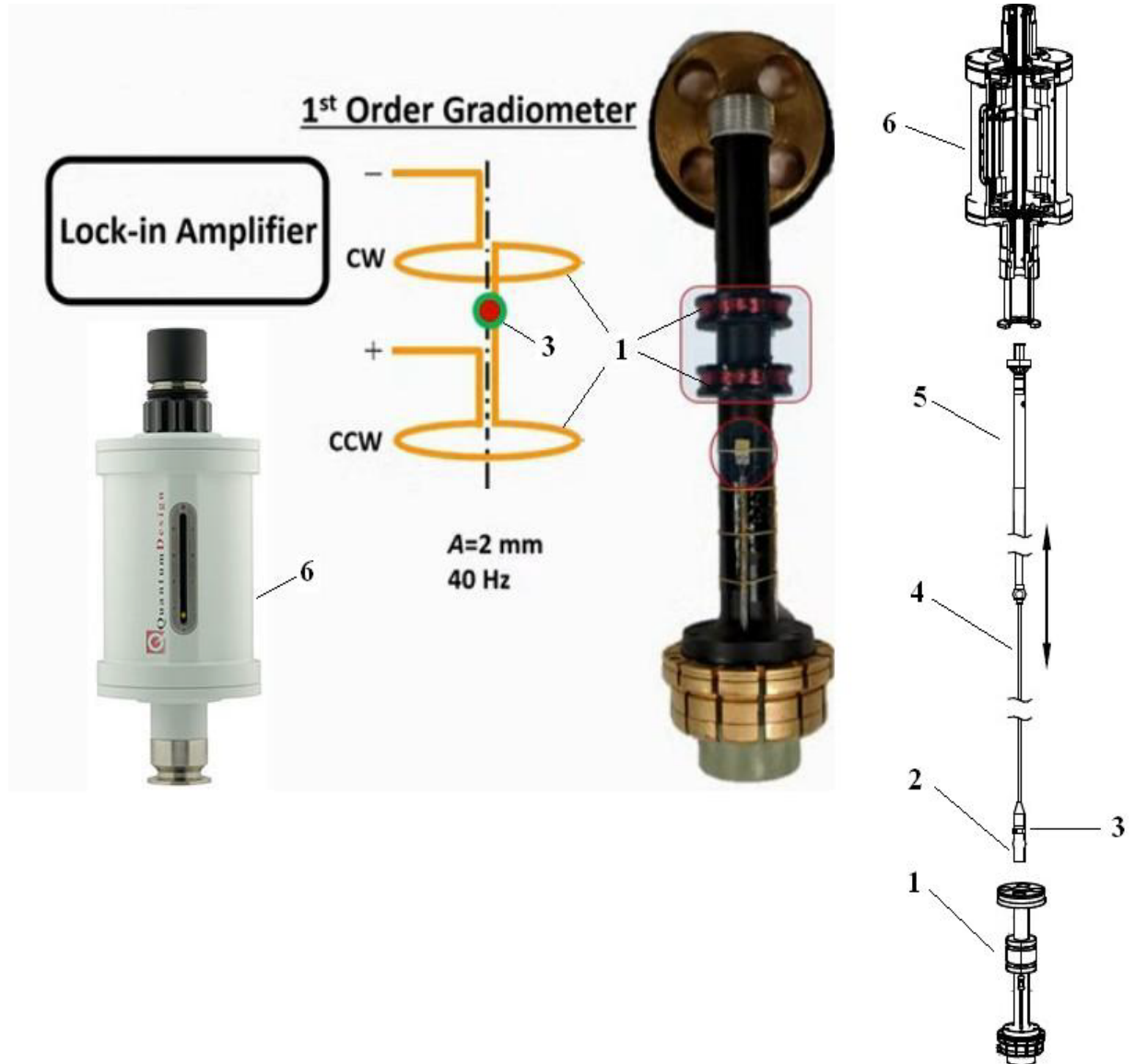


Рис. 1.22. Основні елементи конструкції вставки для вимірювання магнітного моменту вібраційним методом на PPMS-9T. 1 – прийомні вимірювальні котушки; 2 – тримач-трубка; 3 – зразок; 4 – шток; 5 – трубка з центрованими кільцями; 6 – серводвигун постійного струму.

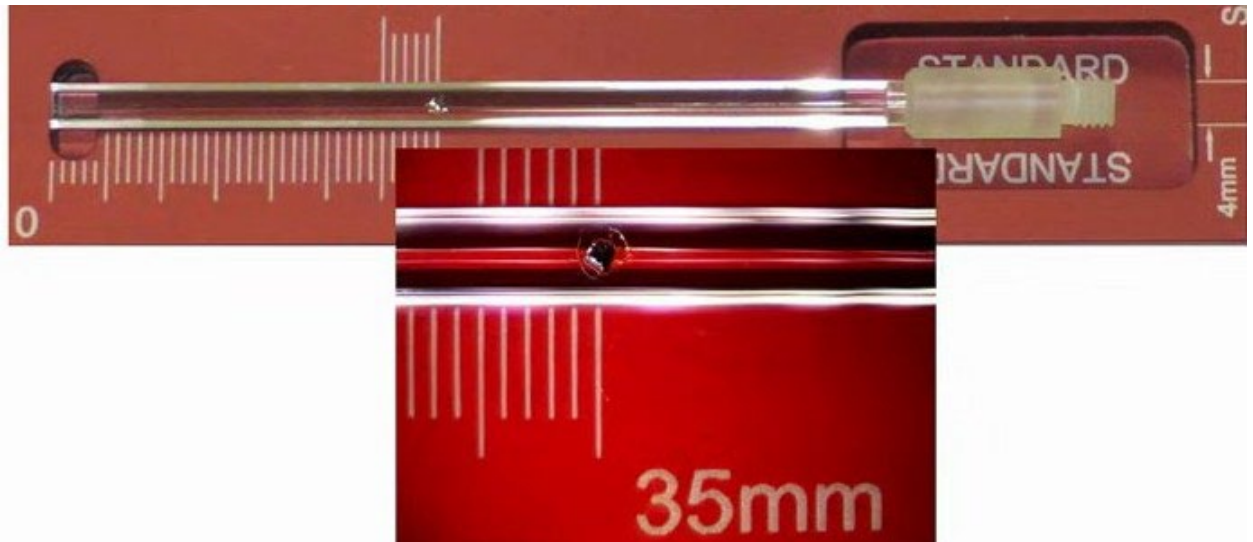


Рис. 1.23. Монтажна станція і утримувач зразка.

Після монтажу вставки і розміщенні її в установці, безпосередньо перед вимірюваннями, за допомогою програмного забезпечення проводилося вимірювання сигналу від зразка. У виведеному на екран вікні (рис. 1.24) можна побачити наскільки правильно зразок розміщувався в тримачі (при монтажі вставки в кріостаті, зразок міг зміститися) і величину сигналу, яка спостерігається в заданому надпровідним магнітом полі. Якщо все добре, приступаємо безпосередньо до написання послідовності дій під час проведення експерименту і запуску самого експерименту.

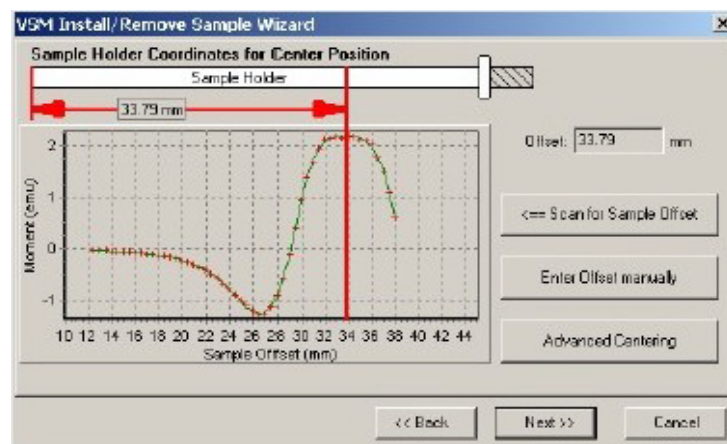


Рис. 1.24. Програмне вікно контрольного заміру перед експериментом [72].

Найкраща чутливість при вимірюванні магнітного моменту в PPMS-9T була близькою до 10^{-6} емо. Лінійний двигун забезпечував частоту коливань зразка від 10 до 80 Гц і амплітуду коливань від 0,1 до 5. За 1 секунду можна було виміряти одну експериментальну точку. Діапазон вимірювання магнітного моменту зразків був від $2,5 \cdot 10^{-5}$ емо до 5 емо.

Даний метод вимірювання магнітного моменту добре зарекомендував себе при дослідженні температурних залежностей в магнітних полях вище 100 ерстед (зразки з невеликою величиною магнітного моменту краще вимірювати в полях вище 1 кЕ), а також магнітопольових залежностей зразків особливо матеріалів які мають магнітний гістерезис.

1.3.4. Вимірювання динамічної сприйнятливості зразків за допомогою ACMS вставки (Alternating Current Measurement System — Вимірювальна система на змінному струмі) для PPMS-9T.

Вимірювання на змінному струмі допомагають визначити дійсну (χ') та уявну (χ'') компоненти магнітної сприйнятливості. Це дає можливість отримання інформації стосовно динамічних властивостей магнетиків, наприклад, рух стінок магнітних доменів, спін-скляну поведінку, суперпарамагнетизм, течію вихорів в надпровідниках та ін. Крім того, магнітні особливості, які відповідають фазовим переходам (наприклад, надпровідний та магнітний переходи), чітко візуалізуються на температурних залежностях уявної компоненти χ'' . ACMS вимірювання мають більшу чутливість ($\approx 2 \cdot 10^{-8}$ емо), ніж вимірювання на постійному струмі за допомогою вібраційного методу ($\approx 10^{-6}$ емо). Змінний сигнал генерувався в діапазоні частот 10 Гц–10 кГц і мав амплітуду змінного магнітного поля 2 мЕ–15 Е. Вимірювання проводилися в інтервалі температур 2–300 К.

Основний вузол вставки для ACMS вимірювань має більшу кількість котушок, ніж вставка для вимірювань на постійному струмі [73]. Крім

приймних (детекторних), є ще котушка збудження (для генерації змінного сигналу), калібрувальні та компенсаційна котушка рис. 1.25.

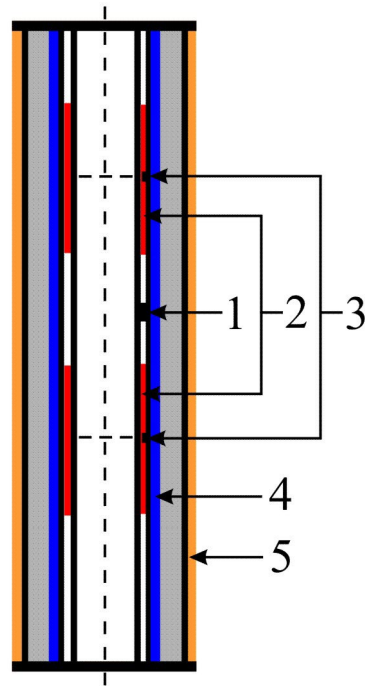


Рис. 1.25. Конструкція набору котушок для АСМС вставки. 1 – термометр; 2 – прийомні (детекторні) котушки; 3 – калібрувальні котушки; 4 – котушка збудження змінного сигналу; 5 – компенсаційна котушка.

Розглянемо як працює АСМС методика. В процесі вимірювання до зразка через котушку збудження прикладається невеличке змінне магнітне поле з відповідною частотою і амплітудою, в тому ж напрямку прикладається і постійне магнітне поле, яке в даному випадку прийнято називати зміщуючим. Системою прийомних котушок реєструється змінний відгук від зразка. Приймні котушки мають рівну кількість витків і включені назустріч одна одній так, щоб без зразка сигнал пари майже дорівнював нулю (компенсаційна схема). При цьому зареєстрована амплітуда є амплітудою зміни магнітного моменту ($\chi_{ac} = dM/dH$) або локальним нахилом кривої намагнічування і не є абсолютним магнітним моментом або сприйнятливістю. Вимірювання магнітної сприйнятливості змінного струму

дає дві величини: величину сприйнятливості χ і фазовий зсув φ (щодо керуючого сигналу). З іншого боку, можна говорити про наявність синфазної (або реальної) складової χ' та протифазної (або уявної) складової χ'' (рис. 1.26):

$$\chi' = \chi \cos \varphi, \quad \chi'' = \chi \sin \varphi \quad (1.30)$$

При АС вимірюваннях зразок поперемінно розташовується в центрі кожної детекторної котушки. Детекторні котушки показують, як змінюється прикладене поле в залежності від присутності зразка. Компенсаційна котушка розташована зовні котушки приводу змінного струму. Котушка збудження і компенсаційна котушка мають контрнамотку і з'єднані послідовно так, що вони отримують один і той же самий сигнал збудження. Сумарне поле залишається в межах області вимірювання, але зовні вимірювальної області поле від двох котушок швидко згасає. Компенсаційна котушка фактично зменшує дипольні поля до чотириполіусних полів. Це зменшує взаємодію приладу з провідними матеріалами за межами області вимірювання (стінками камери зразка, сердечником магніту тощо) приблизно на три порядки величини. Таким чином, синхронний детектор вимірює амплітуду корисного сигналу від зразка, майже повністю ігноруючи шуми і паразитні наведення за рахунок процедури детектування, що дозволяє значно підвищити чутливість установки. Крім цього, при АС вимірюваннях, точність калібрування фази і амплітуди збільшується за рахунок того, що кожна приймальна котушка містить калібрувальну котушку з низькою індуктивністю. Ці дві однообертові калібрувальні котушки з'єднані послідовно і розташовані в центрі кожної приймальної котушки, де проводяться вимірювання зразків. За допомогою калібрувальних котушок, які імітують зразок, в АСМС коригується інструментальний фазовий зсув між сигналом збудження і вимірним сигналом, що виникає через різні часові константи в електроніці і котушках, шляхом вимірювання зсуву в кожній

точці вимірювання. Конструктори стверджують, що калібрувальні котушки — це особливість, яка присутня тільки в Quantum Design ACMS.

За замовчуванням, зразок проходить п'ятиточкове вимірювання з використанням калібрувальних котушок для підвищення точності вимірювань. Перший замір виконується при розміщенні зразка в центрі нижньої прийомної котушки. Потім зразок позиціонується в центрі верхньої прийомної котушки і потім знову в центрі нижньої котушки. Під час цих трьох зчитувань, сигнали від детекторних котушок посилюються, проходять через фільтр низьких частот і оцифровуються за допомогою аналого-цифрового перетворювача (АЦП). Значення сигналу в точках визначаються і порівнюються з сигналом від котушки збудження для визначення реальної та уявної компонент відгуку, коли зразок знаходиться в центрі кожної з котушок. Коли перші триточкові вимірювання завершені, зразок поміщається між двома детекторними котушками і ще два заміри робляться за допомогою калібрувальних котушок, включених до ланцюга детектування. Реальна і уявна компоненти визначаються шляхом повторної підгонки даних і їх порівняння з параметрами, які отримуються від попередніх вимірювань.

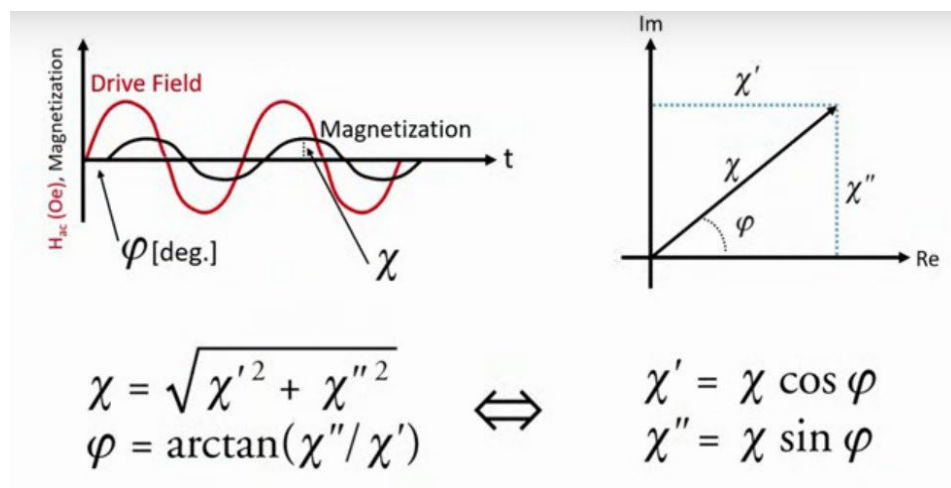


Рис. 1.26. Вимірювані за допомогою Quantum Design ACMS величини дійсної (χ') і уявної (χ'') частин динамічної сприйнятливості і їх графічне уявлення.

1.4. Вимірювання магнітного моменту на VSM SQUID-магнітометрі (вібраційний магнітометр на основі надпровідного квантового інтерферометру).

VSM SQUID-магнітометр (рис. 1.27) використовувався для зразків, розміри яких не перевищували декількох міліметрів, та які потребували більш чутливих вимірювань магнітного моменту, ніж це давав вібраційний метод на постійному струмі в PPMS установці. Вимірювання проводилися в лабораторії відділу низьких температур та надпровідності Інституту низьких температур та структурних досліджень ім. В. Чебятковського Польської Академії Наук. Ця установка дозволяла здійснювати вимірювання магнітного моменту в інтервалі температур 2–300 К та магнітних полях до 5 Тл з диференціальною чутливістю $\leq 10^{-8}$ емо (10^{-11} А·м²) при $H < 0,25$ Тл та $\leq 2 \cdot 10^{-7}$ емо ($2 \cdot 10^{-10}$ А·м²) в полях до 5 Тл. При цьому величина залишкового магнітного поля не перевищувала $5 \cdot 10^{-4}$ Тл, а діапазон вимірювань величини магнітного моменту зразка становив ± 5 емо ($\pm 5 \cdot 10^{-3}$ А·м²) [74, 75].



Рис. 1.27. SQUID-магнітометр загальний вигляд.

SQUID-магнітометр, як і PPMS установка, був повністю автоматизований і мав програмне забезпечення, що дозволяло задати послідовність дій при вимірюванні, та після цього проводити вимірювання майже без участі дослідника.

Основними вузлами вставки для SQUID-магнітометра є шток і утримувач зразка (трубка з немагнітного матеріалу), лінійний прецизійний двигун і пристрій детектування сигналу. Система детектування сигналу побудована на базі SQUID-сенсора, який через надпровідний трансформатор магнітного потоку з'єднаний з симетричним, добре збалансованим градіометром другого порядку (рис. 1.28). SQUID-сенсор розташований в капсулі із ніобію для екранування від зовнішніх електронних шумів. Градіометр другого порядку являє собою дві пари паралельних котушок із надпровідного дроту, які з'єднані назустріч одна одній (рис. 1.28). Такий градіометр вимірює другу просторову похідну індукції магнітного поля вздовж своєї осі. Градіометр розташований в центрі надпровідного магніту в зоні високої однорідності поля. Процес вимірювання магнітного моменту зразка полягає в реєстрації відгуку SQUID-сенсора (U_{SQUID}) при русі зразка через градіометр вздовж його осі та подальшій апроксимації отриманої залежності $U_{\text{SQUID}}(z)$ (рис. 1.28) функцією, в яку входить в якості параметру величина магнітного моменту зразка.

Всередині котушок зразок робить коливання з частотою ω і амплітудою A . Положення зразка можна визначити як:

$$z(t) = A \cdot \sin(\omega t) \quad (1.31)$$

Падіння напруги на SQUID-датчику U_{SQUID} як функція часу:

$$U_{\text{SQUID}}(t) = C \cdot A^2 \cdot \sin^2(\omega t) \quad (1.32)$$

де C — коефіцієнт, який залежить від магнітного моменту зразка.

З (1.32) випливає, що синхронне детектування сигналу відбувається на частоті 2ω , так як $\sin^2(\omega t) = 1/2 - 1/2 \cdot \cos(2\omega t)$. Синхронне детектування

сигналу на частоті 2ω дозволяє позбутися механічних шумів, пов'язаних з частотою вібрації зразка. Після синхронного детектування сигнал використовується, як сигнал зворотного зв'язку через опір R (див. рис. 1.28), що дозволяє підтримувати повний магнітний потік в SQUID-датчику незмінним.

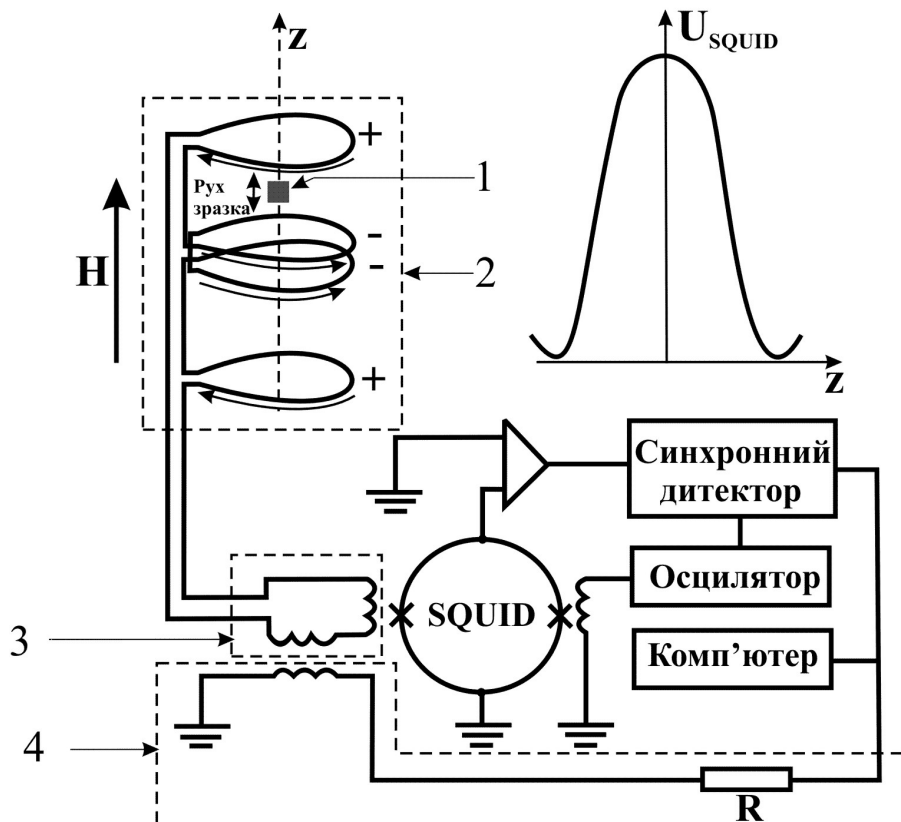


Рис. 1.28. Схематичне зображення детектуючої системи VSM SQUID-магнітометра та відгук SQUID-сенсора як функція положення зразка [75]. 1 – зразок; 2 – градіометр другого порядку; 3 – надпровідний трансформатор магнітного потоку; 4 – негативний зворотній зв'язок.

В SQUID-магнітометрі поля менші за 0,5 Тл встановлювались з точністю 0,01 мТл, а поля більші за 0,5 Тл (до 5 Тл) з точність 0,1 мТл. Залишкове поле через захоплення потоку надпровідником при виключеному магніті є меншим за 0,5 мТл. Система управління температурою дозволяє змінювати

температуру зі швидкістю від 0,001 K/хв до 10 K/хв та стабілізувати її з точністю $\pm 0,5\%$.

1.5. Технології отримання зразків

Диборид магнію MgB_2

Зразки MgB_2 було виготовлено в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Для наших досліджень було використано зразки в вигляді порошків та пресованих циліндрів діаметром 5,5 мм та висотою 6мм. Порошок дибориду магнію було одержано за допомогою твердотілого синтезу з елементів Mg (чистота 98%) та B (чистота 99,5%) в середовищі аргону. Спінання порошку здійснювалось в камері високого тиску (КВТ) типу «ковадло з лункою» в комірці типу «сочевиця». При цьому тиск забезпечувався гідравлічним пресом із зусиллям 6300 кН. Необхідна температура нагріву досягалася за рахунок пропускання струму через зразок. Попереднє ущільнення порошку здійснювалося холодним двостороннім пресуванням при тисках до 1,3 ГПа. Потім спресований зразок розміщувався в капсулі з графітоподібного нітриду бору, яку встановлювали в робочий канал камери високого тиску. Після спінання зразки охолоджували зі швидкістю 100 град/с під тиском, а потім тиск знижували до атмосферного зі швидкістю 0,5 ГПа/с.

Твердий розчин $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$

Вихідними компонентами для одержання зразків були вісмут і марганець чистоти $> 99,999\%$. В якості контейнерів для синтезу та вирощування матеріалу використовувались графітизовані кварцові ампули 16–18 мм, вакуумовані до залишкового тиску $\sim 10^{-2}$ Па. Синтез проводили у горизонтальній трубчастій печі типу СУОЛ. Зразки були отримані кристалізацією за методом Бріджмена при температурі 630 °C зі швидкістю росту близько 1,5 мм/год. За такого методу вирощування можливе отримання монокристалічних або крупнокристалічних текстурованих зразків. Для

виращування якісних матеріалів необхідна високоточна стабілізація температури в печі (особливо на фронті кристалізації), яка підтримувалася за допомогою терморегулювальних пристроїв типу РІФ-101 з точністю близько 0,5 °С.

Халькогеніди молібдену $Gd_xPb_{1-x}Mo_6S_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$)

Псевдопотрійні халькогеніди молібдену з гадолінієм були синтезовані з порошків (Gd (99,95%), Pb (99,999%), S (99,998%), та Mo (99,95%)) у кварцевій ампулі в атмосфері гелію. Реакція відбувалася при 1000 °С та витримці протягом 12 годин. Потім зразки пресувалися в пігулки й проводився їх гомогенізаційний відпал при 1000 °С протягом доби.

Результати рентгеноструктурного аналізу свідчили про те, що сполуки мали ромбоєдричну елементарну комірку з параметрами $a \approx 6,50 \text{ \AA}$ й $\alpha \approx 90^\circ$.

$EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}$

Полікристалічний матеріал $EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}$ отримано за допомогою твердофазного синтезу сполук EuAs, EuF_3 , Fe та Fe_2O_3 в ампулі при $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин. Додатково проводили гомогенізацію після подрібнення при тій же температурі протягом 30 годин. Потім порошок спресовувався в вигляді таблеток, з яких вирізались зразки необхідної форми та розміру для резистивних, магнітних та мікроконтактних досліджень.

Рідкісноземельні бориди $Dy_{1-x}Y_xRh_4B_4$ ($x = 0,2, 0,3, 0,4$ та $0,6$),

$Dy_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$ та $(Dy_{1-x}Er_x)Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$)

Полікристалічні зразки $Dy_{1-x}Y_xRh_4B_4$ ($x = 0,2, 0,3, 0,4$ та $0,6$) були приготовані методом аргонодугової плавки за умов високого тиску (близько 8 ГПа).

Зразки $Dy_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$ було отримано аргонодуговою плавкою вихідних компонентів в атмосфері аргону. Часткова заміна Rh на Ru дала

змогу сформувати необхідний тип кристалічної структури за нормального тиску, що виявилось неможливим без такої заміни.

Всі зразки мали тетрагональну об'ємно-центровану кристалічну структуру перовскітного типу — LuRu_4B_4 . Рентгенівський, електронно-дифракційний і оптичний аналізи показали, що виготовлені полікристалічні зразки є однофазними конгломератами тісно пов'язаних між собою (без проміжних включень) кристалітів з чіткими гранями, які мають кристалічну структуру типу LuRu_4B_4 .

1.6. Висновки до Розділу 1

В цьому розділі розглянуто ряд сучасних методів дослідження, які застосовувалися для отримання достовірних експериментальних даних під час комплексного вивчення температурних та магнітопольових залежностей магнітних, електронних і теплових властивостей досліджуваних матеріалів з метою ефективного розв'язання завдань, поставлених у цій роботі.

Так для дослідження поверхневого електроопору зразків в діапазоні високих частот використовувався резонаторний метод, що дозволяв провести високоточні дослідження матеріалів з відносною похибкою у визначенні резистивних характеристик не більше 0,5–2%.

Для визначення величини надпровідної щільності та вивчення характеру її поведінки в залежності від температури та магнітного поля з метою отримання інформації стосовно можливого типу спарювання в магнітних надпровідниках було використано мікроконтактну спектроскопію андреєвського відбиття (перші похідні вольт-амперних характеристик).

Вивчення температурних та магнітопольових залежностей теплоємності (релаксаційна методика), електроопору (чотирьохзондовий метод на змінному струмі в магнітних поля спрямованих під різними кутами до транспортного току через зразок), магнітного моменту та динамічної

магнітної сприйнятливості (вібраційна методика) проводилося на комерційній установці PPMS-9T (виробництва фірми «Quantum Design», США).

Вимірювання магнітного моменту маленьких зразків в слабких магнітних полях проводилися на комерційному вібраційному магнітометру на основі надпровідного квантового інтерферометру (VSM SQUID-магнітометр).

Дослідження проводилися в широкому інтервалі температур від 1,5 до 300 К та магнітних полях до 9 Тл.

В процесі експериментальних досліджень вдосконалено вимірювальну комірку для дослідження поверхневого електроопору надпровідних зразків резонаторним методом. Також сконструйовано і виготовлено надпровідний магніт, який дозволяв проводити мікроконтактні дослідження в полях до 5 Тл, а для накопичення значень V , I , dV/dI та їх запису в файл, а також візуалізації залежностей $I(V)$ та $dV/dI(V)$ на екрані комп'ютера розроблено програмне забезпечення в середовищі програмування LabVIEW, що дозволило повністю автоматизувати процес мікроконтактних вимірювань.

РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ВИСОКОЧАСТОТНИХ РЕЗИСТИВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ MgB_2 ПОБЛИЗУ ПЕРЕХОДУ В НАДПРОВІДНИЙ СТАН [1]

Розділ присвячено комплексному дослідженню структурних змін та поведінки питомого та поверхневого електроопору на радіочастотах (9–110 МГц) поблизу переходу в надпровідний стан ($T_c \approx 39,5$ К) в дибориді магнію MgB_2 . Такі дослідження були проведені вперше і допомогли виявити низку цікавих особливостей поведінки цих фізичних властивостей в околиці надпровідного переходу.

В підрозділі 2.2 описано результати рентгенівських досліджень MgB_2 , які проводилися на дифрактометрі ДРОН-3М. Було показано, що поблизу температури надпровідного переходу в MgB_2 спостерігається структурна нестійкість, яка супроводжується розкидом вимірюваних параметрів кристалічної ґратки.

В підрозділі 2.3 вимірювання питомого електроопору показали, що в широкому інтервалі температур (39,5–300 К) спостерігається лінійна залежність електроопору, яка може бути пояснена в рамках двозонної моделі.

В підрозділі 2.4 дослідження поверхневого опору показали, що структурна нестійкість виявлена в рентгенівських дослідженнях, корелює по температурі з аномалією поверхневого електроопору R_s .

В підрозділі 2.5 вперше при вимірах температурної та частотної залежностей поверхневого електроопору $R_s(T, f)$ в надпровідному стані в MgB_2 виявлено перехід від піппардівської нелокальної межі при $T \ll T_c$ до лондонівської локальної поблизу T_c . Встановлено, що при $T/T_c < 0,76$ величина $R_s(T)$ добре описується експоненціальною залежністю $\exp(-\Delta(T)/k_B T_c)$ відповідно до теорії БКШ.

Таким чином, отримані результати є важливими для з'ясування природи надпровідності в MgB_2 та детально описують поведінку

електроопору в області радіочастот поблизу надпровідного переходу, що може бути використано для подальшого застосування цього матеріалу в зазначеному діапазоні частот.

2.1. Вступ

Диборид магнію MgB_2 було синтезовано на початку 50-х років минулого століття [76], однак тільки в 2001 році в ньому було відкрито високотемпературну надпровідність з $T_c \approx 39$ К [77], і це відразу викликало підвищений інтерес до нового типу надпровідників. У відносно короткий термін були розроблені технології отримання зразків дибориду магнію в різному вигляді (полікристали, тонкі плівки, порошки, дріт, стрічки і монокристали) та виконано величезну кількість робіт з вивчення їх характеристик. Значна частина отриманих результатів досліджень фізичних властивостей MgB_2 в області N–S-переходу систематизована, наприклад, в огляді [78].

Диборид магнію має гексагональну кристалічну ґратку з симетрією $P6/mmm$ (D_{6h}^1) та однією формульною одиницею в елементарній комірці [79]. Структура істотно анізотропна і являє собою чергування гексагональних сіток бору (типу вуглецевих сіток в графіті) і гексагональних щільноупакованих шарів магнію (рис. 2.1). Згідно з першими прецизійними рентгенівськими даними, параметри ґратки MgB_2 при кімнатній температурі дорівнюють $a = (3,083 \pm 0,0003)$ Å, $c = (3,5213 \pm 0,0006)$ Å. Найближчі відстані між сусідніми атомами в шарах магнію складають 3,08 Å, в шарах бору — 1,78 Å, а між однотипними шарами — 3,52 Å. Найкоротша відстань між атомами магнію і бору сусідніх шарів складає 2,5 Å. Вважається [78], що настільки висока температура переходу надпровідника БКШ типу обумовлена, здебільшого, квазідвовимірністю структури і суттєвою анізотропією міжатомної взаємодії в підсистемі бору. У ряді наступних робіт

[77, 80–84] при кімнатній температурі були отримані близькі, але все ж таки дещо відмінні величини параметрів ґратки (таблиця 2.1).

Відмінності можуть бути пов'язані не тільки з похибками дифракційних вимірювальних методик, а й з технологічними особливостями синтезу дибориду магнію в різних роботах. У процесі приготування зразків можливі, наприклад, часткове заміщення компонент сполуки MgB_2 домішками, порушення стехіометрії та ін. Тому прецизійні дифракційні дослідження кожної синтезованої сполуки MgB_2 , які проводяться спільно з дослідженнями інших фізичних властивостей в широкому інтервалі температур, особливо поблизу температури надпровідного переходу є необхідними. Паралельно з цим, на момент проведення наших досліджень, дані про поверхневий електроопір диборида магнію в радіохвильовому діапазоні в літературі були відсутні. Ми спробували заповнити цю прогалину і приділили особливу увагу вивченню поведінки поверхневого електроопору MgB_2 в околиці температури надпровідного переходу.

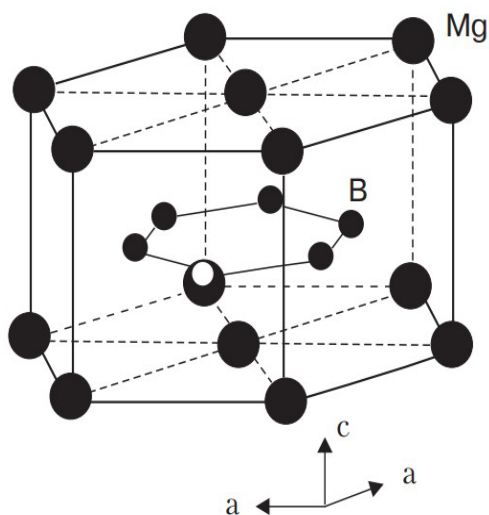


Рис. 2.1. Кристалічна структура дибориду магнію MgB_2 (гексагональна ґратка симетрії $P6/mmm$ (D_{6h}^1)).

Таблиця 2.1 Параметри гексагональної ґратки a , c , c/a дибориду магнію.

a , Å	b , Å	c/a	T , К	Джерело
3,0834	3,521	1,142	293	[81]
3,083	3,521	1,142	293	[83]
3,086	3,524	1,142	293	[79]
3,08489	3,52107	1,141	297	[85]
3,08230	3,51461	1,140	37	[85]
3,0906	3,5287	1,142	293	[86]
3,08589	3,52122	1,141	293	[87]
3,086 ₈	3,525 ₅	1,141	293	Дана робота
3,083 ₇	3,516 ₅	1,140	5	Дана робота

2.2. Результати рентгеноструктурних вимірювань

Рентгенівські дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН-3М, який мав гелієвий кріостат, що дозволяло проводити вимірювання структурних характеристик в області температур 5–293 К. Похибка вимірювання та стабілізації температури зразків була не гіршою за 0,05 К, а похибка вимірювання інтенсивностей дифракційних відображень становила 1 %, а параметрів ґратки — 0,02 %.

Для визначення якості отриманих за описаною вище методикою зразків MgB_2 були проведені рентгенівські дослідження при кімнатній температурі. Типова дифрактограма представлена на рис. 2.2. З неї можна визначити, що поряд з відбитками від гексагональної решітки існують додаткові рефлекси.

Беручи до уваги результати роботи [86], де показано, що при синтезі MgB_2 можлива поява оксиду магнію MgO в якості домішки в порошках, та спираючись на дані структурних робіт з дослідження чистого MgO [87, 88], у цій роботі вдалося з достатньою надійністю ідентифікувати додаткові лінії на дифрактограмах як відображення від кубічної структури MgO .

Для уточнення структури та визначення кількості спостережуваних фаз було використано метод повнопрофільного аналізу Рітвельда [87–89]. Для розрахунку інтенсивностей дифракційних відображень спостережуваних фаз бралися координати атомів і початкові значення параметрів ґратки, які були представлені в [77]. Після декількох циклів уточнення були отримані мінімальні коефіцієнти достовірності структури фаз:

$$R = \frac{\sum [F_o(hkl) - F_c(hkl)]}{\sum F_o(hkl)}, \quad (2.1)$$

де $F_o(hkl)$ та $F_c(hkl)$ — відповідно спостережені і розраховані структурні амплітуди.

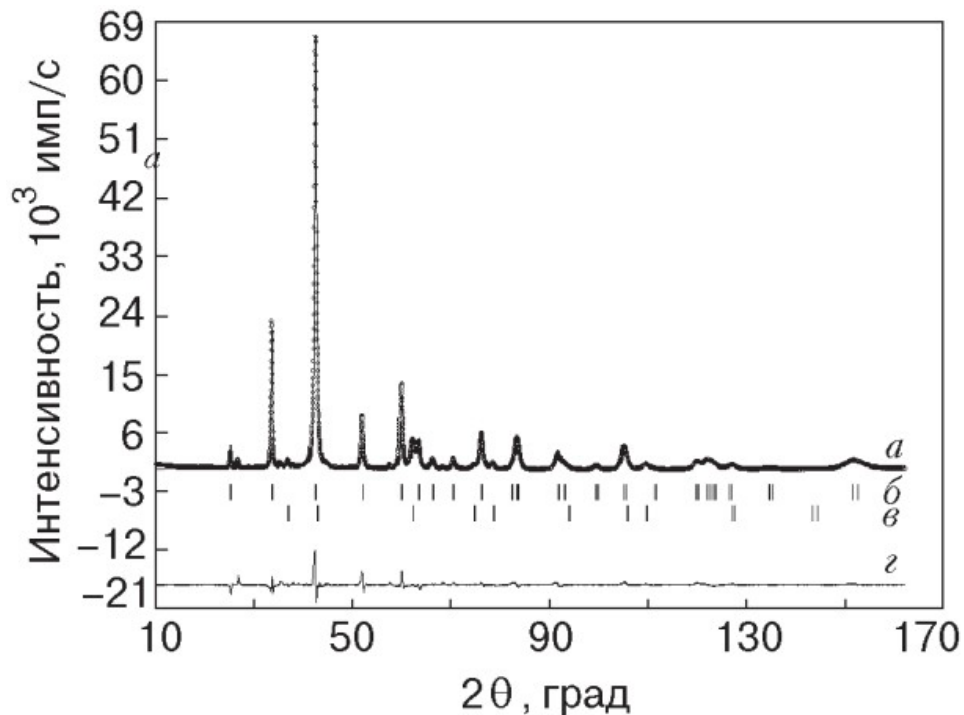


Рис. 2.2. Типова рентгенівська дифрактограма одного з досліджених зразків дибориду магнію при кімнатній температурі (а); штрих-рентгенограми чистих фаз MgB_2 (б) та MgO (в); величини відхилення теоретичної дифрактограми, розрахованої з урахуванням двох фаз в зразку, від експериментальної (г).

Для дибориду магнію коефіцієнт R виявився рівним 1,9 % в рамках просторової групи симетрії $P6/mmm$. Цей результат ще раз підтверджує більшу достовірність симетрії $P6/mmm$ для кристалів MgB_2 в порівнянні із запропонованою в роботі [81] групою $P622$. Для просторової групи симетрії $P622$ фактор достовірності структури виявився помітно гірше. У результаті процедури уточнення структури було визначено параметри елементарних комірок виявлених фаз. Для MgB_2 уточнено значення параметрів гексагональної ґратки при кімнатній температурі, які наведено в таблиці 2.1. Для кубічної ґратки $Fm\bar{3}m$ окису магнію отримано значення $a = 4,2163 \text{ \AA}$. Мінімальні розбіжності розрахункових і експериментальних інтенсивностей в MgO не перевищували 14 %. На рис. 2.2, крім експериментальної дифрактограми, наведені штрих-рентгенограми фаз MgB_2 і MgO , а також величини відхилення експериментальної дифрактограми від теоретичної. Отримані в даній роботі параметри гексагональної ґратки дибориду магнію задовільно узгоджуються з даними робіт [77, 83–85]. Спостережувані незначні розбіжності можуть бути обумовлені відмінностями в методиці приготування зразків або в їх домішковому складі та ін.

Охолодження зразків до 5 К ($T < T_c$) не призвело до зміни ні типу решітки, ні перерозподілу інтенсивності відбитків від MgB_2 . Проведений повнопрофільний аналіз Рітвельда при 5 К дозволив зробити висновок, що надпровідна фаза MgB_2 має ту ж симетрію $P6/mmm$, що і фаза при кімнатній температурі. Значення параметрів ґратки низькотемпературної фази при 5 К наведені в таблиці 2.1.

Особливий інтерес представляє вивчення поведінки структурних параметрів MgB_2 в області переходу в надпровідний стан. Йоргенсен та ін. [85] дослідили температурну поведінку параметрів та об'єму кристалічної ґратки дибориду магнію за допомогою нейтронографії на полікристалічних зразках в інтервалі температур 11–297 К з докладним проходом по

температурі в області нижче 100 К. У високотемпературній фазі при підході до температури фазового переходу в інтервалі 48–4 К вони виявили, що після звичайного спаду при зниженні температури можна побачити невелике збільшення параметра a та об'єму V ґратки приблизно на 0,001 Å та 0,0025 Å³ відповідно. Хоча, в принципі, теорія [90] передбачає такий ефект для параметра ґратки в шаруватих ВТНП, але збільшення об'єму викликає подив (принаймні інші випадки збільшення об'єму при переході в надпровідну фазу зі зниженням температури не відомі).

З метою перевірки спостережуваного Йоргенсеном та ін. [83] ефекту й встановлення поведінки структурних характеристик поблизу T_c в даній роботі було проведено детальні дослідження по температурі (з кроком 0,1–0,3 К) параметрів та об'єму кристалічної ґратки MgB₂ в області 35–45 К. В межах похибки вимірювань не було виявлено будь-яких особливостей на температурних залежностях параметрів a , c та об'єму V , а також ширини інтенсивності відображень. Систематично зазначалося тільки збільшення різниці вимірюваних величин в зазначеному інтервалі (рис. 2.3).

Можливо, досліджений в даній роботі зразок був недостатньо чистим і однорідним для однозначної верифікації результату Йоргенсена та ін. Не виключається і наявність нестехіометрично надлишкового атомного магнію, який заміщує позиції бору, або позиційного безладдя Mg-B. Однак можна надійно стверджувати, що отримані дані говорять про помітну структурну нестійкість кристалів дибориду магнію поблизу переходу, що, зокрема, може свідчити про досить сильний електронний зв'язок.

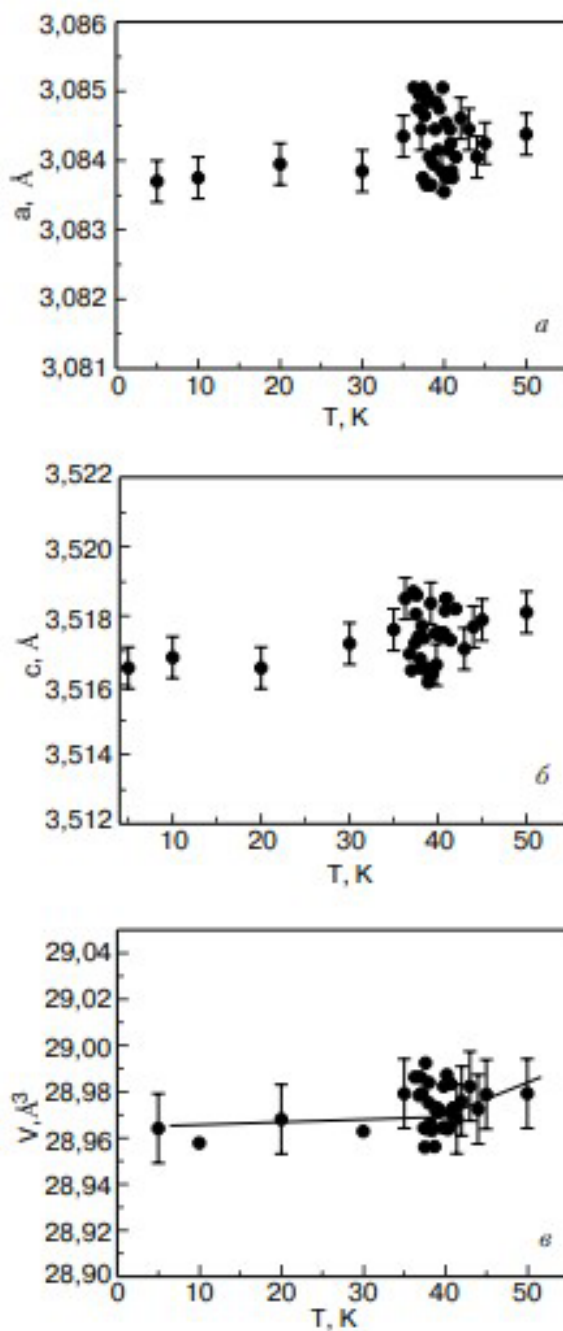


Рис. 2.3. Температурні залежності параметрів a (а), c (б) та об'єму V (в) гексагональної ґратки MgB_2 в області переходу в надпровідний стан $T_c \approx 39,5$ К.

Спираючись на відомі термодинамічні співвідношення [90], можна стверджувати, що для N—S-переходу, який є переходом другого роду, стрибок об'єму (і параметрів кристалічної ґратки) спостерігатися не повинен.

Величинами, що зазнають розрив, є, зокрема, коефіцієнт об'ємного теплового розширення $\beta = \partial \ln V / \partial T$, а також всі коефіцієнти лінійного розширення (КЛР) $\alpha_i = (1/\alpha_i) \partial \alpha_i / \partial T$, де α_i — параметр ґратки в напрямку i . Стрибок КЛР при $N-S$ переході можна представити у вигляді [90]:

$$\Delta \alpha_i = (\alpha_i)_n - (\alpha_i)_s = -\Delta C_V \sum s_{i,j} \frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial \alpha_i} \alpha_i. \quad (2.2)$$

Тут $\Delta C_V = C_n - C_s$ — стрибок теплоємності (в цій формулі — на одиницю об'єму) при надпровідному переході з критичною температурою T_c ; $s_{i,j}$ — тензор піддатливості (зворотний до тензора пружних модулів $c_{i,j}$). Вираз (2.2) можна перетворити до більш зручного вигляду, якщо скористатися визначенням коефіцієнта об'ємного теплового розширення $\beta = \sum_i \alpha_i$:

$$\Delta \beta = -\Delta C_V \frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial P}. \quad (2.3)$$

Всі величини, що входять в (2.3), добре відомі. Величина похідної варіюється в залежності від якості і морфології зразка. Типовою можна вважати $\partial T_c / \partial P_c = 1 \text{ К/ГПа}$ [91]. Стрибок питомої теплоємності (на моль) ΔC_m традиційно виражається з урахуванням визначення напрямку стрибка в (2.2) у вигляді [92]:

$$\Delta C_m = -1.09 \gamma_n T_c, \quad (2.4)$$

де $\gamma_n = 2,7 \text{ мДж/(моль} \cdot \text{К}^2)$. Величина ΔC_V , що фігурує в (2.2), має вигляд $\Delta C_V = \Delta C_m / V_m$, де $V_m \approx 17,35 \text{ см}^3/\text{моль}$ — молярний об'єм MgB_2 при 39 К, згідно з нашими даними про параметри ґратки. Підставляючи чисельні значення параметрів в (2.3), остаточно одержуємо розрахункове значення $\beta = 0,17 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Експериментальна зміна теплового розширення при переході, за оцінками з експерименту, дещо більше, але в межах того ж порядку. З даних [81] впливає величина приблизно на порядок більша.

З отриманих в даній роботі даних про температурні зміни параметрів ґратки в усьому дослідженому інтервалі температур впливає висновок про істотно анізотропний характер деформації кристалів. Температурна зміна гексагональної ґратки MgB_2 уздовж осі c значно більша, ніж в базисній площині (таблиця 2.1). Середні значення коефіцієнтів лінійного теплового розширення в інтервалі 5–293 К виявилися рівними $\alpha_a \approx 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c \approx 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Цей результат задовільно узгоджується з отриманою в [83] температурною зміною параметрів кристалічної ґратки. Поблизу кімнатної температури авторами [83] були отримані наступні величини коефіцієнтів лінійного теплового розширення: $\alpha_a \approx 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c \approx 11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Середні значення α в інтервалі від гелієвої до кімнатної температури, за нашими оцінками виходячи з даних [83], дорівнюють: $\alpha_a \approx 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c \approx 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

2.3. Питомий електроопір

Питомий електроопір, в температурному інтервалі 5–300 К вимірювались чотирьохзондовим методом, використовуючи контакти з берилієвої бронзи.

На рис. 2.4 зображена температурна залежність питомого електроопору сполуки MgB_2 в температурному інтервалі 5–300 К. На вставці до рис. 2.4 наведено в збільшеному масштабі фрагмент в інтервалі 30–45 К. Можна побачити, що $T_c \approx 39,5 \text{ K}$ — температура початку переходу в надпровідний стан, $\rho = 0$ при $T_{c0} \approx 36 \text{ K}$.

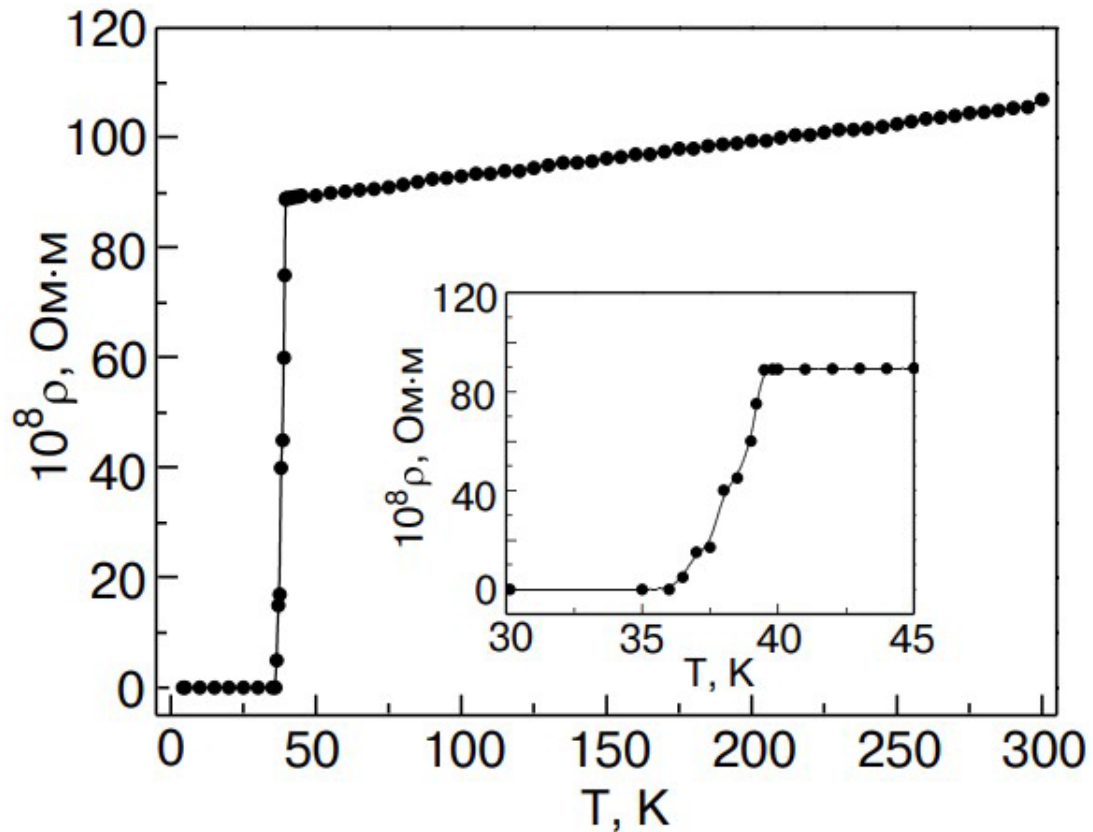


Рис. 2.4 Температурна залежність питомого електроопору MgB_2 в температурному інтервалі 5–300 К. На вставці — та ж залежність в околі температури переходу в надпровідний стан.

Залежність $\rho(T)$ лінійна в температурному інтервалі 39,5–300 К (рис. 2.4). При цьому $\rho(300 \text{ К}) = 107 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\rho(40 \text{ К}) = 89 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а крутизна $\partial \rho / \partial T = 7 \cdot 10^{-10} \text{ Ом} \cdot \text{м} / \text{К}$. Аналіз температурної залежності $\rho(T)$ показав, що в діапазоні 39,5–300 К вона може бути описана рівнянням:

$$\rho(T) = \rho_0 (1 + \alpha_\rho T), \quad (2.5)$$

де $\rho_0 = 86 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\alpha_\rho = 8 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$.

У деяких роботах (наприклад, [77], присвячених MgB_2 , також спостерігалася лінійна залежність $\rho(T)$. В ВТНП матеріалах лінійна залежність $\rho \sim T$ часто обговорюється в рамках двухзонної моделі провідників [93, 94]. При цьому сполука розглядається як твердий розчин з

домішками. Можливо, що MgB_2 , як двозонний провідник [95], також може розглядатися в рамках таких уявлень.

2.4 Поверхневий електроопір R_s в нормальному стані

Поверхневий електроопір R_s в частотному діапазоні 9–110 МГц і температурному інтервалі 5–300 К вимірювали резонаторним методом (який докладно описано в попередньому розділі). В якості еталонного зразка використовувалася мідь.

На рис. 2.5 наведено температурні залежності поверхневого електроопору R_s сполуки MgB_2 в температурному інтервалі 5–300 К, виміряні на різних частотах.

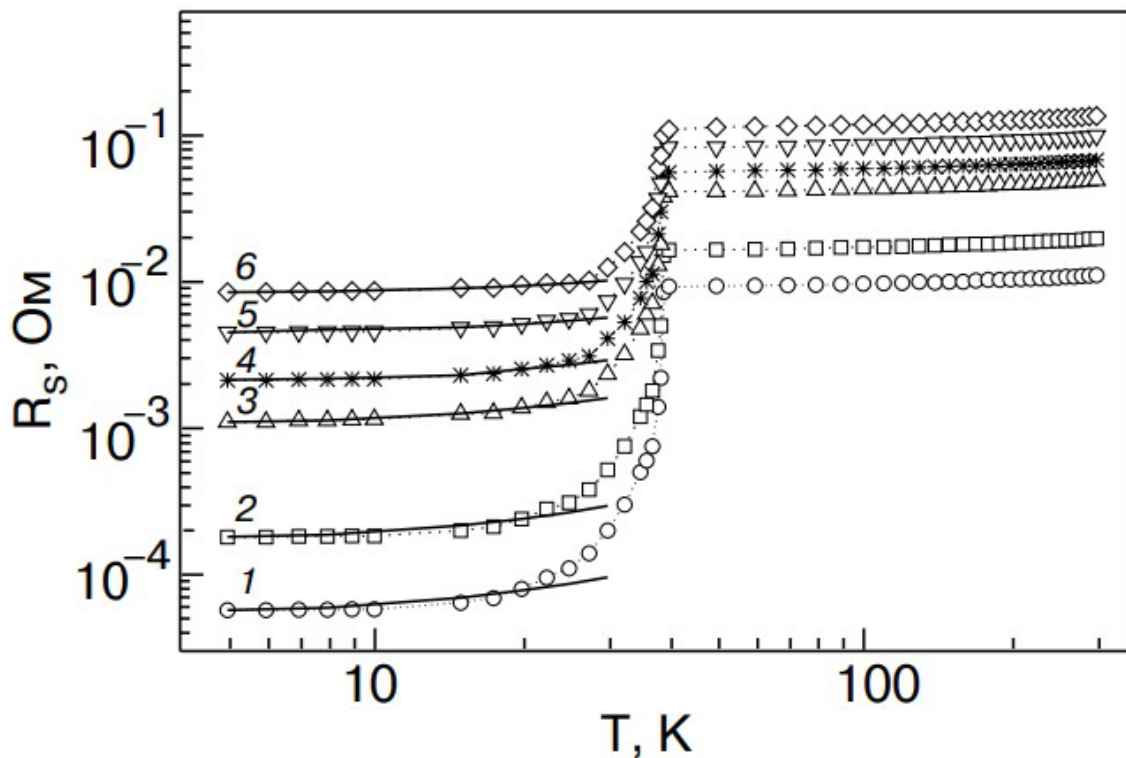


Рис. 2.5. Експериментальні температурні залежності поверхневого електроопору MgB_2 на частотах, МГц: 9 (1), 16 (2), 40 (3), 55 (4), 80 (5) та 110 (6) в температурному інтервалі 5–300 К. Суцільні лінії — розрахунок за формулою (2.7), яку представлено в підрозділі 2.5.

У нормальному стані ($T > 39,5$ K) залежність $R_s(T)$ лінійна і на всіх частотах вимірювань $R_s(T) \sim \rho(T)$. Крутизна $\partial R_s / \partial T$ при цьому не залежить від частоти, хоча само по собі R_s є функцією частоти. На рис. 2.6 представлені частотні залежності $R_s(f)$ для двох температур: 300 та 50 K. Ці залежності можуть бути описані виразом:

$$R_s(T, f) = A\rho(T)f, \quad (2.6)$$

де $A = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1} \cdot \text{Гц}^{-1}$.

Важливо відзначити, що лінійні залежності $R_s(T)$ та $R_s(f)$ не відповідають стандартним уявленням про поведінки цих залежностей в нормальних металах. На відмінність від нашої ситуації, там спостерігається залежність: $R_s \sim (\rho f)^{0,5}$ [96].

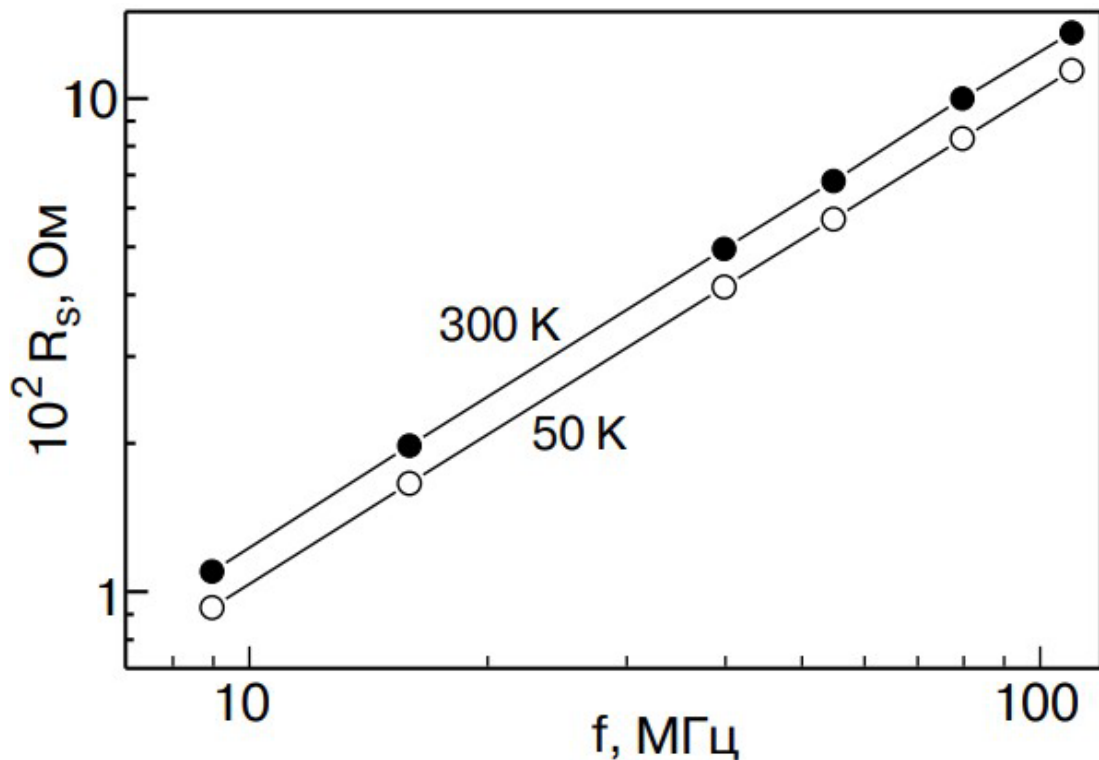


Рис. 2.6. Експериментальні частотні залежності поверхневого електроопору MgB_2 при 300 та 50 K.

Поблизу N–S-переходу в температурному інтервалі 39,5–45 K на залежностях $R_s(T)$ спостерігаються незначні особливості в вигляді горбів

(рис. 2.7б,в), в той час як, на залежності $\rho(T)$ вони не були виявлені (рис. 2.7а). При цьому з підвищенням частоти амплітуда аномального збільшення R_s знижується. Це видно з порівняння рис. 7б та 7в, на яких показано залежності $R_s(T)$, виміряні на частотах 9 та 110 МГц відповідно. Вимірювання залежностей поверхневого електроопору в інтервалі постійних магнітних полів 0–3 кЕ показало, що дані магнітні поля не оказують ніякого впливу на амплітуду підвищення R_s в околиці температури переходу T_c .

Спостережуваний ефект на залежностях $R_s(T)$, можна пояснити або розмірним ефектом, або структурної нестійкістю MgB_2 поблизу температури фазового переходу з нормального в надпровідний стан.

Однак розмірний ефект виникає при $T \leq T_c$ завдяки прояву при N–S-переході ефекту Мейсснера на частотах, при яких глибина проникнення електромагнітного поля сумірна з розмірами зразка (або з розмірами кристалітів). Тому якщо під час відсутності зовнішнього постійного магнітного поля R_s при $T \leq T_c$ збільшується (ефект Фішера-Као [97]), то в магнітному полі поверхневий опір знижується. У наших же експериментах R_s від магнітного поля не залежить. Крім того, ефект спостерігається і за температур, трохи вищих за T_c .

Тому швидше за все, спостережуваний ефект викликано структурною нестійкістю MgB_2 в області N–S-фазового переходу. Саме в цій області температур при проведенні рентгеноструктурних досліджень було виявлено систематичний розкид вимірюваних величин (рис. 2.3). Швидше за все, цей ефект залежить від структурного стану зразка і тому при вимірюванні того чи іншого фізичного параметра спостерігається не в усіх зразках, а тільки в деяких. Так, в роботі [93] показано, що відпал плівки MgB_2 може викликати збільшення її електроопору. В роботі [98] збільшення поверхневого опору в сантиметровому діапазоні поблизу T_c спостерігалось тільки на уявній частині імпедансу, а в [99] — на активній. В роботі [100] в області температур N–S-

переходу спостерігається аномалія тільки уявної частини магнітної сприйнятливості.

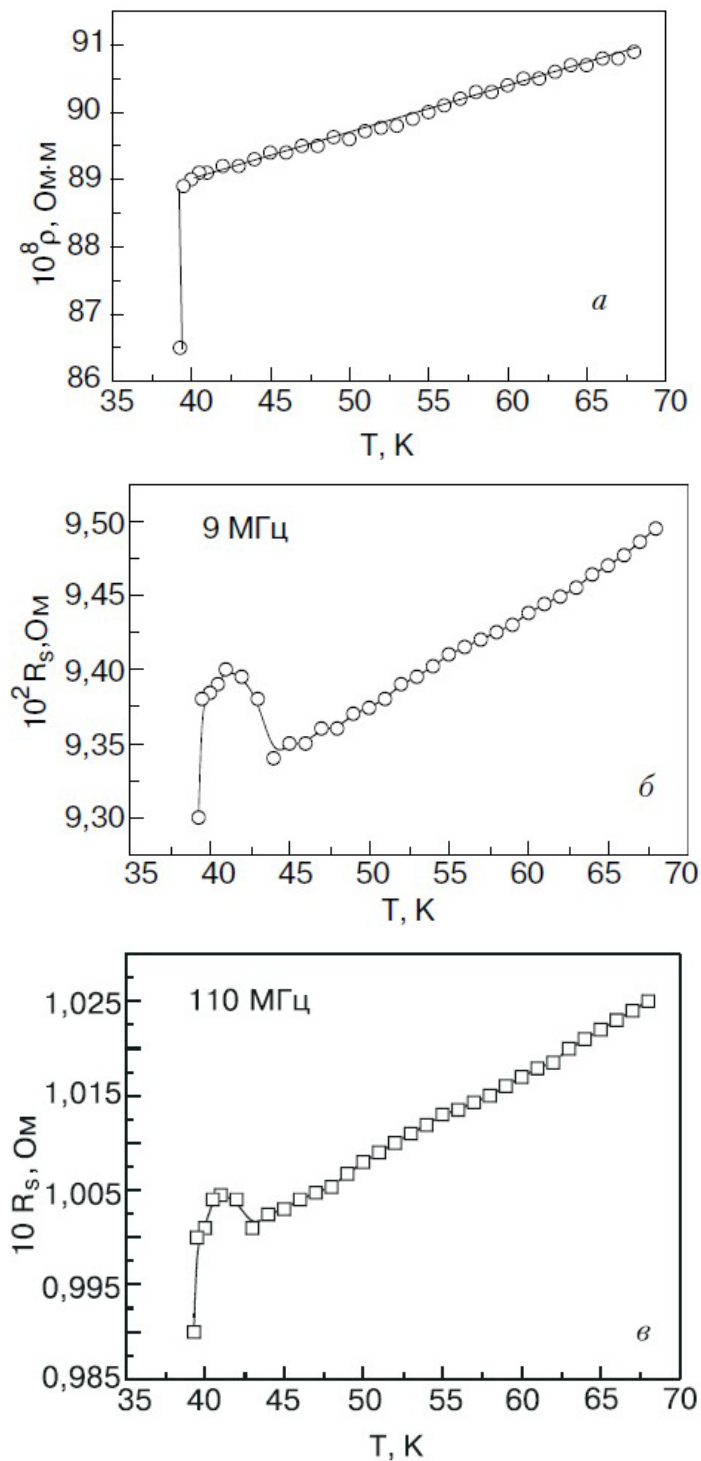


Рис. 2.7. Експериментальні температурні залежності питомого електроопору (а) і поверхневого електроопору MgB₂ на частотах 9 МГц (б) та 110 МГц (в) в температурному інтервалі 35–70 К.

2.5 Особливості проміжного та надпровідного стану

Розглянемо як поведуть себе температурні і частотні залежності поверхневого електроопору нижче температури переходу в надпровідний стан. З рис. 2.5 випливає, що критична температура T_c не залежить від частоти вимірювання і приблизно дорівнює 39,5 К. При зниженні температури від 39,5 до 35 К поверхневий електроопір R_s на всіх частотах зменшується за лінійним законом. При температурах нижчих за 35 К лінійність $R_s(T)$ порушується і залежності $R_s(T, f)$ стають помітно нелінійними, виходячи на плато при $T < 10$ К.

Визначимо деякі важливі параметри надпровідника, що впливають на $R_s(T, f)$. Як вже зазначалося, вимірювані в роботі зразки були високоомними і поблизу T_c залишкове значення питомого електроопору $\rho_r \approx 89 \cdot 10^{-8}$ Ом·см (см. рис. 2.4). Використовуючи значення $R_s(T, f)$ при $T \geq T_c$ з рис. 2.5 та співвідношення $\delta = \rho/R_s$, оцінимо значення скінової глибини проникнення електромагнітного поля. Для частот вимірювань нашої роботи значення цієї глибини лежать в межах від 8 до 80 мкм. Зі співвідношення $l = 3[2N(0)e^2v_F\rho_r]^{-1}$ [101] з урахуванням фермівської швидкості $v_F \approx 4,8 \cdot 10^7$ см/с і щільності носіїв заряду $n \approx 6,7 \cdot 10^{22}$ см⁻³ [99] отримуємо значення довжини вільного пробігу $l \approx 26$ Å, що набагато менше ніж δ для дослідженого зразка. Таким чином, навіть з урахуванням зростання l при зниженні температури до гелієвої при всіх температурах і частотах ми не виходимо за рамки класичного скін-ефекту. Довжину когерентності $\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta(0)$ знайдемо з урахуванням величини малої щілини $\Delta(0) \approx 2,45$ меВ [103], яка зазвичай спостерігається в «брудних» зразках. Отримуємо $\xi_0 \approx 409$ Å. Значення лондонівської глибини проникнення $\lambda_L(0) = (mc^2 / 4\pi ne^2)^{1/2}$ виявляється рівним 206 Å. Оскільки $\lambda_L(0) < \xi_0$ та $l \ll \lambda_L(0)$, для знаходження ефективної глибини проникнення $\lambda(0)$ скористаємося виразом $\lambda = \lambda_L(\xi_0/l)^{1/2}$ [101]. Знаходимо, що $\lambda(0) \approx 817$ Å. Параметр Гінзбурга–

Ландау для випадку $T \ll T_c$ визначається як $\kappa = \lambda(0)/l$ і дорівнює 31,4. Поблизу T_c для «брудного» металу параметр $\kappa \approx 0,753\lambda_L(0)/l \approx 6$. Таким чином, результати вимірювань на постійному струмі свідчать, що досліджуваний MgB_2 належить до лондонівських надпровідників, оскільки $\kappa > 1$ в усьому температурному інтервалі нижче T_c . При цьому значення κ зменшується з наближенням до T_c , відображаючи тенденцію до переходу в піппардівську межу при температурах близьких до переходу в нормальний стан [102].

У змінному електромагнітному полі досліджуваний MgB_2 поводить себе зовсім інакше. На рис. 2.9 представлена залежність $R_s(f)$, побудована з урахуванням даних рис. 2.5 для $T = 5$ К. Добре видно, що $R_s(f) \sim f^2$, що відповідно до теорії БКШ для $T < T_c$ є ознакою нелокального піппардівського надпровідника, для якого повинна виконуватися частотна залежність $R_s(f) \sim f^n$, де $n = 2$ [103, 104]. На рис. 2.10 показано як змінюється показник ступеня n , визначений з температурних залежностей $R_s(T, f)$ рис. 2.5, зі зростанням температури від 5 до 50 К. Можна бачити, що в інтервалі температур від 5 до 15 К показник ступеня n практично не залежить від температури і його значення залишається рівним 2, що є характерним для піппардівської нелокальної межі. При подальшому підвищенні температури ступінь нелокальності падає і n майже лінійно зменшується до значення $n = 1,5$, яке зберігається в інтервалі температур 35–38 К і є ознакою локальної лондонівської межі [105]. Саме в такому вузькому температурному інтервалі поблизу T_c , згідно з теоретичними передбаченнями [104], реалізується лондонівська межа в змінних полях. Подальше підвищення температури призводить до того, що лондонівська межа порушується та n різко знижується до значення $n = 1$, що нав'язано переходом до нормального стану.

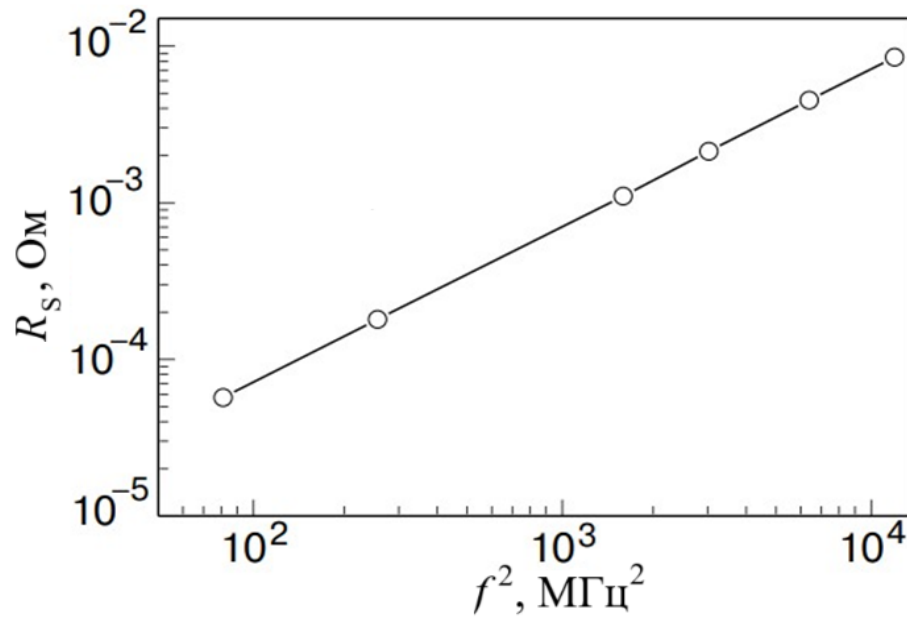


Рис. 2.9. Експериментальна температурна залежність $R_s(f^2)$ MgB_2 при температурі 5 К.

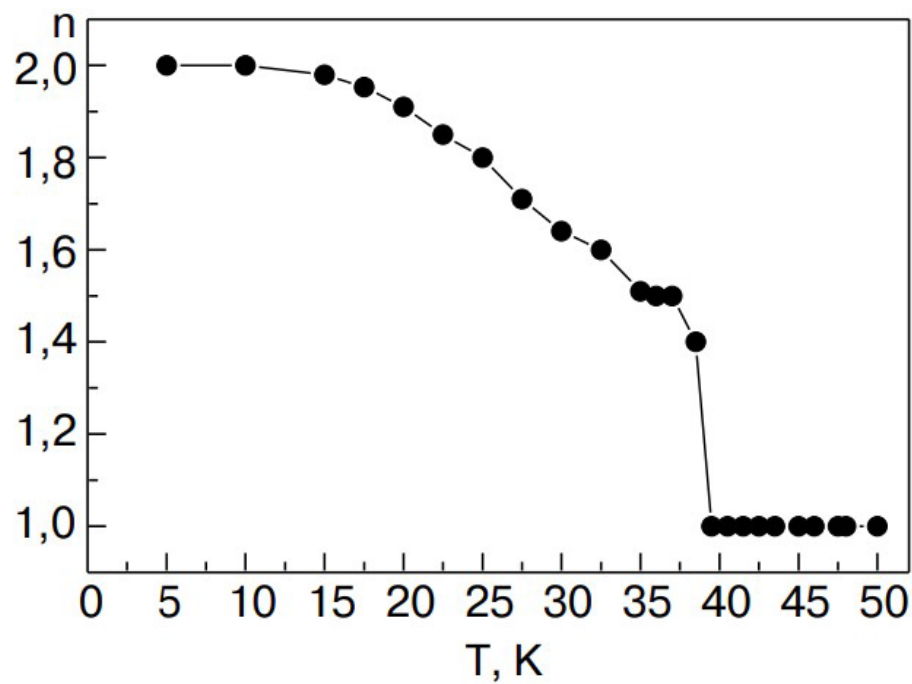


Рис. 2.10. Експериментальна температурна залежність показника ступеня n у співвідношенні $R_s \sim f^n$.

У класичних надпровідниках з невисокими значеннями T_c такі переходи в змінних полях від піппардівської до лондонівської області

зазвичай важко реалізуються [102] як в силу їх «чистоти» і аномального скін-ефекту, так і в силу вузького температурного інтервалу, зазвичай доступного експериментаторам. У дослідженому нами MgB_2 ці обмеження відсутні і такий перехід вдалося спостерігати.

Розглянемо тепер повні залежності $R_s(T, f)$, представлені на рис. 2.5. Відповідно до теорії БКШ вони можуть бути описані виразом, що містить залишковий опір і співмножники, що визначають частотну і температурну залежності [102, 103, 105]:

$$R_s(T, f) = R_{s0}(f_0)(f / f_0^2)[1 + F(f)e^{-(\Delta(T)/kT)}]. \quad (2.7)$$

Тут $R_{s0} = 5,7 \cdot 10^{-5}$ Ом — залишковий опір при $T = 5$ К на найнижчій частоті $f_0 = 9$ МГц, $\Delta(0) = 2,45$ меВ — значення малої щілини для MgB_2 [106], $F(f)$ — підганяльний параметр порядку одиниці, чисельні значення якого представлені на рис. 2.11. Його фізичний зміст полягає в тому, що при зростанні частоти його значення наближається до нуля, знімаючи температурну залежність $R_s(T, f)$ при надпровідному переході на дуже високих частотах, коли граничне значення $R_s(T, f)$ не залежить від температури і відповідає нормальному металу [104]. Результати розрахунків за формулою (2.7) представлені на рис. 2.5 суцільними лініями. При обчисленні $\Delta(T)$ за теорією БКШ було використано табличні дані з [107]. Видно досить гарну відповідність розрахункових і експериментальних даних при $T < 30$ К, тобто при $T/T_c < 0,76$.

Таким чином, частотна залежність $R_s \sim f^2$ у піппардівській області при $T \ll T_c$ (рис. 2.9), її трансформація у залежність $R_s \sim f^{1,5}$ у лондонівській області при підвищенні температури до $T \approx T_c$ (рис. 2.10), а також експоненційна залежність $R_s(T)$ при $T/T_c < 0,76$ свідчать про те, що досліджений MgB_2 є надпровідником, залежності $R_s(T, f)$ якого добре описуються в межах традиційної теорії БКШ.

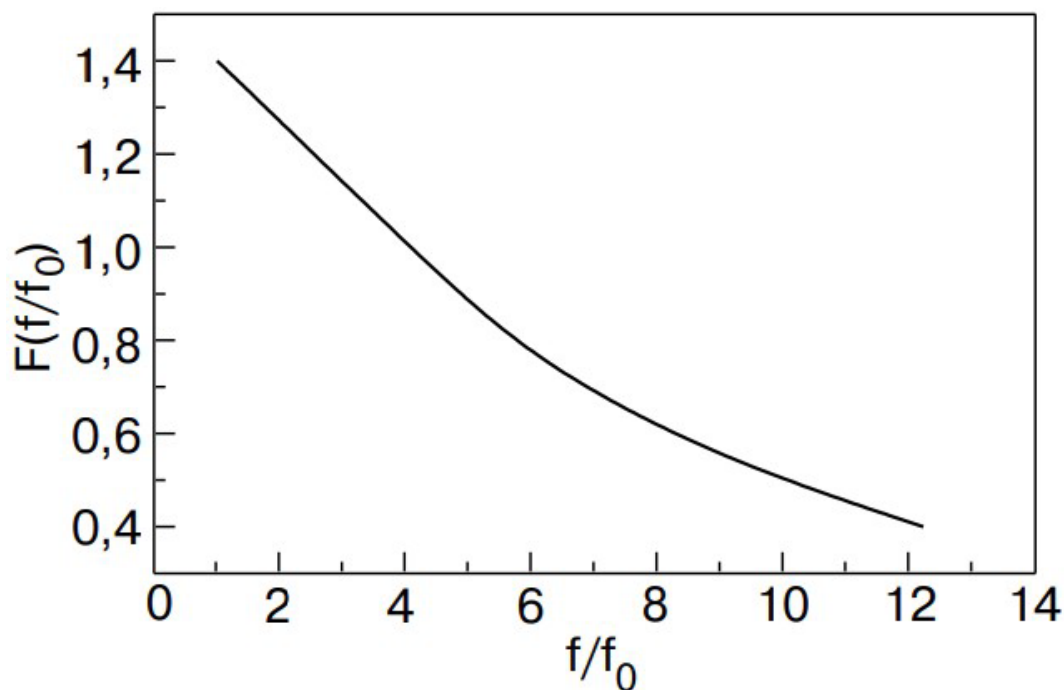


Рис. 2.11. Частотна залежність функції $F(f)$ у виразі (2.7).

2.6. Висновки до Розділу 2

1. Проведено рентгенівські дослідження сполуки MgB_2 від кімнатних до гелієвих температур, та особливо детально в околиці переходу в надпровідний стан. Виявлена значна анізотропія деформації кристалів при зміні температури. При цьому показано, що температурна зміна розміру ґратки вздовж осі c є істотно більшою, ніж в базисній площини. Виявлено помітну структурну нестійкість кристалів дибориду магнію поблизу переходу в надпровідний стан, яка супроводжується розкидом вимірюваних параметрів кристалічної ґратки.

2. Встановлено, що аномалія R_S в температурному інтервалі 39,5–45 К добре корелює з особливостями (структурна нестійкість кристалів), які спостерігаються при рентгеноструктурному аналізі MgB_2 .

3. За результатами дослідження температурної і частотної залежностей поверхневого електроопору $R_s(T, f)$ в надпровідному стані виявлено перехід від піпшардівської нелокальної межі при $T \ll T_c$ до лондонівської локальної межі поблизу T_c , при цьому показник ступеня залежності $R_s \sim f^n$ змінюється від $n = 2$ до $n = 1,5$.

4. Показано, що при $T/T_c < 0,76$ залежність $R_s(T)$ добре описується експоненційною залежністю $\exp(-\Delta(T)/k_B T_c)$ згідно з теорією БКШ.

РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ЕЛЕКТРИЧНОГО МАГНІТООПОРУ ТА МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ [12, 13, 16, 17]

Розділ присвячено детальному комплексному дослідженню структурних, магнітних та електричних властивостей $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, матеріалу який одночасно є достатньо сильним магнетиком (високі значення коерцитивної сили при високих температурах) та має великий додатний електричний магнітоопір при низьких температурах.

В підрозділі 3.2 показано, за допомогою структурних методів (рентгеноструктурні дослідження — дифрактометр ДРОН-3; кількісний елементний аналіз — скануючий електронний мікроскоп), що досліджений полікристал $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, є текстурованим та містить дві фази — вісмутову матрицю і включення αBiMn фази.

В підрозділі 3.3 обговорюється аномальна поведінка температурних залежностей намагніченості (максимум), яка може бути пов'язана з переорієнтаційним переходом магнітних моментів Mn в αBiMn фазі внаслідок зміни знака константи магнітної анізотропії.

В підрозділі 3.4 показано, що в магнітному полі температурні залежності електроопору $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ поведуться немонотонним чином, а магнітоопір є додатним у всій області температур і досягає максимальної величини 3033% в магнітному полі 140 кЕ для орієнтації, коли магнітне поле перпендикулярне транспортному електричному струму. Крім того виявлено сильну анізотропію електроопору при вимірюваннях в магнітному полі та вздовж різних кристалографічних напрямків.

В підрозділі 3.4 обговорюються особливості поведінки електричного транспорту в твердому розчині $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$. Передбачається, що аномальна поведінка температурних залежностей електроопору цього матеріалу в порівнянні з чистим вісмутом зумовлена впливом внутрішнього

магнетизму αBiMn фази на електропровідність вісмутової матриці і може бути пояснена в рамках багатозонної теорії.

Таким чином отримані результати, є важливими і можуть бути використані при створенні на базі твердих розчинів Bi-Mn не тільки постійних магнітів з високими значеннями коерцитивної сили, а й матеріалів з великими значеннями магнітоопору, що важливо при використанні їх в якості датчиків магнітного поля та в якості компонентів до сучасної нанoeлектроніки.

3.1. Вступ

Завдяки незвичайним фізичним властивостям вісмут викликає інтерес до свого всебічного вивчення вже більше 100 років. До таких властивостей можуть бути віднесені: малі ефективні маси носіїв заряду (порядку 10^{-2} – 10^{-1} маси вільного електрона), мала кількість носіїв заряду (порядку 10^{-5} електрон на атом), велика довжина вільного пробігу електронів (досягає 1 мм), енергія Фермі (E_F) — порядку декількох сотих електрон вольт (в простих металах E_F становить величину порядку декількох електрон вольт). Крім того, вісмут має великі діелектричну (порядку 10^{-5}) і діамагнітну (близько 100) проникності, а також g-фактор близько 200. Завдяки цьому на вісмуті вперше були експериментально виявлені: ефекти Шубнікова–де Гааза і де Гааза–ван Альфена, великий додатний магнітоопір, циклотронний резонанс в металі, осцилююча магнітострикція, незгасаючі СВЧ хвилі, а також ряд розмірних ефектів [108, 109]. Довгий час вважалося, що об'ємний вісмут не переходить в надпровідний стан при нормальному тиску. Однак нещодавно, група індійських вчених, виявила такий перехід в монокристалічному вісмуті при наднизьких температурах ($T_c \approx 0,5$ мК) [110].

Однак не тільки чистий вісмут представляє великий інтерес, але і сполуки які мають його в своєму складі. Серед них, наприклад,

високотемпературний надпровідник $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ (BiSCCO, Bi-2223) з температурою надпровідного переходу яка досягає 110 K [111], сплав складу 88% Bi та 12% Sb, який виявляє аномальний ефект магнітоопору в магнітному полі [112] і, нарешті, BiMn сплави, яким відводиться особливе місце серед постійних магнітів [113, 114].

BiMn — феромагнетик, що має високу температуру переходу в феромагнітний стан, $T_c \approx 640$ K та має велике значення коерцитивної сили при кімнатній температурі. Зі збільшенням температури вона зростає до значень, що перевищують коерцитивну силу в постійних магнітах на основі рідкісноземельних елементів [113, 114]. Це, а також дешевизна розглянутих матеріалів у порівнянні з рідкісноземельними магнітами, робить їх привабливими для практичного застосування в високотемпературних додатках.

У той же час звертає на себе увагу той факт, що, незважаючи на величезну кількість робіт присвячених вивченню магнітних властивостей BiMn сплавів, дослідження поведінки електричного транспорту в них майже не проводилися. Експериментальні результати наведені в даному розділі частково заповнюють цю прогалину, завдяки детальному вивченню електро- та магнітоопору в сплаві $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ з паралельним дослідженням структурних і магнітних властивостей.

1.2. Структурні дослідження

BiMn в низькотемпературній фазі (температура нижча 633 K) має гексагональну елементарну комірку, з просторовою групою $R\bar{3}m$ ($P_{63} / mtc - D_{6h}^4$) і константами ґратки $a = 4,2827$ Å та $c = 6,1103$ Å [115]. Кристалічна структура BiMn (LTP) показана на рис 3.1 [115].

У низькотемпературній фазі, BiMn є феромагнітною сполукою зі структурою типу NiAs. Елементарна комірка містить дві формульні одиниці.

Вздовж напрямку c , Mn і Bi розташовані шарами, що чергуються, кожен з яких зв'язаний з шістьма найближчими сусідами.

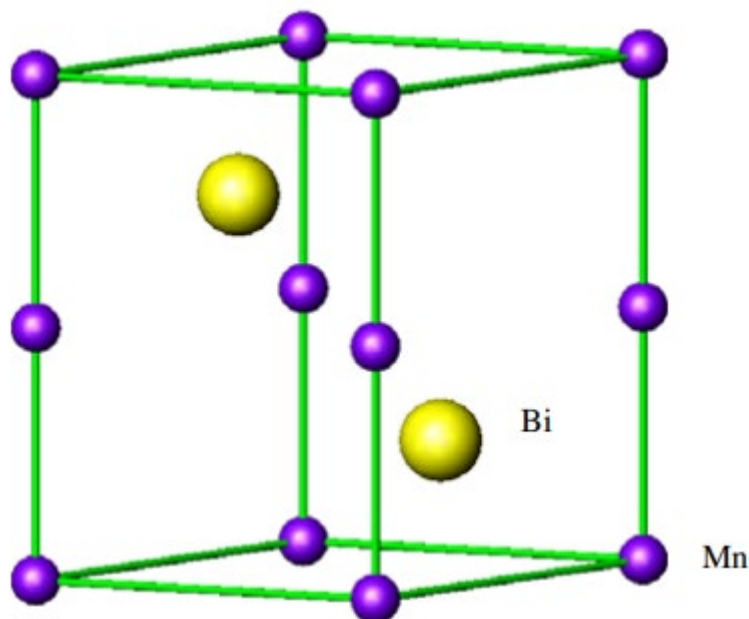


Рис. 3.1. Кристалична структура низкотемпературної фази BiMn [115]

Згідно з даними зі скануючого електронного мікроскопа (SEM), кількісний елементний склад отриманого сплаву наступний: 95,69 ат% Bi, 3,69 ат% Mn і 0,62 ат% Fe. Беручи до уваги ці дані, і співвідносячи їх з фазовою діаграмою для твердих розчинів Bi-Mn [116, 117], можна стверджувати, що зразок є вісмутовою матрицею, в якій є включення α BiMn фази.

Рентгеноструктурні дослідження були проведені на дифрактометрі ДРОН-3 в K_{α} – випромінюванні мідного аноду ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Встановлено, що полікристал має гексагональну ґратку з параметрами $a = 4,558 \text{ \AA}$, $c = 11,885 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$ які трохи вищі, ніж для чистого вісмуту ($a = 4,54 \text{ \AA}$, $c = 11,82 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$). Це дозволяє говорити про те, що в твердому розчині можуть бути присутні не тільки чистий вісмут, а й слабкий розчин атомів Mn в гексагональній ґратці вісмуту. Присутність на дифракційних картинках

дифракційних ліній більші на 20–70 % для порошку, ніж для масивного зразка. Інтенсивність же лінії (202) майже в 2,5 рази вище відповідного відбиття для сплаву. Більш висока інтенсивність розсіяння на порошку частково обумовлена зняттям при спилуванні існуючих в суцільному зразку макронапружень. Спостережена анізотропія і аномально великі різниці в інтенсивностях окремих ліній (202), (104) свідчать про наявність текстури росту, тісно пов'язаної з напрямком руху фронту кристалізації сплаву.

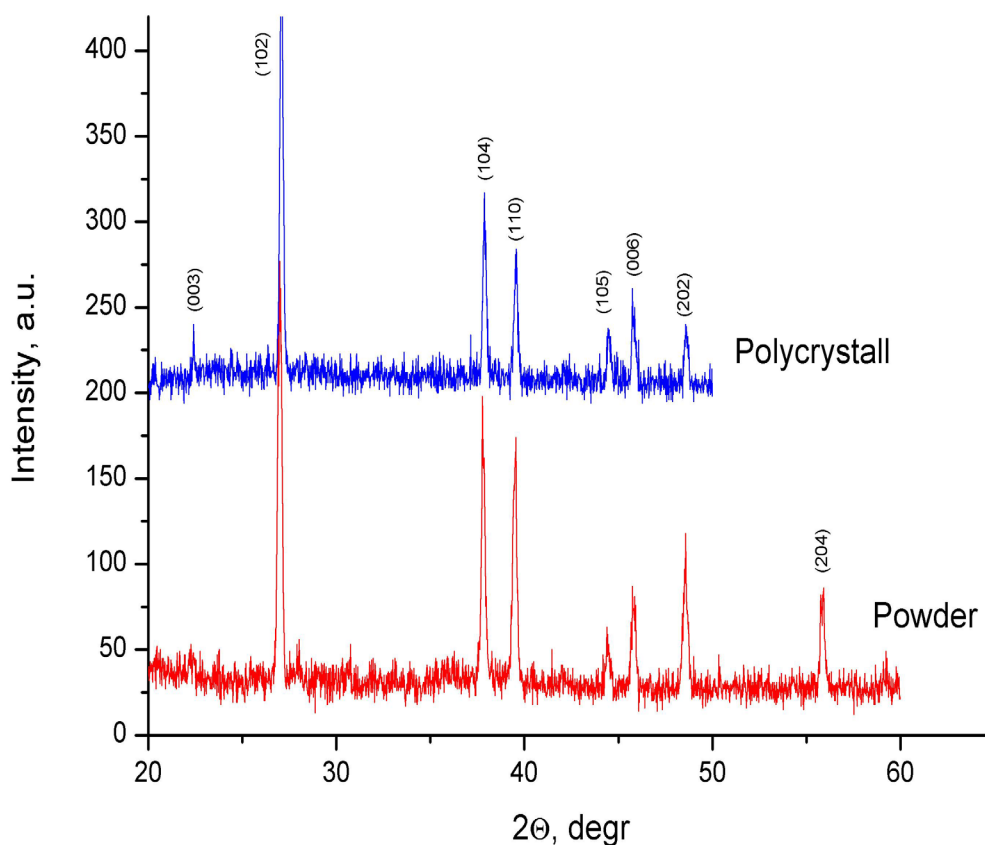


Рис. 3.3. Рентгенівські дифрактограми полікристалічного та отриманого з нього порошкоподібного зразків сплаву $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$. Дифрактограми отримані при кімнатній температурі в K_α -випромінюванні мідного анода.

Таблиця 3.1. Експериментальні (θ_0) та розрахункові (θ_c) кути відбиття рентгенівських променів від полікристалічного та порошкоподібного зразків сплаву $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$. Розрахункові величини ($2\theta_c$) обчислені з використанням отриманих параметрів гексагональної ґратки симетрії $P6_3/mmm$. I_{area} та FWHM — величини інтегральної інтенсивності та напівширини рентгенівських відбитків, відповідно.

Полікристал, отриманий кристалізацією розплаву за методом Бріджмена					Порошок, отриманий з суцільного полікристалічного зразка				
$h k l$	$2\theta_0$	$2\theta_c$	I_{area}	FWHM	$h k l$	$2\theta_0$	$2\theta_c$	I_{area}	FWHM
1 0 2	27,09	27,12	53,58	0,199	1 0 2	27	27,08	66,25	0,262
1 0 4	37,88	37,90	22,02	0,222	1 0 4	37,81	37,86	38,17	0,261
1 1 0	39,54	39,54	16,29	0,227	1 1 0	39,49	39,48	39,49	0,269
1 0 5	44,49	44,49	6,82	0,224	1 0 5	44,44	44,45	8,21	0,299
0 0 6	45,81	45,81	10,67	0,260	0 0 6	45,80	45,77	15,86	0,292
2 0 2	48,61	48,61	6,91	0,215	2 0 2	48,56	48,53	24,35	0,336

3.3. Магнітні дослідження

Для вимірювання магнітних властивостей з паралелепіпедів вирізалися невеликі зразки, масою до 10 мг.

Вимірювання намагніченості проводилися на вібраційному магнітометрі в інтервалі температур 4,2–300 К у двох режимах. У першому зразок охолоджувався без поля до 4,2 К, а потім включалося магнітне поле і проводилися виміри намагніченості при нагріванні (режим zero field cooling, ZFC). У другому режимі відразу проводилися вимірювання намагніченості в полі при охолодженні зразка від кімнатної до гелієвої температури (режим field cooling, FC). Динамічна магнітна сприйнятливість $\chi'(\omega, T)$ та $\chi''(\omega, T)$ вимірювалася в тому ж інтервалі температур, що й намагніченість, при частотах змінного поля від 100 Гц до 10 кГц та амплітуді 15 Е. Магнітне поле

було спрямоване як вздовж основи циліндра (умовно $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$), так і перпендикулярно цьому напрямку ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$).

Раніше автори роботи [115] досліджували магнітні властивості твердих розчинів Ві-Mn з більшим вмістом марганцю ніж у нас і без домішок заліза. Температурні залежності $M(T)$ у цих роботах були якісно подібні до $M(T)$ у досліджуваному нами з'єднанні із залізом $\text{Vi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$. Тому ми не говоритимемо про значний вплив невеликої кількості заліза на об'ємні магнітні властивості $\text{Vi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ і вважатимемо, що магнетизм у нашому випадку значною мірою обумовлений включеннями αViMn фази. Виміряні нами залежності $M(T)$ та $M(H)$ для напрямків поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ та $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ збігалися. У той же час, згідно з [115], ці залежності, виміряні вздовж різних напрямків у монокристалах ВіMn, помітно відрізнялися за величиною намагніченості. Можливим поясненням такої відмінності є той факт, що в нашому випадку сумарний по об'єму зразка магнітний внесок від включень αViMn фази аналогічний тому, що спостерігається у звичайному не текстурованому полікристалі ВіMn, у якому всі напрямки для намагнічування приблизно рівні. З наших досліджень також випливає, що внесок αViMn у магнітні властивості з'єднання $\text{Vi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ є визначальним.

На рис. 3.4 представлені температурні залежності магнітного моменту $M(T)$ виміряні в магнітних полях 0,2, 4, 10 та 30 кЕ. Зі зростанням магнітного поля ці залежності зазнавали істотних змін. Так для полів 0,2 та 4 кЕ (рис. 3.4а, 3.4б) спостерігалися максимуми близько 105 К і 85 К відповідно, які були відсутні для 10 кЕ і 30 кЕ (рис. 3.4 в та г). Раніше автори роботи [115] досліджували магнітні властивості твердих розчинів Ві-Mn з більшим, ніж у нашому випадку вмістом αViMn фази (до 50 ат% Mn) і виявили максимум на $M(T)$ при температурі 90 К. Вони пояснили наявність цієї аномалії переорієнтуванням магнітних моментів марганцю зі зниженням температури. Передбачається, що спини атомів Mn змінюють свій напрямок від

перпендикулярного до паралельного щодо кристалографічної осі c в інтервалі температур 30–150 К. На наш погляд, таке пояснення наявності максимуму на $M(T)$ може бути доречним і в нашому випадку.

Детальне вивчення температурної залежності магнітного моменту для поля 0,2 кЕ показує розбіжність кривих поблизу максимуму при вимірюваннях у режимах FC та ZFC. Часто така поведінка спостерігається в спінових стеклах [119–121] (невпорядкованих магнетиках, в яких орієнтація магнітних моментів не має просторової періодичності, а самі магнітні моменти, на відміну від парамагнетиків, не флюктують у часі, тобто є як би “замороженими”), кластерних спінових стеклах [122–124] (системах із «замороженими» взаємодіючими між собою феромагнітними кластерами) або фазово-сегрегованих системах із феромагнітними включеннями, що формують суперпарамагнетик [119, 124–126]. У нашому випадку, включення αBiMn фази в залежності від їх розмірів та розподілу за обсягом зразка можуть поводитися і як суперпарамагнітні частинки, і як кластерне скло. У першому випадку обмінна взаємодія між окремими включеннями мінімальна або відсутня, у другому випадку обмінна взаємодія суттєво сильніша.

При дослідженні спінового скла та суперпарамагнетиків проводять вимірювання динамічних властивостей (наприклад, магнітної сприйнятливості у змінному магнітному полі), оскільки, як відомо з літератури [119–121], положення та величина максимуму на температурній залежності динамічної сприйнятливості у цих матеріалах певним чином залежать від частоти змінного магнітного поля. Встановлено, що у спінових стеклах, зі зменшенням частоти температура максимуму зміщується в область низьких температур [119–121].

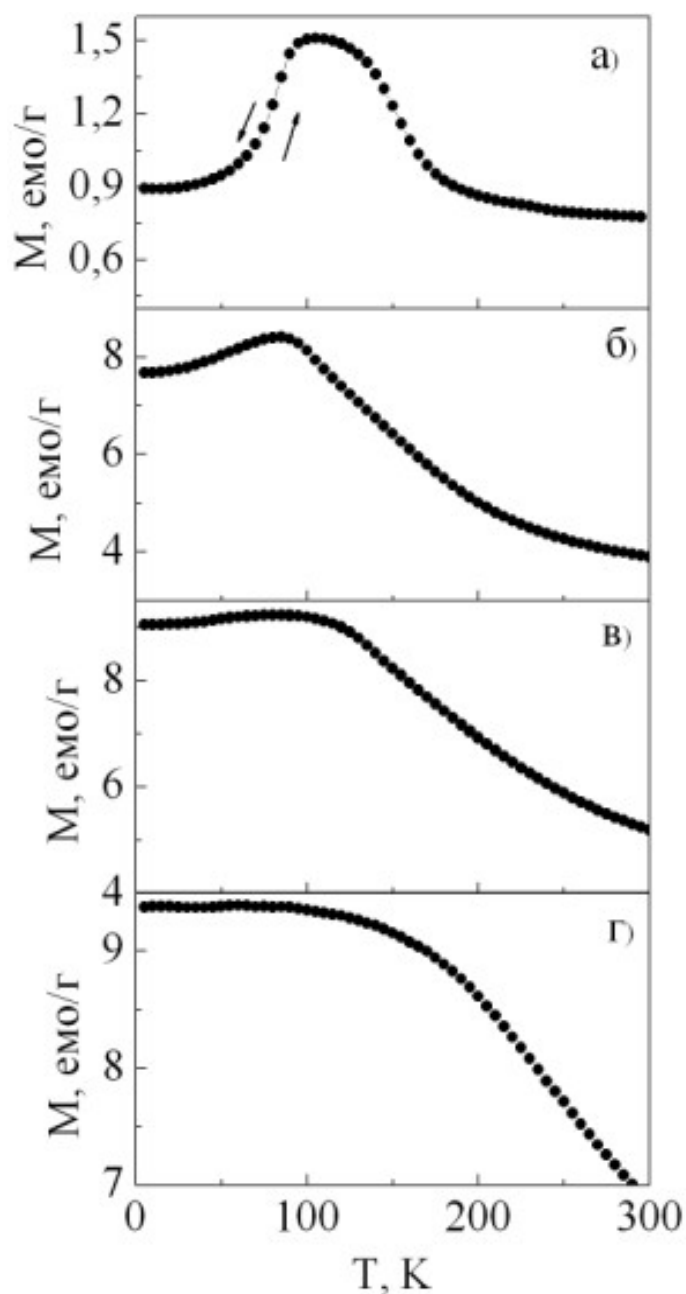


Рис. 3.4. $M(T)$ залежності $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ виміряні в магнітних полях 0,2 кЕ (а), 4 кЕ (б), 10 кЕ (в) та 30 кЕ (г). Символами $\bullet$ та $\circ$ позначені вимірювання в режимах ZFC та FC, відповідно.

На рис. 3.5 представлені температурні залежності динамічної сприйнятливості $\chi'(T)$ зразка $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, виміряні в змінному магнітному полі 15 Е на частотах від 100 Гц до 10 кГц. Можна побачити, що

навіть при вимірюваннях магнітної сприйнятливості в слабких магнітних полях, замість зламу на $\chi'(T)$, характерного для спінового скла [121–123], спостерігається сильно розмитий максимум. На вставці до малюнку побудовано залежність температури максимуму $T_{\max}$ від логарифму частоти. Аж до ~ 4 кГц температура максимуму майже не залежить від частоти, а потім різко зменшується при збільшенні частоти до 10 кГц. Така поведінка також є відмінною від спостережуваної в спінових стеклах, в яких $T_{\max}$ зі зростанням частоти зміщується в бік більш високих значень температур, а залежність є лінійною [122, 123, 125–127].

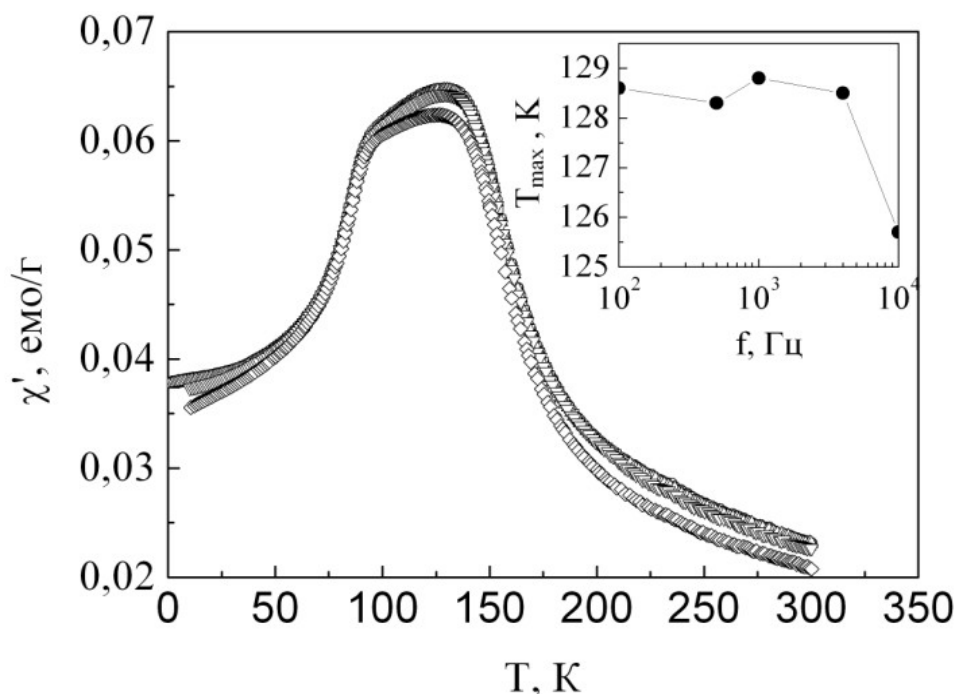


Рис. 3.5. Температурні залежності реальної частини динамічної магнітної сприйнятливості χ' зразка $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, виміряні в змінному магнітному полі 15 Е на частотах 100 Гц ($\circ$), 500 Гц ($\square$), 1000 Гц (Δ), 4000 Гц (∇) та 10000 Гц ($\diamond$). На вставці зображено залежність температури максимуму від частоти.

Залежно від технології приготування зразків BiMn коерцитивна сила H_c за кімнатної температури може змінюватися в діапазоні від 1,5 кЕ до 15 кЕ

[113–115]. На рис. 3.6 представлені магнітопольові залежності магнітного моменту $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ за різних температур. Добре видно, що при 300 К спостерігається помітна гістерезисна ділянка з коерцитивною силою близькою до 2 кЕ, що вписується у вказаний вище діапазон. У той же час при зменшенні температури гістерезис практично зникає.

На рис. 3.7 представлено залежність коерцитивної сили від температури. Вище 200 К спостерігається істотне зростання цієї величини, у той час як при низьких температурах 77 К та 5 К $H_c \approx 0,074$ кЕ і практично не залежить від температури. Така поведінка характерна для раніше досліджених твердих розчинів BiMn і пояснюється тим, що нижче 90 К константа магнітної анізотропії змінює знак (анізотропія змінюється від легковісної при високих температурах до легкоплощинної при низьких) [113, 115, 128, 129] і відбувається спін-переорієнтаційний перехід. Зазначимо також те, що у спінових стеклах, нижче температури максимуму на температурній залежності сприйнятливості, коерцитивна сила виявляє різке зростання зі зниженням температури [127, 130]. У нашому випадку, як показано вище, значення H_c за низьких температур дуже малі й від температури практично не залежать.

Таким чином, і розбіжність залежностей $M(T)$ для режимів ZFC та FC у слабких полях, і поведінка залежностей $M(H)$ у наших зразках не можуть пояснюватися переходом у стан спінового скла. Найімовірніше вони обумовлені змінами констант анізотропії, що відбуваються нижче 90 К. Разом з тим, не виключено, що окремі включення αBiMn фази можуть поводитися за низьких температур як суперпарамагнітні кластери.

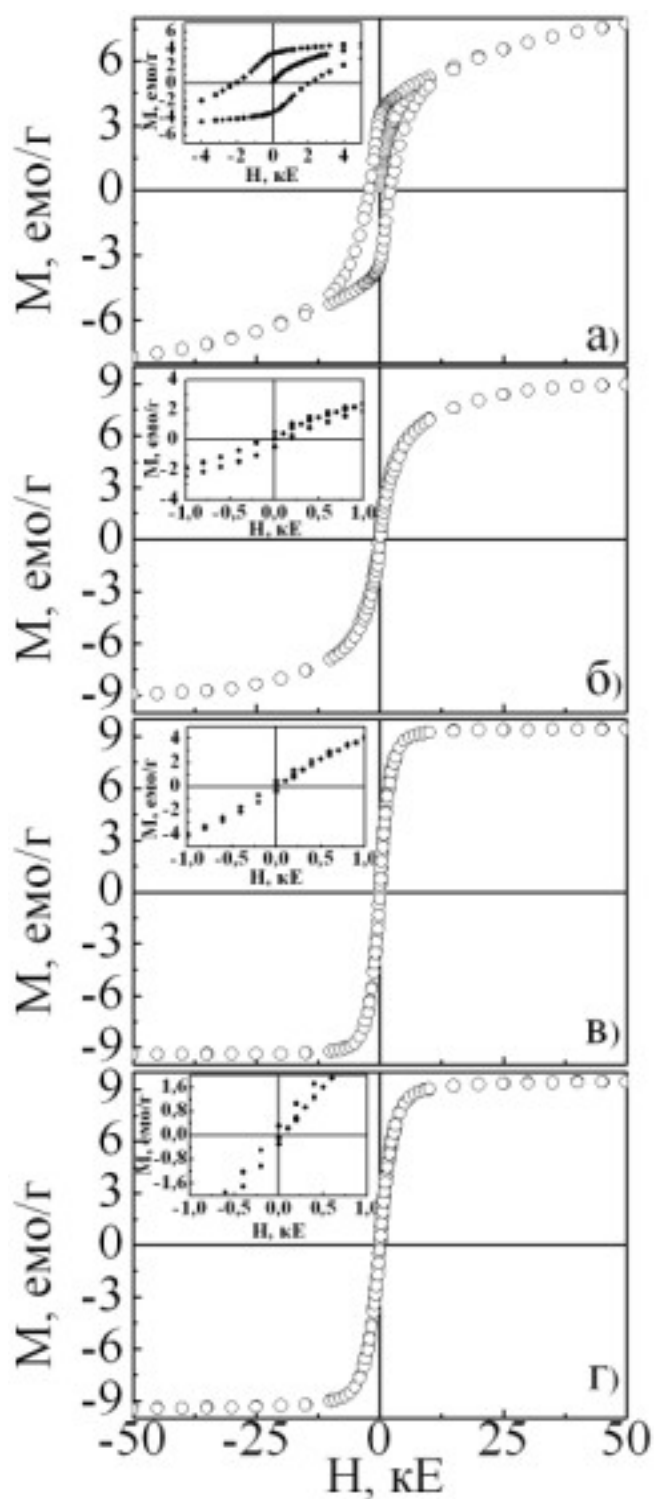


Рис. 3.6. Магнітопольові залежності $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, виміряні при температурах 300 К (а), 200 К (б), 77 К (в) та 5 К (г). На вставках представлені початкові ділянки $M(H)$ кривих.

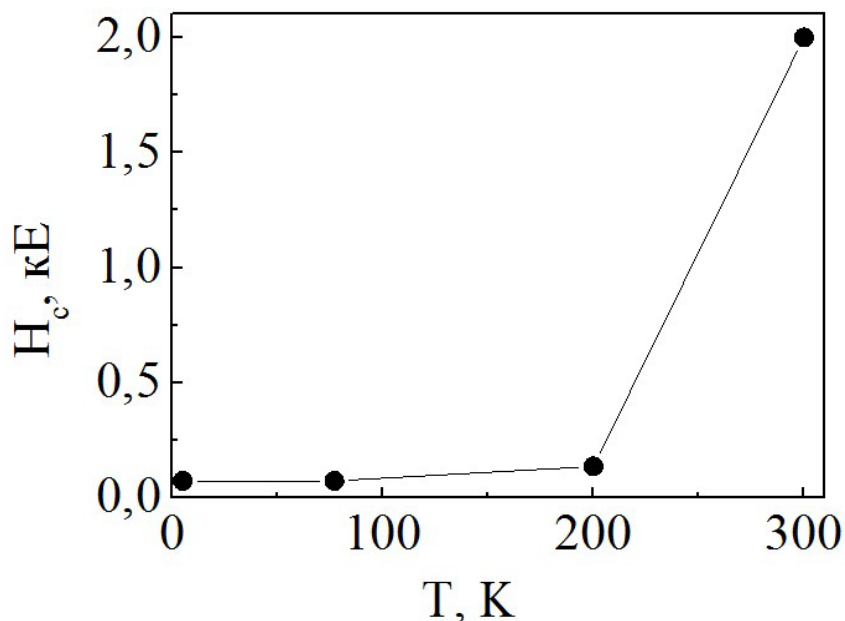


Рис. 3.7. Температурна залежність коерцитивної сили в $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$.

3.4. Дослідження електро- та магнітоопору

З метою дослідження поведінки електроопору при пропусканні транспортного струму вздовж різних напрямків текстурованого матеріалу (окремі кристаліти вишиковуються вздовж виділених кристалографічних напрямків) вимірювались омичні втрати для зразків у вигляді паралелепіпедів (з розмірами приблизно $7 \times 2 \times 2$ мм), які вирізалися або паралельно до основи зливка виготовленого методом Бріджмена в вигляді циліндра (позначимо №1), або вздовж його утворюючої (позначимо №2).

Резистивні та магніторезистивні вимірювання виконувались з використанням стандартної чотиризондової схеми на автоматизованих комерційних установках Quantum Design PPMS-9T та Oxford Instruments. Токіві та потенційні контакти були зроблені за допомогою срібної пасти. Вимірювання виконувались на змінному струмі ($I = 30$ мА, $f = 17$ Гц), спрямованому вздовж більшого розміру зразка, як без поля, так і в поперечних і перпендикулярних до струму магнітних полях до 140 кЕ в інтервалі температур 4,2–300 К.

На рис. 3.8 представлені температурні залежності питомого електроопору $\rho(T)$ для зразка №1 (крива 1) і зразка №2 (крива 2) без магнітного поля. Обидва зразки демонструють схожу залежність $\rho(T)$: зі зниженням температури від 300 К електроопір має лінійну залежність приблизно до $T_d \approx 50$ К, а потім відхиляється від лінійності, демонструючи незначний вигин із негативним радіусом кривизни. При цьому величина питомого електроопору для зразка №1 більша в 2,5 рази при 300 К і в 3,2 рази при 4,2 К. Виявлена анізотропія електроопору при вимірюванні без магнітного поля може пояснюватися наявністю в полікристалічному зразку текстури (переважної орієнтації кристалітів уздовж певних кристалографічних напрямів).

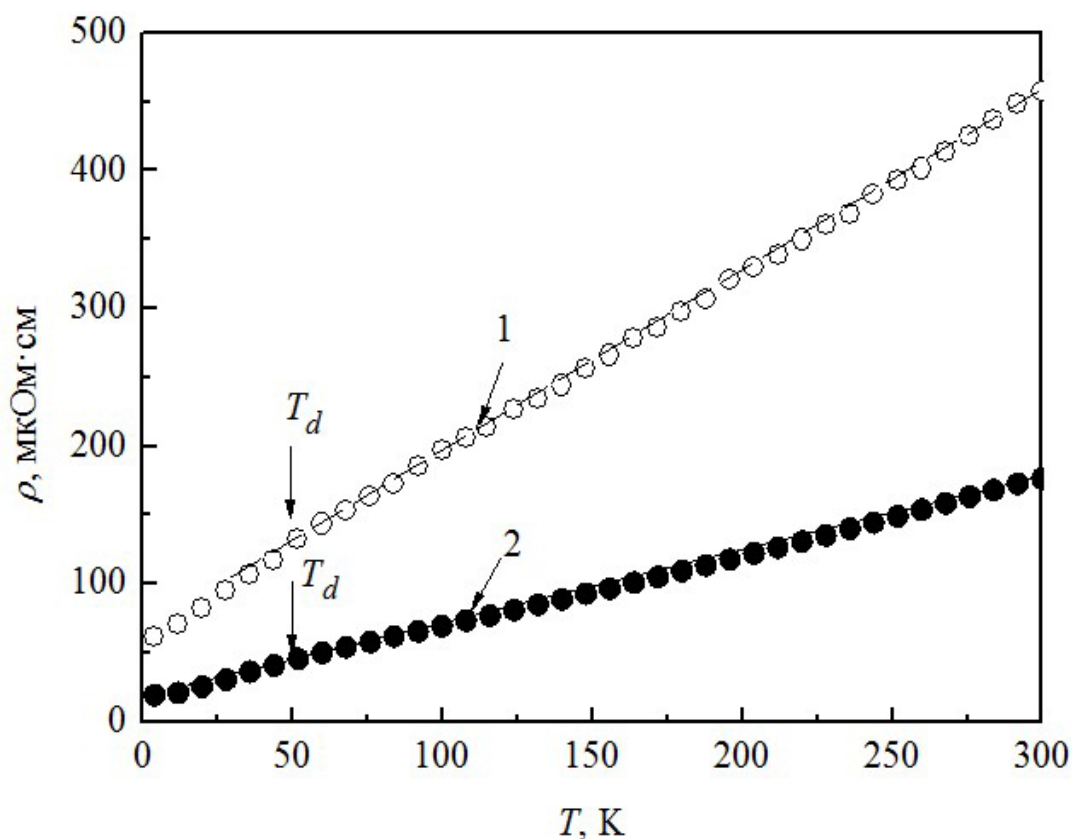


Рис. 3.8. Залежності $\rho(T)$ для зразків №1 (крива 1) та №2 (крива 2). Пунктир — екстраполяція лінійної залежності.

На рис. 3.9 представлена температурна залежність $\rho(T)$ обох досліджуваних зразків у магнітному полі 6 Тл. Криві 1 та 2 відповідають зразкам №1 та №2, які знаходилися у магнітному полі перпендикулярному транспортному струму ($\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$). Криві 3 та 4 відповідають зразкам №1 та №2, які знаходилися у магнітному полі паралельному транспортному струму ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$). У магнітному полі електроопір зростає за величиною у всій області температур, тобто має місце додатний магніторезистивний ефект. Однак для конфігурації $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ (криві 1 та 2) електроопір є помітно більшим, ніж для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ (криві 3 та 4). Крім того, на рисунку можна побачити, що для конфігурації $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ (криві 1 та 2) вигляд температурних залежностей електроопору суттєво відрізняється від кривих, виміряних для випадку $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ (криві 3 та 4). Так при $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ на $\rho(T)$ з'являються яскраво виражені максимуми з $T_{\max} \approx 122$ К та $T_{\max} \approx 114$ К відповідно для зразків №1 та №2. Для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ величина максимумів значно зменшується в порівнянні з попередньою конфігурацією. Якщо порівнювати величини електроопору при $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ то виходить, що у полі 6 Т для конфігурації $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ питомий опір зразка №1 при 300 К у 2 рази, а при 4,2 К у 10 разів більше, ніж при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$. Відповідно для зразка №2 питомий опір при 300 К для $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ у 2 рази, а при 4,2 К у 7,7 разів більший, ніж для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$.

Як ми спостерігали вище, зразки №1 та №2, вирізані вздовж різних кристалографічних напрямків, демонструють подібні залежності $\rho(T)$ але відрізняються за значенням електроопору, особливо в магнітних полях. Електро- та магнітоопір вище за величиною для зразків №1, які вирізалися паралельно до основи зливка виготовленого методом Бріджмена в вигляді циліндра (умовно вздовж кристалографічних осей a чи b). Нижче ми розглянемо більш детально температурні та магнітопольові залежності електроопору для зразків №1.

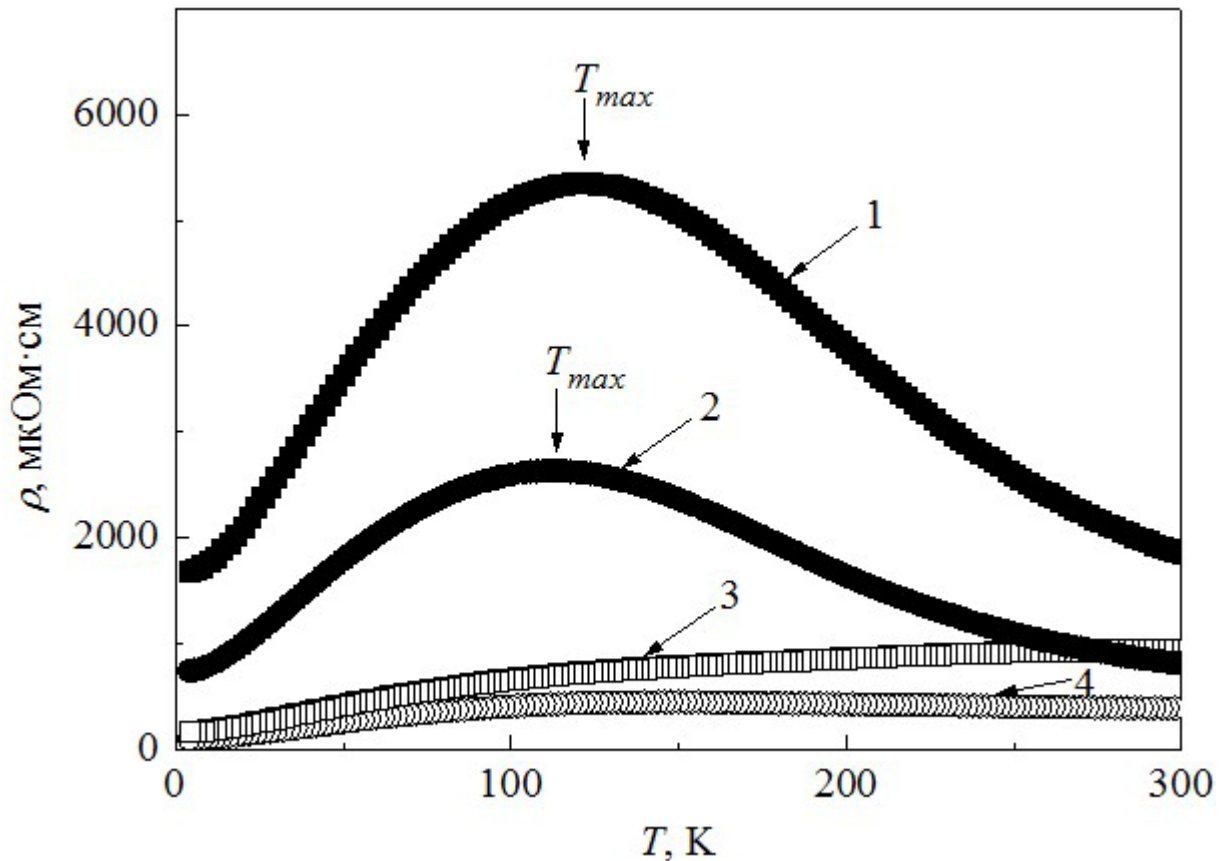


Рис. 3.9. Залежності $\rho(T)$ в магнітному полі 6 Тл для зразка №1 (криві 1, 3) та №2 (криві 2, 4) в конфігурації $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ (криві 1, 2) та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ (криві (3, 4)).

На рис. 3.10 представлено залежності $\rho(T)$ для зразка №1 виміряні без магнітного поля і в магнітних полях до 140 кЕ для двох напрямків $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ (рис. 3.10а) та $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ (рис. 3.10б). У відсутності магнітного поля відношення $\rho(300 \text{ K}) / \rho(4,2 \text{ K}) \approx 7,5$, а $\rho(300 \text{ K}) \approx 450 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. У той же час, у чистому вісмуті, відношення $\rho(300 \text{ K}) / \rho(4,2 \text{ K})$ може бути майже на два порядки вищим за величиною, а $\rho(300 \text{ K}) \approx 40\text{--}140 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ [131–135]. Разом з тим в сплавах Bi-Te, Bi-Sb відношення $\rho(300 \text{ K}) / \rho(4,2 \text{ K}) \approx 10$ при концентрації Te 2 ат%, $\rho(300 \text{ K}) / \rho(4,2 \text{ K}) \approx 8,3$ при концентрації Sb 0,1 ат% [134]. З подальшим зростанням концентрації Te та Sb відношення електроопорів ще більше зменшується. Суттєво більш низькі значення $\rho(300 \text{ K}) / \rho(4,2 \text{ K})$ та $\rho(300 \text{ K})$ для $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ ніж в чистому вісмуті можуть бути обумовлені

присутністю в $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ додаткової магнітної фази αBiMn , а також окремих атомів заліза.

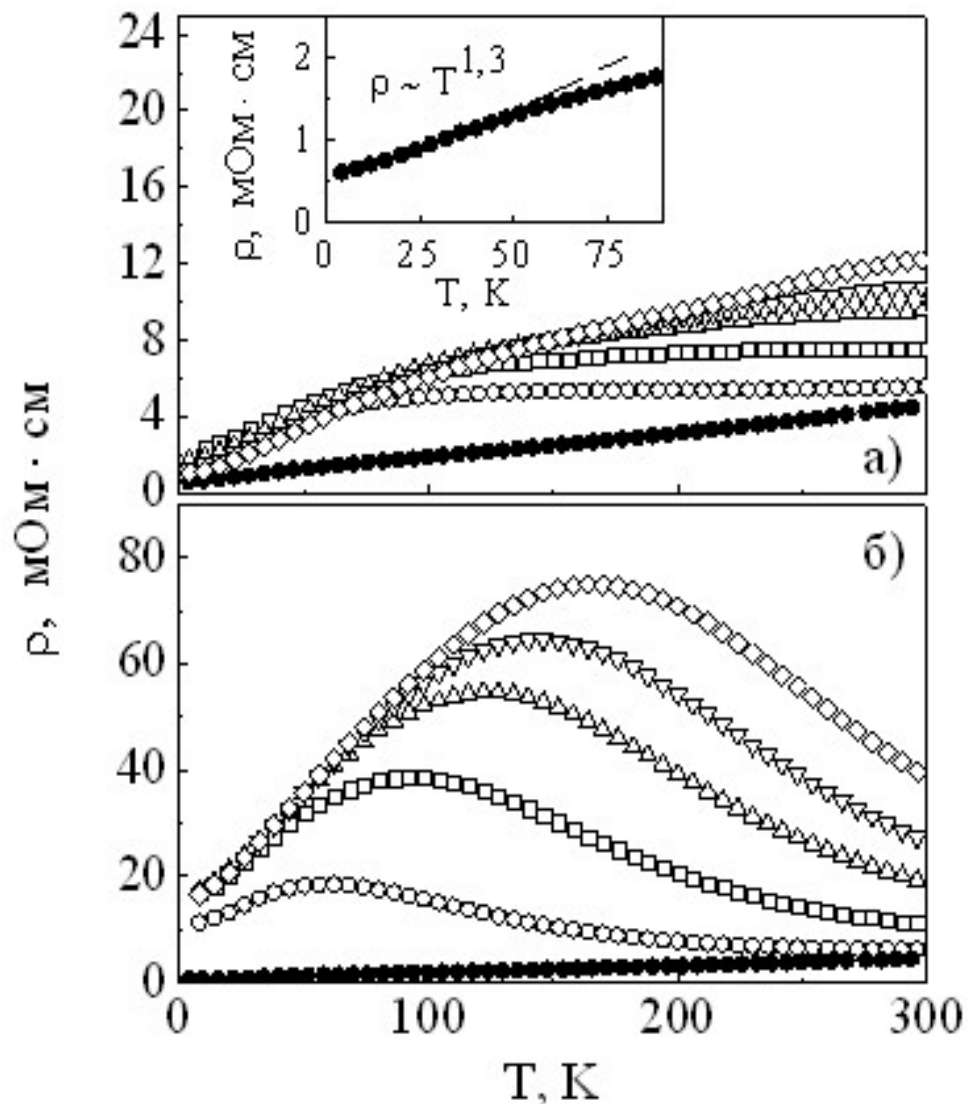


Рис. 3.10. Температурні дослідження питомого електроопору в відсутності магнітного поля ($\bullet$) та в полях 10 кЕ ($\circ$), 30 кЕ ($\square$), 60 кЕ (Δ), 90 кЕ (∇) та 140 кЕ ($\diamond$) для напрямків $H \parallel I$ (а) та $H \perp I$ (б).

За відсутності зовнішнього магнітного поля спостерігається металева поведінка $\rho(T)$, подібна до залежності електроопору для чистого вісмуту [133, 136, 137], а саме: зі зниженням температури електроопір зменшується. Детальний аналіз цієї залежності показує, що вище 50 К на ній спостерігається невеликий перегин. В області температур 5–50 К електроопір

добре описується залежністю $\rho \sim T^{1,3}$, а вище 50 K і до 300 K спостерігається лінійна залежність $\rho \sim T$ (вставка на рис. 3.10a). Разом з тим, як було показано в [132, 137] навіть при невеликій концентрації домішкових атомів до чистого вісмуту можлива поява яскраво виражених аномалій на $\rho(T)$ (можуть з'являтися максимуми або залежність стає напівпровідниковою). Також відомо, що наявність магнітних атомів призводить до появи на температурній залежності при низьких температурах мінімуму, пов'язаного з розсіюванням носіїв заряду на магнітних атомах (ефект Кондо) [138–140]. У нашому випадку в якості таких магнітоактивних центрів можуть виступати атоми заліза та включення αBiMn фази. У той же час вищезгадані аномалії на $\rho(T)$ у досліджуваному матеріалі відсутні, а наявність металевого ходу у всій області температур може свідчити про те, що в відсутності магнітного поля, основний внесок у провідність вносить фаза, що складається з вісмуту.

У роботах [133, 135] було показано, що зі зниженням температури лінійна ділянка на $\rho(T)$ для чистого вісмуту може спостерігатися аж до температур 12 K. За даними інших авторів [134] ця гранична температура дещо вища, і може досягати приблизно 25 K. При більш низьких температурах у чистому вісмуті $\rho \sim T^n$, де показник ступеня n змінюється від 2 до 2,75 у різних роботах. Якщо високотемпературна лінійна залежність пояснюється досить легко в рамках стандартної моделі електрон-фононного розсіювання [134, 141] то однозначного тлумачення низькотемпературної залежності поки що немає. Так згідно з ранніми роботами, спостерігалась залежність $\rho \sim T^2$ яка пояснювалась або за рахунок появи специфічного механізму електрон-фононного розсіювання властивого вісмуту та деяким іншим напівметалам (міждолинне електрон-фононне розсіювання) [134] або за рахунок процесів електрон-діркового розсіювання [133, 134]. В $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ так само як і чистому вісмуті існують дві температурні ділянки з різними залежностями $\rho(T)$. Однак лінійна ділянка закінчується при

в кілька разів більш високій температурі (близько 50 К) ніж в чистому вісмуті, а для більш низьких температур — $\rho \sim T^n$ з показником ступеня $n = 1,35$, який відрізняється від того, що має місце в чистому вісмуті, що може бути пов'язаним з додатковим впливом на провідність магнітної фази αBiMn .

Включення магнітного поля призводить до помітної зміни характеру залежностей $\rho(T)$, а величина електроопору суттєво зростає. У разі коли $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ (Рис. 3.10а) електроопір зі зниженням температури зменшується. Близько 100 К спостерігається своєрідний кросовер, де швидкість зниження електроопору досить різко збільшується, причому зі збільшенням поля величина температури кросовера також зростає, а сам ефект розмивається. Зовсім інший вигляд мають залежності в випадку, коли $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ (Рис. 3.10б). Зі зниженням температури електроопір зростає, досягає максимуму при температурі T_p , а потім спостерігається його спад, що триває аж до гелієвих температур, тобто зі зниженням температури на $\rho(T)$ спостерігається перехід діелектрик–метал. Величина $\rho_{H \perp I}(300 \text{ К})/\rho_{H \parallel I}(300 \text{ К}) \approx 1,1$ та 3,1 для полів 10 кЕ та 140 кЕ відповідно, а $\rho_{H \perp I}(5 \text{ К})/\rho_{H \parallel I}(5 \text{ К}) \approx 5,3$ та 16,5 для полів 10 кЕ та 140 кЕ, відповідно. Це свідчить про те, що зі зниженням температури анізотропія електроопору досліджуваного матеріалу збільшується.

Зі зниженням температури усі криві $\rho(T)$ поступово сходяться на одній лінії з металевим ходом опору при вимірах в напрямку $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ для магнітних полів вище 10 кЕ. В той же самий час при високих температурах спостерігається відхилення від “загальної” залежності $\rho(T)$. Така сама поведінка $\rho(T)$ спостерігається й у напрямку $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$, але з більшим розкидом значень ρ . Поведінка електроопору корелює з температурною залежністю намагніченості, яка поступово виходить на насичення нижче 100 К для полів вище 30 кЕ.

Поведінка $\rho(T)$ у магнітних полях дещо відрізняється від того, що спостерігалось раніше в чистому вісмуті, в якому, згідно [142], також можуть спостерігатися максимуми на $\rho(T)$ у магнітному полі, але зі зниженням температури залежності не сходяться в лінію, як у нашому випадку, а зі зростанням поля зміщуються паралельно одна до одної в область більш високих полів. До того ж температури максимумів за значенням також відмінні від спостережуваних у чистому вісмуті. Згідно з даними роботи [142] при 90 кЕ в чистому вісмуті $T_p \approx 90$ К, а в нашому випадку $T_p \approx 144$ К.

На рис. 3.11 представлена залежність температури T_p максимуму (піка) $\rho(T)$ від магнітного поля для конфігурації $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ (дані взяті з рис.3.10б). Зі зростанням магнітного поля T_p збільшується і поступово виходить на насичення. У нашому випадку $T_p \sim H^{0,37}$.

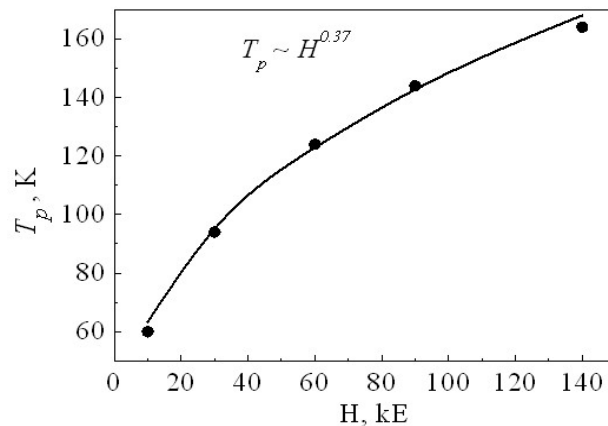


Рис. 3.11. Залежність температури максимуму (T_p) від магнітного поля для $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$.

На рис. 3.12 представлено температурні залежності відносного магнітоопору $\Delta\rho/\rho_0 = [(\rho(H)-\rho(H=0))/\rho(H=0)]$ для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ (а) та $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ (б). В обох випадках, починаючи з кімнатної температури, магнітоопір зі зниженням температури зростає (додатний магнітоопір) і при температурах нижче 100 К виходить на плато в малих полях (10 та 30 кЕ) або виявляє максимум у полях більших за 30 кЕ. З рисунку також видно, що якісно

поведінка залежностей $\Delta\rho/\rho_0$ зі зростанням поля відрізняється для випадків $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ та $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$. Для більш детального обговорення на рис. 3.13 побудовано магнітопольові залежності величин $\Delta\rho/\rho_0$ для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ та $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$, які були взяті при температурах максимумів при різних магнітних полях з рисунку 3.12.

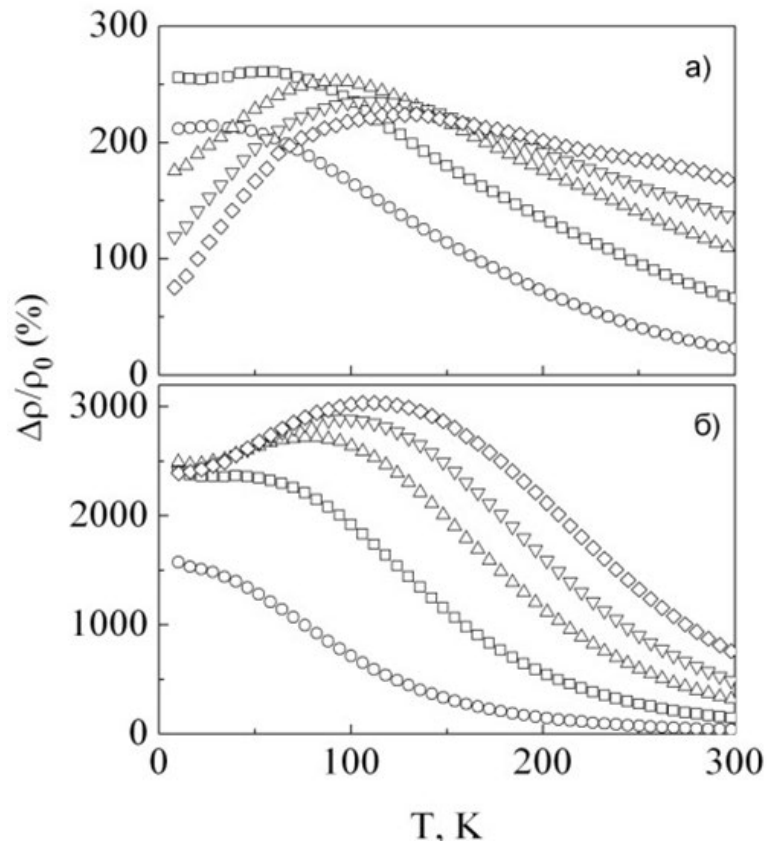


Рис. 3.12. Температурні залежності відносного магнітоопору $\Delta\rho/\rho_0$ в магнітних полях 10 кЕ ($\circ$), 30 кЕ ($\square$), 60 кЕ (Δ), 90 кЕ (∇) та 140 кЕ ($\diamond$) для напрямків $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ (а) та $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ (б).

Звертає на себе увагу той факт, що величина відносного магнітоопору $\Delta\rho/\rho_0$ для напрямку $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ монотонно зростає зі зростанням поля аж до $\Delta\rho/\rho_0 \approx 3033\%$ при 140 кЕ з уповільненням швидкості зростання у високих магнітних полях. В той же час, для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ спостерігається немонотонна поведінка залежності $\Delta\rho/\rho_0(H)$, а саме: зростання до 30 кЕ ($\Delta\rho/\rho_0 \approx 261\%$) за яким слідує спад до значення $\Delta\rho/\rho_0 \approx 224\%$ при 140 кЕ.

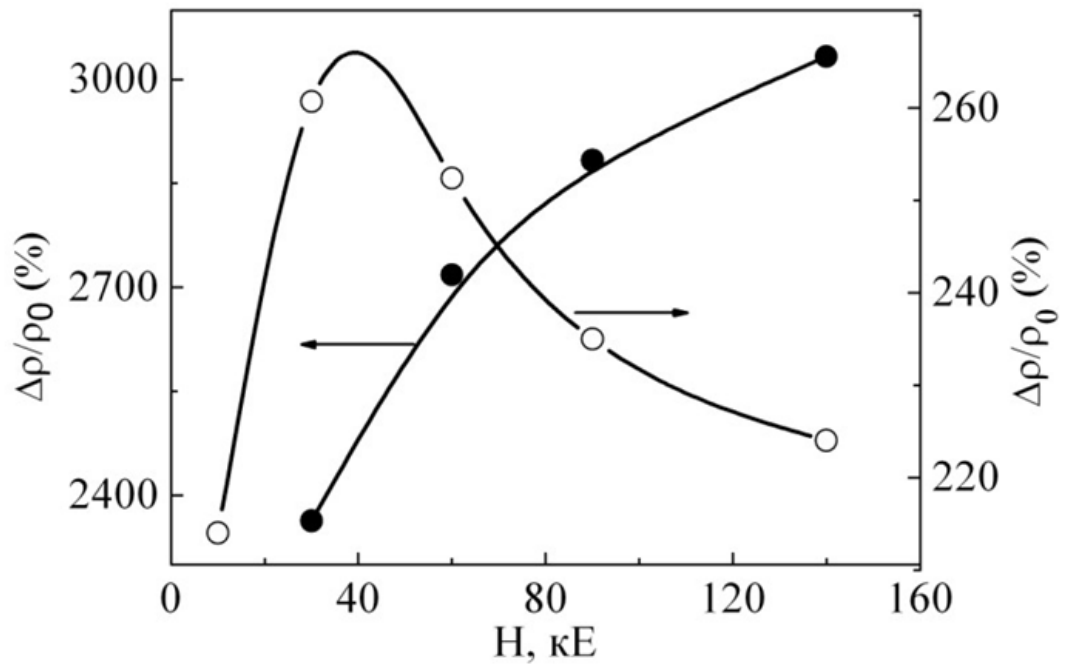


Рис. 3.13. Магнітопольові залежності відносного магнітоопору $\Delta\rho/\rho_0$. Значення $\Delta\rho/\rho_0$ взяті при температурах максимумів на залежностях $\Delta\rho/\rho_0(T)$ для напрямків $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ (●) та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ (○) з рис.3.12.

Відмінності у поведінці залежностей $\Delta\rho/\rho_0(H)$ и $\Delta\rho/\rho_0(T)$ для різних конфігурацій магнітного поля свідчать про сильну анізотропію магнітотранспортних властивостей у наших зразках. Зазначимо також, що, на відміну від нашого випадку, у чистому вісмуті величина магнітоопору у хороших зразках (малий вміст домішок і структурних дефектів) є на декілька порядків вищою [131, 143, 144].

3.5. Обговорення експериментальних результатів

Вісмут, який відповідальний за провідність в $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ має досить складну зонну структуру. Величина енергії Фермі складає всього близько кількох сотих електрон-вольт. Будь-які зовнішні збурення (температура, магнітне поле, деформації тощо) можуть впливати на ступінь перекриття електронних та діркових ділянок і, як наслідок, на кінетичні властивості (у нашому випадку електропровідність). Наприклад, у разі

накладання електронних та діркових поверхонь Фермі спостерігається перехід метал-діелектрик, а також можливі проміжні стани [108, 109]. У роботі [145] було показано, що у вісмуті навіть у відносно невеликих полях (до 30 кЕ) при вимірах вздовж виділених напрямків можуть спостерігатися явища подібні до магнітного пробою (квантове тунелювання носіїв заряду в магнітному полі між різними енергетичними зонами).

Як було показано вище, у нашому випадку у відсутності магнітного поля при низьких температурах залежність $\rho \sim T^{1,3}$, що відрізняється від залежності для чистого вісмуту, в якому найчастіше за все $\rho \sim T^2$ [134, 135]. Зазначимо, що при розсіюванні на магнонах досить часто з'являється залежність $\rho \sim T^2$ [146, 147]. У нашому випадку така залежність не спостерігається, що може свідчити про відсутність таких процесів розсіювання, незважаючи на наявність магнітних включень αBiMn фази. Крім того, у матеріалі який досліджувався $T_p \sim H^{0,37}$ (рис.3.11), а для вісмуту $T_p \sim H^{0,45}$ [142]. Далі в чистому вісмуті, а також інших немагнітних напівметалах [142, 148] спостерігається зв'язок між ρ_0 та T_p : $\rho_0 \sim T^n$, $T_p \sim H^{1/n}$.

Для більш глибокого розуміння особливостей процесів провідності в твердому розчині $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ потрібно звернути увагу на те, що за провідні властивості цього матеріалу більшою мірою відповідає матриця вісмуту. Тому потрібно більш детально розглянути, чим обумовлені унікальні провідні властивості чистого вісмуту. Згідно з сучасними уявленнями [149] вісмут має майже рівну кількість електронів і дірок з густиною 10^{17} см^{-3} . Поверхня Фермі вісмуту складається з однієї діркової кишені в T -точці і трьох електронних кишень в L -точках в першій зоні Бріллюена ромбоєдричної комірки (рис. 3.14). Ці три еквівалентні електронні кишені розглядаються як тричі вироджені електронні долини ($e1, e2, e3$) в

нульовому магнітному полі (рис. 3.14). Завдяки сильно анізотропній формі електронних кишень, як показано на рис. 3.14 трикратне виродження долини може бути зняте в обертовому магнітному полі [150–153].

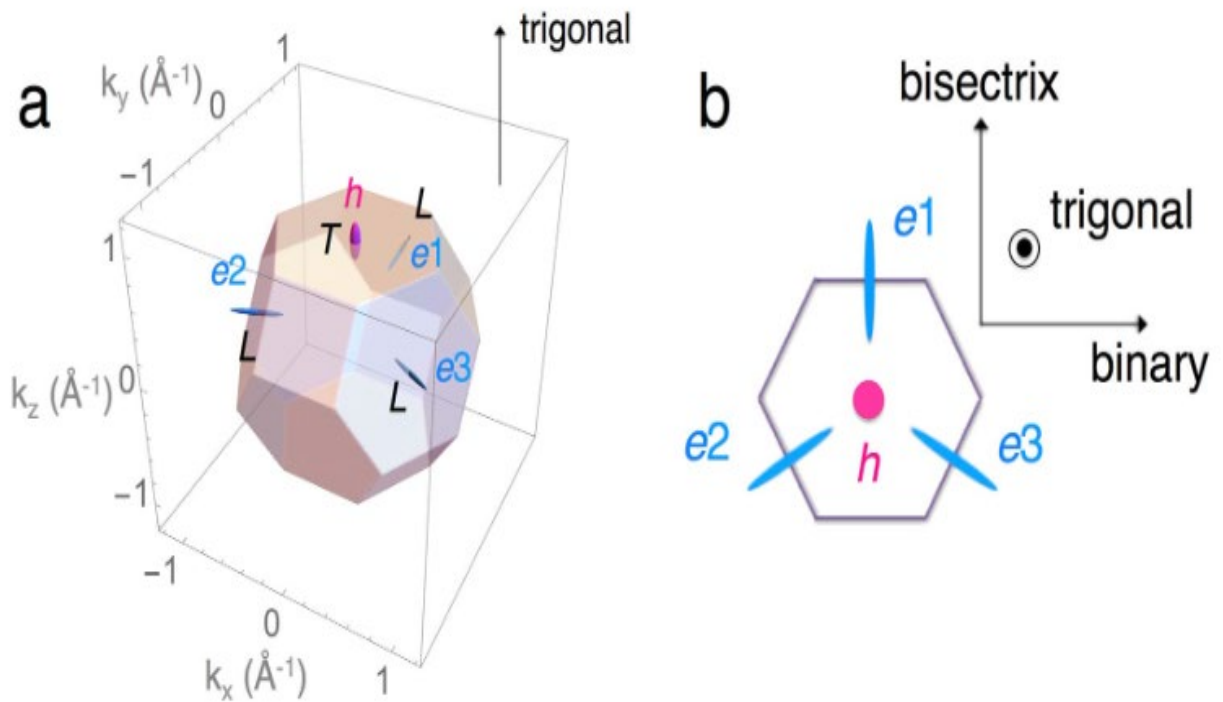


Рис. 3.14. (а) Тривимірні схематичні картинки першої зони Бріллюєна та поверхонь Фермі вісмуту [149]. Три долини електронних кишень, позначені $e1$, $e2$ і $e3$ (блакитний колір), розташовані в L -точках, і одна долина діркових кишень, позначена h (пурпуровий колір), розташована в T -точці. (б) Схема поверхонь Фермі спроектованих на бінарну-бісекторну площину.

В L -точках вісмут має вузькі заборонені зони ($E_g \approx 15,3$ меВ) між зоною провідності та валентною зоною (рис. 3.15). Завдяки сильній спин-орбітальній взаємодії ($\lambda \approx 1,8$ еВ) електрони в L -точці мають майже лінійну дисперсійну залежність і можуть розглядатися як масивні ферміони Дірака [154, 155]

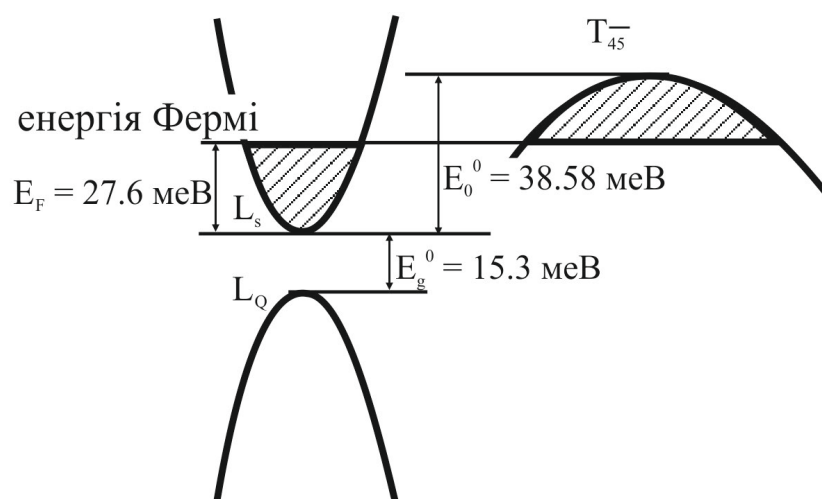


Рис. 3.15. Енергетичне положення екстремумів валентної зони і зони провідності в L - і T -точках зони Бріллюена кристалу вісмуту в околиці енергії Фермі при $T = 4,2$ К.

Застосування магнітного поля (B) вздовж бінарної та бісекторної осей спочатку зменшує щілину в L -точках [151, 152, 156], а потім призводить до зникнення перетину рівнів при B_c [157, 158]. При подальшому збільшенні B , діркова та електронна підзони будуть рухатися в протилежних напрямках і, нарешті, призведуть до переходу напівметал-напівпровідник при певному полі [156, 159]. Відмінності в поведінці електроопору $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ відносно чистого вісмуту можуть бути пов'язані з додатковим впливом на провідні властивості досліджуваного матеріалу магнетизму αBiMn фази. Такий вплив може викликати зміни у ступені перекриття електронних та діркових ділянок поверхні Фермі, і як наслідок зміну провідних властивостей відносно чистого вісмуту. Зміна кута нахилу магнітного поля щодо кристалографічних напрямів може призводити до додаткової зміни ступеня перекриття електронних та діркових ділянок, зміни магнітної структури αBiMn фази і до появи відхилення поведінки електроопору від вже наявного у відсутності магнітного поля, а також до виникнення сильної анізотропії температурних залежностей електро- та магнітоопору, яка виявляється в

наших дослідженнях. Таке пояснення добре корелює з поясненням аномалій у вісмуті в рамках багатозонної моделі [160].

Паралельно з цим не виключаються й інші механізми, що призводять до аномальної поведінки електроопору. Наприклад, зміна магнітної структури αBiMn фази, нижче 100 К, може призводити до появи помітної магнітострикції і як, наслідок, зміни провідних властивостей всього матеріалу $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$. Не виключені й більш екзотичні механізми появи на $\rho(T)$ у магнітному полі переходу ізолятор–метал, наприклад, пов'язані з появою так званого Бозе металевого стану, в якому співіснують екситони та надпровідні нестійкості [142, 161, 162].

3.6. Висновки до Розділу 3

1. Встановлено, що досліджений матеріал складається з: 95,69 ат% Bi, 3,69 ат% Mn та 0,69 ат% Fe та містить дві фази — вісмутову матрицю з включеннями αBiMn , а також має текстуру.

2. Показано, що аномальна поведінка температурної залежності намагніченості пов'язана з переорієнтаційним переходом магнітних моментів Mn у αBiMn фазі при $T \leq 100$ К, що виникає внаслідок змін, які відбуваються з константами магнітної анізотропії при зниженні температури. Це підтверджують і результати досліджень динамічної сприйнятливості та магнітопольових залежностей намагніченості.

3. Виявлено анізотропію питомого електроопору $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ без магнітного поля. Величина ρ для зразків вирізаних вздовж різних кристалографічних напрямків відрізнялася при 300 К у 2,6 рази, а при 4,2 К в 3,2 рази.

4. Встановлено, що в магнітному полі залежність $\rho(T)$ у $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ поводить немонотонним чином (наявність максимумів), тоді як у відсутності поля ця залежність є монотонною.

5. Показано, що магнітоопір є додатним у всій області температур, проте поведінка температурних залежностей магнітоопору якісно відрізняється для орієнтацій магнітного поля $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ та $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$. Величина магнітоопору приблизно на порядок вища для напрямку $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ ніж для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{I}$ і досягає 3033 % в магнітному полі 140 кЕ.

6. Аномальна поведінка температурної залежності електроопору за відсутності магнітного поля та в полях твердого розчину $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ в порівнянні з чистим вісмутом зумовлена впливом внутрішнього магнетизму αBiMn фази на електропровідність вісмутової матриці і може бути пояснена в рамках багатозонної теорії.

РОЗДІЛ 4. МАГНІТНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ І МІКРОКОНТАКТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДІВ МОЛІБДЕНУ З ГАДОЛІНІЄМ $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$) [19, 20]

Розділ присвячено вивченню природи особливостей надпровідного та нормального стану в халькогенідах молібдену з гадолінієм $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$), які були виявлені з використання сучасних методів вимірювань магнітних та електричних властивостей, а також дослідження надпровідної щілини за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття.

У підрозділах 4.2.1 та 4.2.2 показано, що в сполуках $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ з високим вмістом гадолінію спостерігаються особливості на температурних залежностях питомого електроопору $\rho(T)$, а також невеликий додатний магнітоопір (до 0,7 % у полі 9 Тл), максимальний за величиною при температурах прояву цих особливостей. Для сполуки з найменшим вмістом гадолінію — $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ на залежності $\rho(T)$ ніяких особливостей не спостерігається. Висловлено припущення про те, що особливості на температурних залежностях електроопору $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ і $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ можуть бути зумовлені перебудовою зонної структури відносно кінцевих складів та появою двох каналів носіїв заряду, відповідальних за напівпровідниковий та металічний хід $\rho(T)$.

У підрозділі 4.2.3 встановлено, що для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ у температурному інтервалі 70–250 К, де на $\rho(T)$ спостерігається аномалія, намагніченість $M(T)$ не виявляє особливостей, пов'язаних із далекодіючими магнітними перетвореннями. Водночас поведінка температурної залежності зворотної намагніченості, що підпорядковується закону Кюрі-Вейсса з парамагнітною температурою Кюрі $\theta \approx -21$ К, свідчить про можливість появи антиферомагнітного впорядкування за нижчих температур, можливо при гелієвих.

У підрозділі 4.3.1 наведено результати по дослідженню в сполуках $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$) температурних залежностей електроопору $\rho(T)$ в інтервалі температур 4–18 К та магнітних полях до 15 Тл. Показано, що з ростом концентрації Gd в $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$) значення температур надпровідного переходу T_c зменшуються від 14,6 К для сполуки з $x = 0,5$ до 11,8 К для $x = 0,9$.

У підрозділі 4.3.2 за даними взятими з температурних залежностей електроопору в різних магнітних полях до 15 Тл побудовано температурні залежності верхнього критичного поля $H_{c2}(T)$ для сполук $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ з $x = 0,5, 0,7$ та $0,9$. Експериментальні залежності $H_{c2}(T)$ оброблені в рамках мікроскопічної теорії Вертхамера–Гельфанда–Хохенберга (ВГХ) та в рамках теорії Гінзбурга–Ландау (ГЛ). Встановлено, що для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ — експериментальні дані відхиляються від теоретичної залежності побудованої в рамках теорії ВГХ. Така поведінка може свідчити про наявність багатозонної надпровідності, впливу внутрішнього магнетизму від гадолінію та існування нетрадиційної надпровідності. Показано, що незважаючи на те, що параметр Має (α) для всіх складів $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ дорівнює нулю, парамагнітне критичне поле в даних матеріалах є в кілька разів меншим ніж орбітальне, що може говорити про те що мікроскопічна теорія ВГХ, що добре працює для звичайних синглетних надпровідників для даних матеріалів є не прийнятною. Це ще раз показує, що надпровідність в даних матеріалах є незвичайною.

В підрозділі 4.3.3. обговорюється отримана за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреєвського відбиття спектральна залежність для гетероконтакту $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8\text{--Ag}$ і зроблена оцінка величини надпровідної щільності ($\Delta \approx 1,95$ меВ при 2,6 К). Відношення $2\Delta/k_B T_c \approx 3,1$, що менше значення 3,52 одержуваного в рамках БКШ теорії для традиційних надпровідників зі слабким зв'язком.

Отримані результати з вивчення фізичних властивостей сполук $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$) в нормальному та надпровідному стані, є важливими і можуть бути використані для пошуку новітніх надпровідників на базі халькогенідів молібдену в яких механізм надпровідного спарювання може бути нетривіальним і не виключено, що триплетним.

4.1. Вступ

Вивчення особливостей співіснування надпровідності та далекого магнітного порядку — одне з пріоритетних завдань фізики твердого тіла і надпровідності, зокрема [163–165]. Нещодавно інтерес до цієї проблематики був посилений виявленням надпровідності у сполуках на основі заліза, а також появою робіт, у яких йшлося про можливість реалізації штучно створених майоранівських станів [166, 167]. На основі таких станів, може бути створено новий тип кубітів для топологічного квантового комп'ютера, які будуть максимально захищеними від зовнішнього впливу [167]. Тут необхідно відмітити, що однією з важливих умов існування станів Майорани є наявність триплетної надпровідності (у триплетних надпровідниках спіни електронів у надпровідній парі є паралельними за напрямком, на відміну від звичайних надпровідників, у яких спіни електронів є антипаралельно спрямованими) [166, 167]. Триплетна надпровідність, як припускають нині, з'являється в надпровідних сполуках, у яких зв'язок між електронами забезпечується за допомогою спінових флуктуацій [168–171]. У таких сполуках часто магнетизм і надпровідність співіснують. Одним із представників таких сполук є потрійні халькогеніди молібдену з магнітними рідкісними землями [163]. Ці сполуки мають регулярну підгратку магнітоактивних рідкісноземельних (РЗ) іонів, але, тим не менш, залишаються надпровідними, забезпечуючи, таким чином, унікальну можливість вивчення впливу на надпровідність дальнього магнітного впорядкування й високу ймовірність виявлення ознак існування

нетрадиційних механізмів надпровідного спарювання, в тому числі за рахунок спінових флуктуацій.

Досліджені в даній роботі потрійні халькогеніди молібдену з гадолінієм кристалізуються в структуру, тісно пов'язану з гексагональною ромбоедричною структурою ($a \approx 6,50 \text{ \AA}$ і $\alpha \approx 90^\circ$) бінарних фаз Mo_6S_8 та Mo_6Se_8 (просторова група $R\bar{3}$) (рис. 4.1) [172].

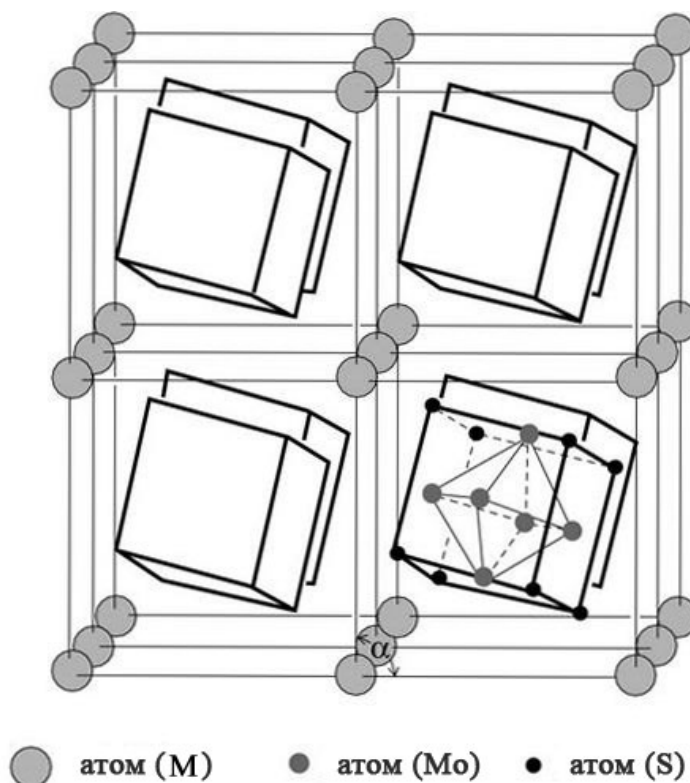


Рис. 4.1. Кристалічна структура MMo_6X_8 [172]

Разом з цим структуру потрійних халькогенідів молібдену, також можна добре описати у вигляді упаковки блоків Mo_6X_8 (рис. 4.2) [173]. Кожен такий блок Mo_6X_8 в елементарній комірці є трохи деформованим кубом, у вершинах якого розташовані атоми халькогену X. Атоми молібдену трохи виступають за центр граней цього куба. Атоми Mo в межах однієї елементарної комірки формують деформований октаедр (так званий «кластер») і з'єднані між собою внутрішньокластерними зв'язками Mo–Mo малої протяжності. Блок Mo_6X_8 має гексагональну $C3i$ чи $\bar{3}$ симетрію

(ідеальна симетрія $D3d$). У цих сполуках «кластери» розташовані достатньо компактно.

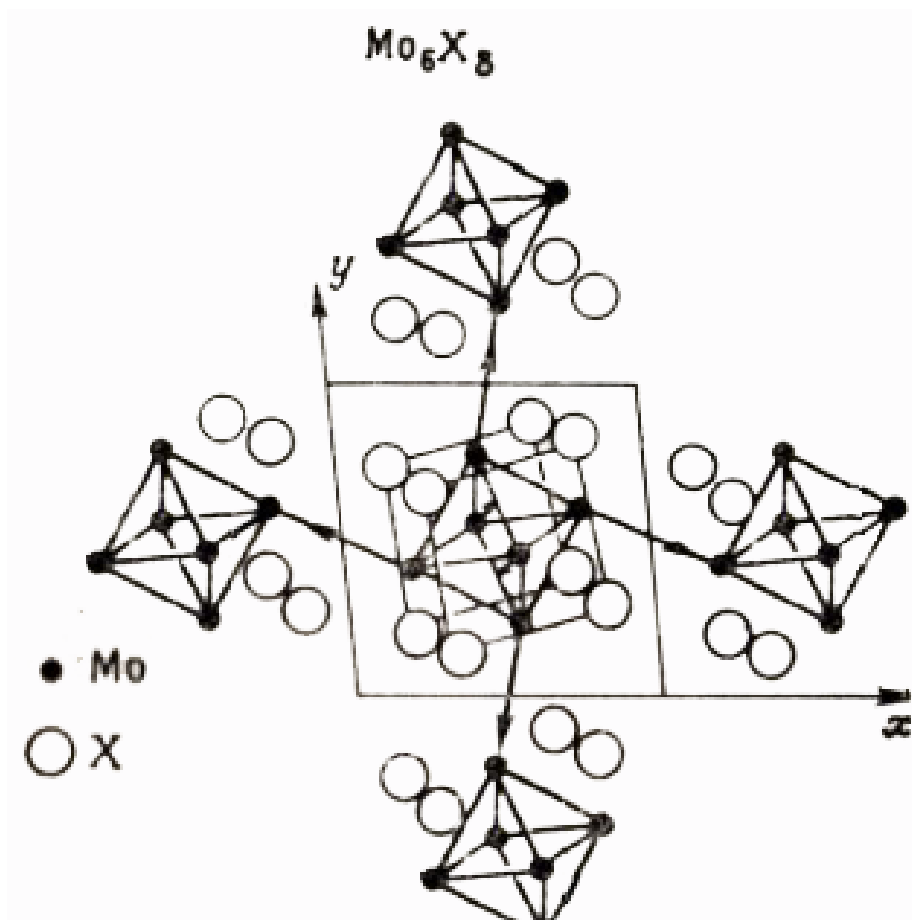


Рис. 4.2. Проекція кристалічної структури сполук Mo_6X_8 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) на ромбоєдричну площину (001) [173].

Міжкластерні відстані $\text{Mo}-\text{Mo}$ істотно змінюються під час переходу від однієї сполуки до іншої. Це зумовлено кластеризацією атомів Mo у просторово відокремлених октаедрах Mo_6 . Електронні $4d$ -хвильові функції можна вважати локалізованими, тому саме величини міжкластерних відстаней є критично важливими для тлумачення фізичних властивостей цих матеріалів. У сполуках $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ відстані $\text{Mo}-\text{Mo}$ між кластерами приблизно однакові й перевищують внутрішньокластерну відстань молибден–молибден приблизно на 20–30 %. Разом з цим, величини внутрішньокластерних відстаней $\text{Mo}-\text{Mo}$ також мають істотне значення, оскільки відображають

ступінь «заповнення» зони провідності внаслідок перенесення заряду з М-атому. У цих сполуках 4d-електрони молібдену переважно локалізовані в межах кластерів Mo_6S_8 . Це призводить до появи гострих піків поблизу рівня Фермі та малих значень швидкості Фермі v_F , і отже, до малої довжини когерентності $\xi \sim v_F$, що у свою чергу забезпечує високі значення верхнього критичного поля, оскільки $H_{c2} \sim \xi^{-2}$. Локалізація електронів провідності в межах кластерів ізолює їх від магнітних іонів рідкісноземельних елементів, що призводить до зменшення обмінної взаємодії між спінами електронів провідності та магнітними моментами РЗ-іонів. Це дає змогу даним сполукам одночасно зберігати надпровідність і виявляти магнітне упорядкування за температур, порівнянних із T_c . Іншою характерною рисою цих магнітних надпровідників є впорядкована РЗ-підґратка, що забезпечує далекий магнітний порядок.

Серед потрійних халькогенідів молібдену особливе місце посідає GdMo_6S_8 , у якому нижче за $T_c \approx 1,4$ К з'являється надпровідність, а за ще нижчої температури $T_N \approx 0,8$ К виникає антиферромагнітне впорядкування [174]. Пізніше з'явилися псевдопотрійні сполуки $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$, в яких Gd частково заміщувався на Pb ($x = 0, 0,1, 0,2$ та $0,3$), і отримані сполуки мали вищу температуру надпровідного переходу [175]. Температура надпровідного переходу кінцевого розчину PbMo_6S_8 досягала $T_c \approx 15$ К [176].

Враховуюче все вищесказане, детальне вивчення поведінки електричних та магнітних властивостей потрійних халькогенідів молібдену з гадолінієм в широкому інтервалі температур 1,5–300 К та магнітних полях до 15 Т та при різних концентраціях Gd є важливим. Разом з тим актуальним є дослідження надпровідного параметру порядку за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреєвського відбиття, а також поведінки температурних залежностей верхнього критичного магнітного поля та обробка цих залежностей в рамках існуючих теорій. Все це допоможе в

розумінні природи надпровідності в цих матеріалах та впливу на неї різних чинників. Крім того, отримані результати з вивчення фізичних властивостей сполук $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$) в нормальному та надпровідному стані, є важливими і можуть бути в подальшому використані для пошуку новітніх надпровідників в яких механізм надпровідного спарювання може бути нетривіальним і не виключено, що триплетним. В свою чергу пошуком таких надпровідників активно займаються багато відомих наукових груп, завдяки тому, що такі матеріали можуть використовуватись при створенні захищених від зовнішнього впливу кубітів в топологічних квантових комп'ютерах та в якості компонент криптографічного обладнання для захисту при обміні секретними даними.

4.2. Дослідження електроопору, магнітоопору та намагнічування в нормальному стані

4.2.1. Температурні залежності електроопору [19]

Для вимірювання електроопору зразки вирізалися вздовж основи виготовлених зливків в вигляді циліндрів й мали форму паралелепіпедів з приблизними розмірами $7 \times 1,5 \times 1$ мм.

Резистивні та магніторезистивні вимірювання виконувалися з використанням стандартної чотиризондової схеми. Струмові та потенційні контакти були створені із застосуванням срібної пасти. Електроопір вимірювали на змінному струмі ($I = 5$ мА, $f = 17$ Гц). Вимірювання виконували як під час охолодження (300–5 К), так і нагріву (5–300 К) зразків з однією й тією самою швидкістю (2 К/хв) за відсутності магнітного поля й в магнітному полі 9 Тл, яке прикладалось перпендикулярно транспортному струму. Також були проведені детальні вимірювання електроопору в надпровідній області температур (4–18 К) в магнітних полях до 14 Тл. Вимірювання електро- та магнітоопору проводились в магнітному полі до

9 Тл на установці Quantum Design PPMS-9T. Для вимірювання електроопору в полях від 9 до 14 Тл використовувалось інше автоматизоване некомерційне обладнання на базі кріостату та надпровідного магніту фірми Oxford Instruments, яке знаходилося в лабораторії відділу низьких температур та надпровідності Інституту низьких температур та структурних досліджень ім. В. Чебятівського Польської Академії Наук.

Нижче наведено результати по дослідженню особливостей поведінки температурних залежностей електроопору халькогенідів молібдену з різним вмістом гадолінію в широкому інтервалі температур 5–330 К. На рис. 4.3 представлено температурні залежності електроопору полікристалів $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$), які були виміряні за відсутності магнітного поля при охолодженні 300–5 К та нагріванні 5–300 К з однаковою швидкістю (2 К/хв). Для сполук $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ величина коефіцієнту залишкового електроопору $\text{RRR} = (\rho(300\text{ К})/\rho(15\text{ К})) \approx 1,6$, а для з'єднання $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ $\text{RRR} \approx 3,3$. Величини ρ і RRR не виходили за межі, що спостерігалися раніше в потрійних халькогенідах молібдену, для яких $\text{RRR} \approx 1,4\text{--}7,8$, $\rho(15\text{ К}) \approx 80\text{--}800\text{ мкОм}\cdot\text{см}$ [176, 177].

На відміну від зразків з граничними концентраціями Gd і Pb (PbMo_6S_8 [178] та GdMo_6S_8 [179]), в яких залежності $\rho(T)$ є монотонними й присутня явно виражена металева поведінка (зі зниженням температури електроопір спадає), в зразках $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ на температурних залежностях електроопору спостерігаються аномалії.

Нижче обговоримо це більш докладно. Температурна залежність електроопору $\rho(T)$ для зразка з $x = 0,9$ (рис. 4.3а) поводить ся немонотонним чином, що проявляється в тому що на залежності $\rho(T)$ присутні особливості у вигляді максимумів з $T_{\text{max}1} \approx 108\text{ К}$ (охолодження) та $T_{\text{max}2} \approx 135\text{ К}$ (нагрів) та мінімумів $T_{\text{min}1} \approx 178\text{ К}$ (охолодження) та $T_{\text{min}2} \approx 199\text{ К}$ (нагрів). Важливо, що криві $\rho(T)$ при охолодженні та нагріванні не збігаються в області температур

108–208 K, тобто присутній температурний гістерезис. Зі зниженням вмісту Gd до $x = 0,7$ (рис. 4.3б), вигляд залежностей $\rho(T)$ змінюється. Криві $\rho(T)$

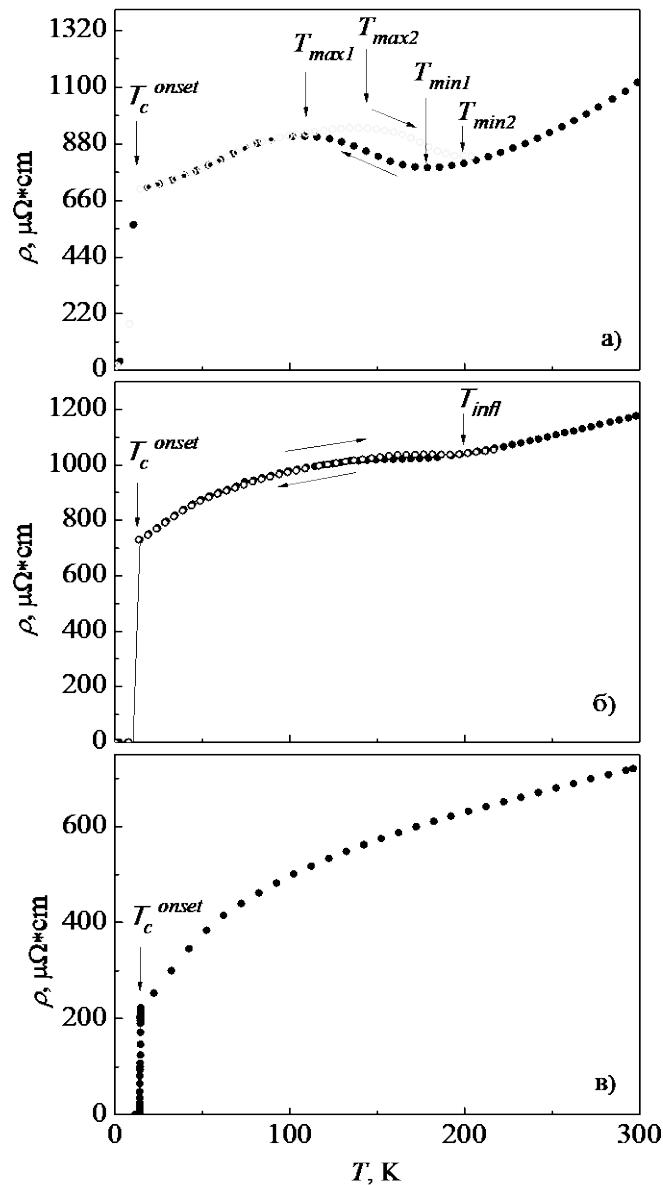


Рис. 4.3. Температурні залежності електроопору $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (а), $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (б) та $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (в), виміряні без магнітного поля при охолодженні 300–5 K (●) та нагріванні 5–300 K (○) з однаковою швидкістю 2 K/хв.

при охолодженні та нагріванні практично збігаються, а максимуми зникають, і з'являється точка перегину на кривій при температурі $T_{\text{infl}} \approx 199$ K. Ця

температура однакова, як для режиму охолодження, так і нагрівання. При цьому невеликий гістерезис залишається в інтервалі температур 140–195 К.

Для сполуки $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$, з найменшим вмістом Gd, на відмінність від сполук з $x = 0,7$ та $0,9$ зі зниженням температури електроопір монотонно спадає (рис. 4.3в). При низьких температурах для всіх зразків спостерігається перехід у надпровідний стан $T_c^{\text{onset}} \approx 12,7$ К, $13,8$ К та 15 К, відповідно для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$.

Немонотонність температурної поведінки електроопору, що спостерігаються в $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (наявність мінімумів та максимумів на $\rho(T)$) можуть бути обумовлені різними причинами. Серед них: перехід у магнітоупорядкований стан, ефект Кондо, структурні перетворення. Наприклад, у роботі [180] було показано, що в PbMo_6S_8 при температурі нижче 100 К спостерігається невеличке перетворення просторової ромбоєдричної групи $R\bar{3}$ (без структурного фазового переходу). Слід зазначити, що в сполуці $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ з найменшим вмістом гадолінію як зазначалось вище особливості на $\rho(T)$ не спостерігається, а більш високі значення RRR у зразка з $x = 0,5$ в порівнянні зі сполуками $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ можуть свідчити про кращу якість цього зразка, нижчий вміст домішок сторонньої фази та різноманітних структурних дефектів. Разом з тим, у сполуках з $x = 0,7$ і $0,9$ значення RRR практично однакові, а особливості на електроопорі істотно відрізняються. Отже, поява особливостей для сполук з більш високою концентрацією гадолінію не може бути пов'язана з наявністю домішок, але може бути пояснена невеличкими спотвореннями кристалічної ґратки, що відбуваються при низьких температурах.

Для того, щоб зрозуміти, чи може бути механізм появи особливостей на $\rho(T)$ в $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ пов'язаний з ефектом Кондо та магнітними перетвореннями, були проведені вимірювання електроопору в

магнітному полі при різних температурах, а також досліджено поведінку температурних залежностей намагніченості.

4.2.2. Магнітоопір

На рис. 4.4 представлено магнітопольові залежності відносного магнітоопору $[(\rho_H - \rho_0)/\rho_0] \cdot 100\%$ для $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ при температурах 77 К (рис. 4.4а), 100 К (рис. 4.4б), 185 К (рис. 4.4в) та 250 К (рис. 4.4г), відповідно. Добре видно, що електроопір не залежить від магнітного поля при температурах 77 та 250 К. Ці температури виходять за інтервал існування температурного гістерезису 140–195 К (рис. 4.3б). Невеликий додатний

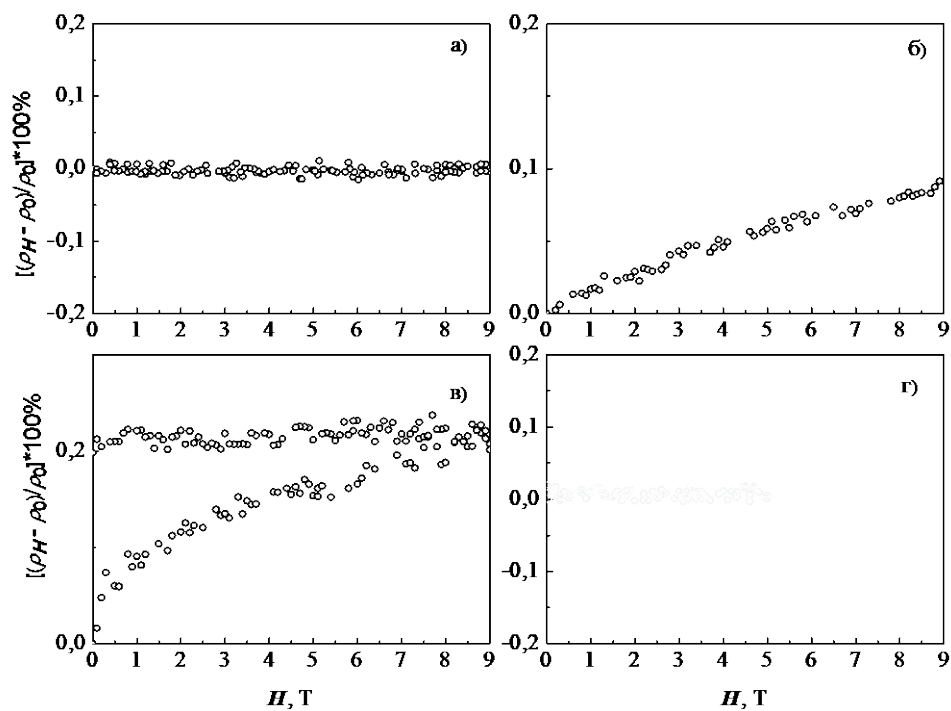


Рис. 4.4. Магнітопольові залежності електроопору $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ при температурах 77 К (а), 100 К (б), 185 К (в) та 250 К (г).

магнітоопір ($\approx 0,1\%$) має місце при 100 К. В області температурного гістерезису (185 К) магнітоопір вище вдвічі ($\approx 0,2\%$), і при цьому

спостерігається польовий гістерезис: магнітоопір зростає зі зростанням поля, досягає максимального значення, а потім зі зниженням поля практично не змінюється до нуля.

На рис. 4.5 представлені магнітопольові залежності відносного магнітоопору $[(\rho_H - \rho_0)/\rho_0] \cdot 100\%$ для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ при температурах 77 К (рис. 4.5а), 100 К (рис. 4.5б), 185 К (рис. 4.5в) та 250 К (рис. 4.5г), відповідно. На рисунку 4.5г добре видно, що при температурі 250 К електроопір не залежить від магнітного поля. Ця температура виходить за межі інтервалу існування аномалії та температурного гістерезису — 108–208 К (рис. 4.3а).

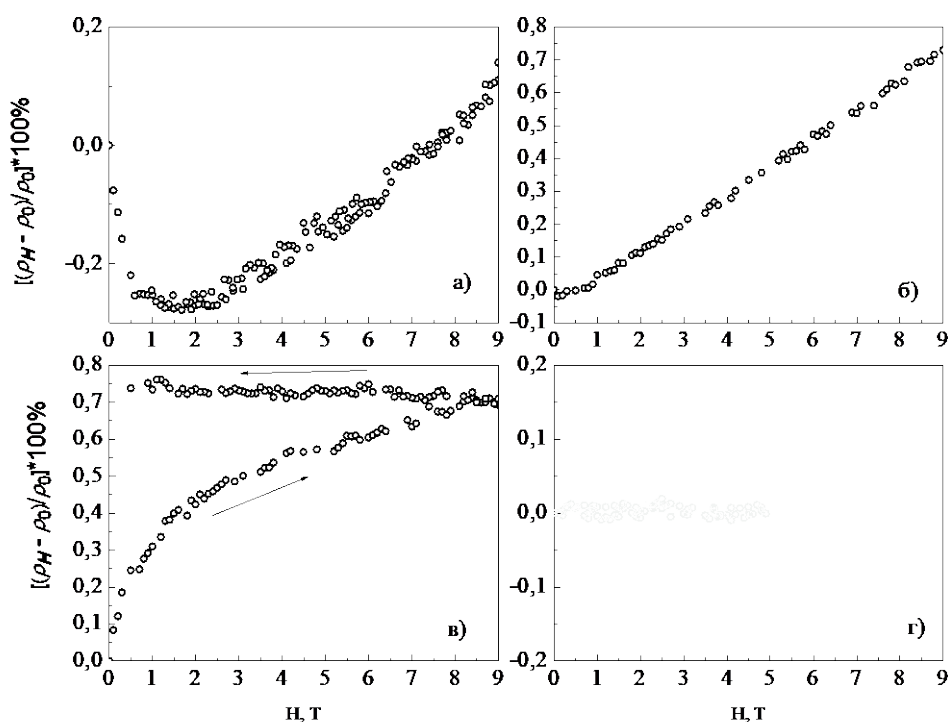


Рис. 4.5. Магнітопольові залежності електроопору $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ при температурах 77 К (а), 100 К (б), 185 К (в) та 250 К (г).

Невеличкий від'ємний магнітоопір спостерігається при 77 К. Спочатку опір зменшується до -0,3% у полі 1 Тл, потім зростає, перетинає вісь додатних значень при 7 Тл та досягає значення 0,2% при 9 Тл. При температурі 100 К,

яка близька до початку гістерезису, магнітоопір зростає у всьому інтервалі і має додатні значення, що істотно відрізняється від поведінки при температурі 77 К. При 9 Тл магнітоопір досягає значення 0,7%, що в кілька разів вище, ніж при температурі 77 К. Слід зауважити, що й при 77 К й при 100 К, гістерезис на польових залежностях електроопору не спостерігався. При 185 К, в області температур існування гістерезису, магнітоопір додатний і спочатку зі зростанням поля збільшується до значення 0,7%, а потім при зниженні поля практично не змінюється за величиною аж до нуля. Таким чином, у цьому випадку має місце польовий гістерезис.

Зважаючи на наведені вище експериментальні результати, можна відзначити, що гістерезис магнітоопору, як у випадку $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$, так і $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ припадає на область температур, де є особливість на $\rho(T)$. Тобто можна припустити, що механізм, що призводить до появи високотемпературних особливостей у цих сполуках загальний. Величина магнітоопору значно вище у сполуці з великим вмістом гадолінію — $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Разом з тим, на $\rho(T)$ цієї сполуки є особливість у вигляді мінімуму. У літературі часто мінімум у сполуках з магнітними іонами пов'язують із ефектом Кондо [181]. При подальшому зниженні температури, у разі оптимальної концентрації магнітної домішки, знакозмінна міждомішкова взаємодія може забезпечити «локальний магнітний порядок» і реалізувати стан спінового скла (СС), в якому орієнтація магнітних моментів атомів домішок фіксується, а канал розсіювання електронів з перевертанням спинів (ефект Кондо) пригнічується [182–184], що супроводжується появою максимумів на температурних залежностях електроопору та магнітної сприйнятливості T_f [183, 184]. Однак, зазвичай, за наявності описаного вище сценарію магнітоопір приймає більш високі значення і часто є від'ємним за знаком. До того ж мінімум не спостерігається в сполуці $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$, а зростання опору $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ нижче мінімуму має не логарифмічний

характер, притаманний Кондо системам [181–184]. На питання про наявність магнітного порядку дадуть відповідь проведені нижче дослідження поведінки температурних залежностей намагніченості в сполуці $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ з найбільшим вмістом магнітного рідкісноземельного елементу — Gd.

4.2.3 Магнітні дослідження в $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$

Вимірювання намагніченості проводили за допомогою вставки з вібраційним магнітометром на базі автоматизованого комплексу Quantum Design PPMS-9T в інтервалі температур 70–300 K.

На рис. 4.6 представлені температурні залежності намагніченості $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$, виміряні в магнітному полі 1 кЕ в інтервалі температур 70–250 K в режимі ZFC (охолодження без поля та вимірювання при нагріванні) та FC (вимірювання в полі при охолодженні). Добре видно, що у всьому інтервалі температур спостерігається типова для парамагнетиків залежність без будь-яких особливостей (зі зниженням температури намагніченість зростає), а криві в режимах ZFC і FC збігаються. Таким чином, можна зробити висновок про те, що в дослідженому температурному інтервалі немає магнітних перетворень, а особливості на температурній залежності електроопору не пов'язані з магнітними переходами.

На вставці до рис. 4.6 побудована температурна залежність зворотної намагніченості, яка добре слідує закону Кюрі-Вейса (лінійна залежність) з парамагнітною температурою Кюрі $\theta \approx -21$ K. Останнє говорить про те, що ефективна взаємодія між найближчими іонами гадолінію є антиферомагнітною і при нижчих температурах можливий перехід в антиферомагнітний стан.

Таким чином, можна стверджувати, що аномалії на температурних залежностях електроопору $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ не можуть бути

пов'язані з магнітними перетвореннями. Малоімовірно, що вони пов'язані й з ефектом Кондо.

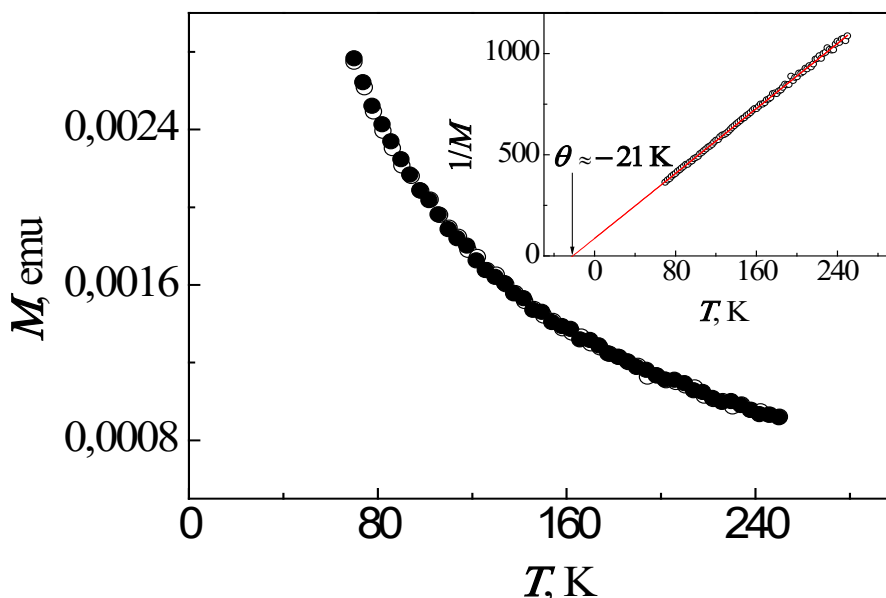


Рис. 4.6. Температурні залежності намагніченості $\text{Gd}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ виміряні в магнітному полі 1 кЕ в інтервалі температур 70–250 К та режимах ZFC ($\circ$) та FC ($\bullet$). На вставці наведено залежність зворотної намагніченості від температури.

4.2.4 Обговорення результатів

Літературні дані [163, 178, 185–188] говорять про те, що багато потрійних халькогенідів молібдену із загальною формулою MMo_6S_8 (M — рідкісна земля або Pb, Sn), у тому числі і GdMo_6S_8 , а також немагнітні PbMo_6S_8 та SnMo_6S_8 мають *d*-смуго молібдену в електронній енергетичній структурі, розщеплену на дві підсмуги з помітною щілиною між ними. Рівень Фермі розташований поблизу вершини нижньої смуги. У той же час, наприклад, халькогенід $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8$ є напівпровідником, у нього на 2 електрони більше, ніж у кластера Mo_6S_8 у сполуках із Sn та Pb і заповнена ще одна додаткова смуга кластера, а рівень Фермі потрапляє в енергетичну щілину [189, 190]. У роботах [178, 185] є дані про те, що електроопір сполуки

PbMo_6S_8 , яка була опромінена іонами сірки, носить напівпровідниковий характер за рахунок збільшення кількості валентних електронів на кластер Mo_6S_8 з 22 до 24. У разі наявності 24 валентних електронів рівень Фермі зміщується та електропровідність змінюється з металічної на напівпровідникову. Електроопір при цьому починає зростати зі зниженням температури. Заміщення в нашому випадку Gd^{3+} на Pb^{2+} для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ в області малих концентрацій Pb та довільне заповнення цими атомами позицій гадолінію може призводити до такої перебудови зонної структури при якій з'являються два канали провідності: основний металічний та напівпровідниковий, в який залучається невелика кількість носіїв, що, зрештою й проявляється на появі немонотонного температурного ходу електроопору.

4.3. Дослідження нижче переходу в надпровідний стан [20]

4.3.1. Дослідження температурних залежностей електроопору в надпровідній області температур

В даному підрозділі досліджено поведінку температурних залежностей електроопору потрійних халькогенідів молібдену $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ у області температур де спостерігається надпровідність і в полях до 14 Тл.

На рис. 4.7 представлені температурні залежності питомого електроопору сполук $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (рис. 4.7а), $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (рис. 4.7б), $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (рис. 4.7в) виміряні в інтервалі температур 4.2–18 К та магнітних полях 0–14 Тл. Залежності $\rho(T)$ $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ з $x = 0,5$ та $0,7$ мають вигляд, типовий для переходу в надпровідний стан — різкий спад електроопору нижче T_c та його зникнення при нижчих температурах. Деяко відмінна поведінка $\rho(T)$ спостерігається у сполуці $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$. По-перше, спад електроопору спостерігається не до нуля, а до деякого кінцевого значення. Така поведінка може бути пояснена локальним

придушенням надпровідності внутрішнім магнетизмом, який створюється іонами Gd. Як було показано раніше (підрозділ 4.2.3 даної роботи) в $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ при низьких температурах існує можливість магнітного впорядкування іонів Gd. Можна припустити, що при температурах нижче, ніж були доступні в наших експериментальних дослідженнях (< 4 K), на $\rho(T)$ сполуки $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ спостерігатиметься повне пригнічення надпровідності при низьких температурах за рахунок появи магнітного впорядкування, подібно тому, як це було раніше й в інших магнітних надпровідниках, наприклад, NdRh_4B_4 [191] та $\text{Dy}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ [192]. По-друге, в $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ на відміну від $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ електроопір зростає за величиною в магнітному полі на кілька відсотків (додатний магнітоопір) щодо значення без магнітного поля. По-третє, зі зниженням температури електроопір у нормальному стані поблизу надпровідного переходу лінійно зменшується для $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (рис. 4.7а) та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (рис. 4.7б), а для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (рис. 4.7в) електроопір при цих температурах виходить на плато і не залежить від температури. Всі ці факти можуть говорити про присутність в електроопорі $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ суттєвого внеску від механізму розсіювання, який зневажливо малий або відсутній у з'єднаннях $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Як згадувалося вище, цей механізм може бути обумовлений наявністю низькотемпературного магнітного перетворення в підсистемі магнітних іонів гадолінію в $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Температура надпровідного переходу T_c при $0,9\rho_N$ в відсутності магнітного поля має наступні значення: $T_{c0,9} \approx 14,6$ K, 13,4 K та 11,8 K, відповідно для $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Таким чином, видно, що зі зростанням концентрації Gd температура надпровідного переходу знижується.

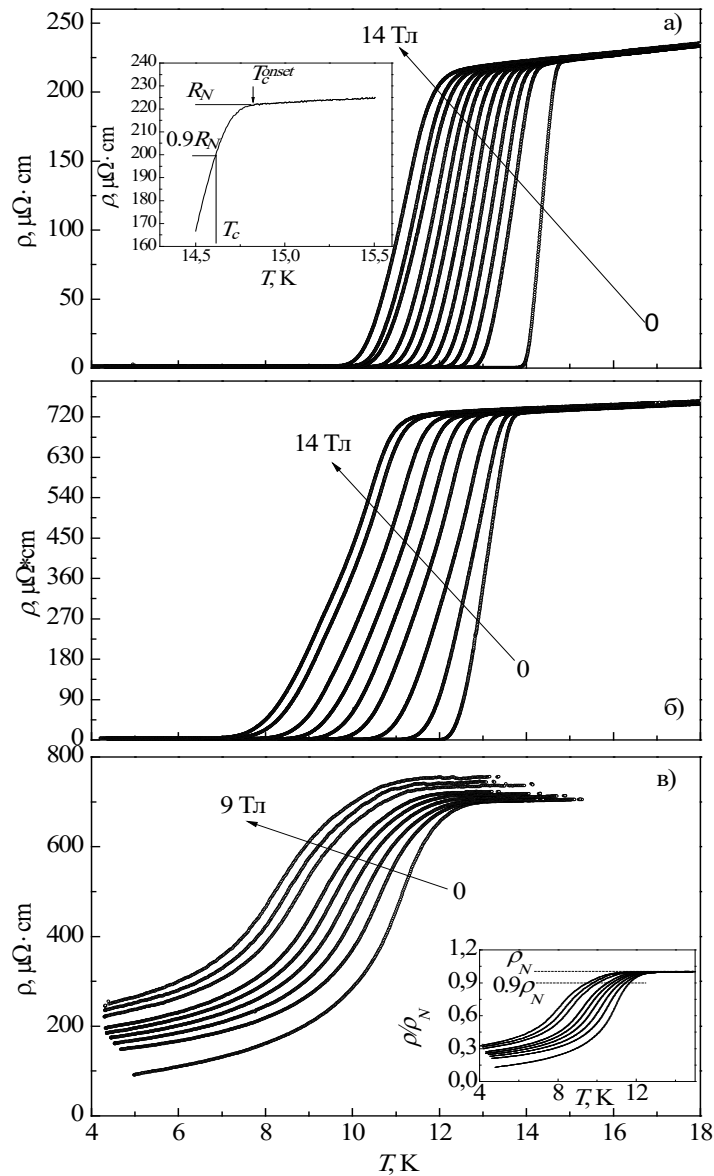


Рис. 4.7. Температурні залежності питомого електроопору для $\text{Gd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (а), $\text{Gd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (б), $\text{Gd}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (в) без магнітного поля та в полях до 14 Тл. На вставці до рис. 4.5а, як приклад, показано, як знаходилася критична температура на рівні $0,9\rho_N$ для кривої $\rho(T)$ без зовнішнього магнітного поля. На вставці до рис. 4.5в представлено температурна залежність електроопору $\text{Gd}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ в наведених одиницях ρ/ρ_N .

4.3.2. Температурні залежності верхніх критичних полів

Використовуючи дані, які представлені на рис. 4.7 були знайдені експериментальні значення верхніх критичних полів і побудовані

температурні залежності $H_{c2}(T)$ (рис. 4.8). Для цього із залежностей $\rho(T)$ при $\rho = 0,9\rho_N$ (ρ_N — питомий електроопір зразка при T_c^{onset}) для різних магнітних полів визначалися значення критичних температур. Через наявність нахилу кривих $\rho(T)$ у нормальному стані для $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ значення критичних температур для побудови залежності $H_{c2}(T)$ визначалися з кривих $\rho(T)$ при $\rho = 0,9\rho_N$ окремо для кожного значення магнітного поля. На вставці до рис. 4.7а, в якості прикладу, показано як була знайдена критична температура на рівні $0,9\rho_N$ для кривої $\rho(T)$ без зовнішнього магнітного поля. Для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$, як було описано вище, мав місце додатній магнітоопір, який зростав з полем, тому в цьому випадку для побудови $H_{c2}(T)$ використовувалася залежність електроопору в наведених одиницях ρ/ρ_N (вставка на рис. 4.7в). Рівень ρ_N брався окремо для кожної кривої $\rho(T)$ при відповідних значеннях магнітних полів (рис. 4.7в). На рис. 4.8а пунктиром позначені криві, які побудовані з розрахункових даних, отриманих у рамках теорії Вертхамера–Гельфанда–Хохенберга (ВГХ) [193] з використанням формули:

$$\ln \frac{1}{t} = \left(\frac{1}{2} + \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma} \right) \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\bar{h} + \frac{1}{2}\lambda_{so} + i\gamma}{2t} \right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma} \right) \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\bar{h} + \frac{1}{2}\lambda_{so} - i\gamma}{2t} \right) - \psi \left(\frac{1}{2} \right) \quad (4.1)$$

Тут: ψ — дігамма функція, а

$$\gamma \equiv \left[\left((\alpha \bar{h})^2 - \left(\frac{1}{2}\lambda_{so} \right)^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2),$$

$$h^* = - \frac{H_{c2}}{(dH_{c2}/dt)|_{t=1}} = (\pi^2/4)\bar{h} \quad (4.3),$$

де $t = T/T_c$.

У розрахунках як параметри припасування використовували: α — параметр Макі, який описує відносний внесок спінових парамагнітних (розворот спинів електронів у куперівських парах під дією магнітного поля)

та орбітальних (з'являються завдяки силі Лоренца, що діє на спарені електрони) ефектів у відсутність спін-орбітального розсіювання та λ_{so} — параметр спін-орбітального розсіювання.

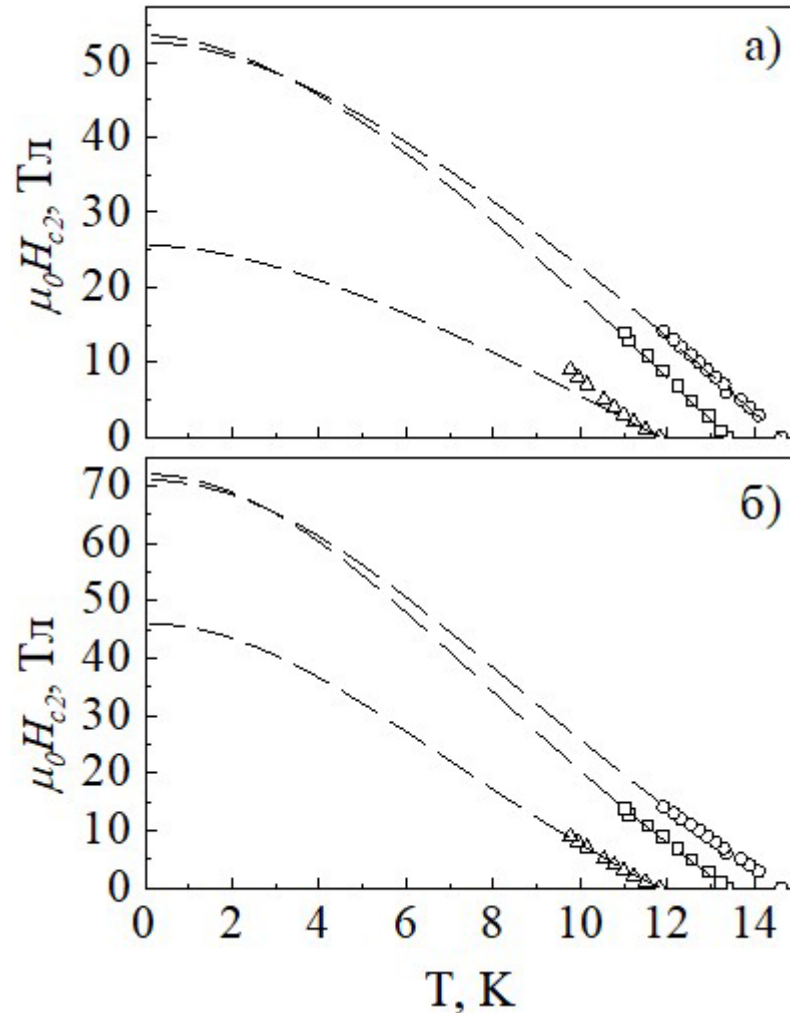


Рис. 4.8. Залежності верхнього критичного магнітного поля від температури для $\text{Gd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($\circ$), $\text{Gd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($\square$) та $\text{Gd}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Δ). Пунктиром представлені криві, побудовані з розрахункових даних, одержаних з теорії ВГХ рис. 4.8а та теорії Гінзбурга–Ландау рис.4.8б.

Було знайдено, що для $\text{Gd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ $\alpha = 0$, $\lambda_{so} = 0$, тобто є присутнім тільки орбітальний внесок. Можна побачити, що для $\text{Gd}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ експериментальні дані відхиляються від теоретичної залежності, побудованої в рамках теорії ВГХ. Така поведінка може свідчити

про наявність багатозонної надпровідності [194, 195], сильного зв'язку між електронами в куперівській парі [196] чи існування нетрадиційної надпровідності [197].

Оцінка значень орбітального критичного поля $\mu_0 H_{c2}^{\text{orb}}(0)$ проводилася за формулою теорії ВГХ [193]:

$$H_{c2}^{\text{orb}} = -0.69 T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right) \Big|_{T=T_c} \quad (4.4)$$

Розрахункове значення $\mu_0 H_{c2}^{\text{orb}}(0) \approx 52,4$ Тл для $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та 53,4 Тл для $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Через помітне відхилення експериментальної кривої від розрахункової, яка була побудована в рамках ВГХ теорії, значення орбітального критичного поля не може бути оцінено для сполуки $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$.

У випадку $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$, як зазначалося вище, параметр Макі $\alpha = 0$ й таким чином, $\mu_0 H_{c2}^{\text{orb}}(0) = \mu_0 H_{c2}(0)$, а спінові парамагнітні ефекти несуттєві. Оцінку величини критичного парамагнітного поля $\mu_0 H_{c2}^{\text{p}}(0)$ було проведено шляхом обчислення межі Чандрасекара–Клогстона [198, 199]:

$$\mu_0 H_{c2}^{\text{p}}(0) = 1,84 T_c \text{ [Тл]} \quad (4.5)$$

Значення $\mu_0 H_{c2}^{\text{p}}(0) \approx 26,9$ Тл, 24,6 Тл та 21,75 Тл відповідно для $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Ці значення більш ніж в 2 рази нижчі ніж відповідні орбітальні критичні поля. Що може говорити про суттєвий вплив спінових парамагнітних ефектів на надпровідність у магнітних полях нижчих за критичне. Тут слід звернути особу увагу на те, що параметр Макі $\alpha = 0$ для $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ і, отже, згідно з теорією ВГХ, спінові парамагнітні ефекти повинні були б бути відсутніми взагалі (з'являються, коли $\alpha > 0$). Таким чином, можна стверджувати, що теорія ВГХ не забезпечує задовільного опису експериментальних даних для досліджених сполук. Малі значення парамагнітних критичних полів можуть

також свідчити про істотну величину внутрішніх ефективних магнітних полів від іонів Gd, що є цілком можливим при температурах за яких спостерігається надпровідність.

Достатньо часто автори експериментальних робіт для оцінки критичних полів у різних сполуках [200–203], особливо високотемпературних надпровідниках (ВТНП) з великими значеннями критичних полів [200, 202, 203] використовують загальновідому формулу з теорії Гінзбурга–Ландау (ГЛ):

$$H_{c2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)} = H_{c2}(0) \cdot \frac{(1-t^2)}{(1+t^2)} \quad (4.6)$$

$$\text{де } \xi \propto \sqrt{\frac{(1-t^2)}{(1+t^2)}}, \text{ а } t = T/T_c$$

На рис. 4.8б видно, що підгонка експериментальних кривих за формулою з теорії ГЛ досить добре описує не тільки залежності $H_{c2}(T)$ для $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ але й для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$. При цьому значення $\mu_0 H_{c2}(0)$ вище, ніж при підгонці в рамках теорії ВГХ. Таке раніше спостерігалось у ВТНП сполуках й деяких магнітних надпровідниках і зазначалося, що значення $\mu_0 H_{c2}(0)$ отримані згідно теорії ГЛ часто вищі за значень $\mu_0 H_{c2}(0)$, отриманих з теорії ВГХ [193].

У таблиці 4.1 наведено значення критичних температур і критичних полів, які були отримані після підгонки в рамках обох теорій.

З рис. 4.8 та таблиці 4.1 встановлено, що зі зростанням вмісту гадолінію розраховані значення $\mu_0 H_{c2}(0)$ як у рамках ГЛ, так і в рамках ВГХ теорій, не знижуються монотонно зі зростанням концентрації Gd, як це має місце для критичних температур та критичних парамагнітних полів $\mu_0 H_{c2}^p(0)$. Значення $\mu_0 H_{c2}(0)$ для сполуки $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ із середньою концентрацією гадолінію є найбільшими. Одним з пояснень цього може бути більша

недосконалість зразка $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ в порівнянні з $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$, який має меншу концентрацію гадолінію. Через більшу недосконалість структури

Таблиця 4.1. Значення критичних температур T_c та верхніх критичних полів для сполук $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ з $x = 0,5, 0,7$ та $0,9$.

Сполуки	$T_{c0,9}$, К	$\mu_0 H_{c2}(0)$, Тл теорія ВГХ	$\mu_0 H_{c2}(0)$, Тл теорія ГЛ	$\mu_0 H_{c2}^p(0)$, Тл
$\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$	14,6	52,4	71	26,9
$\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$	13,4	53,4	72	24,6
$\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$	11,8	-	46	21,75

можуть з'являтися додаткові центри пінінгу вихорів і критичне поле таким чином може зростати. Можливі, є й інші механізми, які призводять до такої немонотонної поведінки критичного поля від концентрації гадолінію, у тому числі й екзотичні, наприклад, зі зростанням поля змінюється механізм надпровідного спарювання на менш чутливий до магнітного поля, наприклад триплетний. Для уточнення такого відхилення $\mu_0 H_{c2}(0)$ для сполуки $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ необхідно отримати експериментальні температурні залежності електроопору при більш високих магнітних полях і побудувати повнішу експериментальну залежність $\mu_0 H_{c2}(T)$, а також дослідити поведінку в магнітному полі та при різних температурах інших характеристик, які можуть характеризувати надпровідний стан, наприклад, надпровідної щільності. На закінчення, відзначимо, що більш різке зниження критичного поля в сполуці з $x = 0,9$, як це можна побачити на рис. 4.8, порівняно зі зразками з $x = 0,5$ та $0,7$, цілком ймовірно, обумовлено проявом внутрішнього впорядкованого магнетизму атомів гадолінію.

4.3.3. Мікроконтактна спектроскопія андрєєвського відбиття

Мікроконтактна спектроскопія андрєєвського відбиття застосовувалася для отримання інформації про величину надпровідної щілини в $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Для цього на перших похідних $dV/dI = R_D(I)$ вольтамперних характеристик (ВАХ), за допомогою синхронного детектування 1-ї гармоніки моделюючого сигналу, було досліджено надпровідні особливості в ділянці напруг у кілька мВ. У роботі досліджувалися гетероконтакти $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8\text{--Ag}$, створені методом голка–ковадло. В якості надпровідного електроду було використано полікристал $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$, а нормального контр електроду — срібний дріт діаметром 0,15 мм.

Нажаль більшість точкових контактів були нестабільними й зі зростанням температури або магнітного поля зникали, або їх спектр змінювався так, що розрахунок теоретичного спектра для них був неоднозначним. Через це поки що не вдалось побудувати температурні та магнітопольові залежності надпровідної щілини для $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$. У той же час було отримано кілька спектрів, з яких вдалося оцінити значення надпровідної щілини при 2,6 К. На рис. 4.9 наведено один з таких спектрів.

На рисунку добре ідентифікується особливість у вигляді подвійного мінімуму, яка була оброблена в рамках теорії Блондера–Тінкхама–Клапвіка (БТК) [51], яку часто використовують для описання спектрів отриманих внаслідок існування процесів андрєєвського відбиття квазічастинок у контактах між нормальним металом та надпровідником. Отриманий спектр добре описується в рамках цієї теорії при значенні величини потенційного бар'єру на границі нормальний метал–надпровідник $Z = 0,49$, параметра спектрального розмиття $\Gamma = 0,3$ меВ та значення щілини $\Delta \approx 1,95$ меВ. Отримано значення для $2\Delta/k_B T_c \approx 3,1$, що є меншим за БКШ величину 3,52 для традиційних надпровідників зі слабким зв'язком.

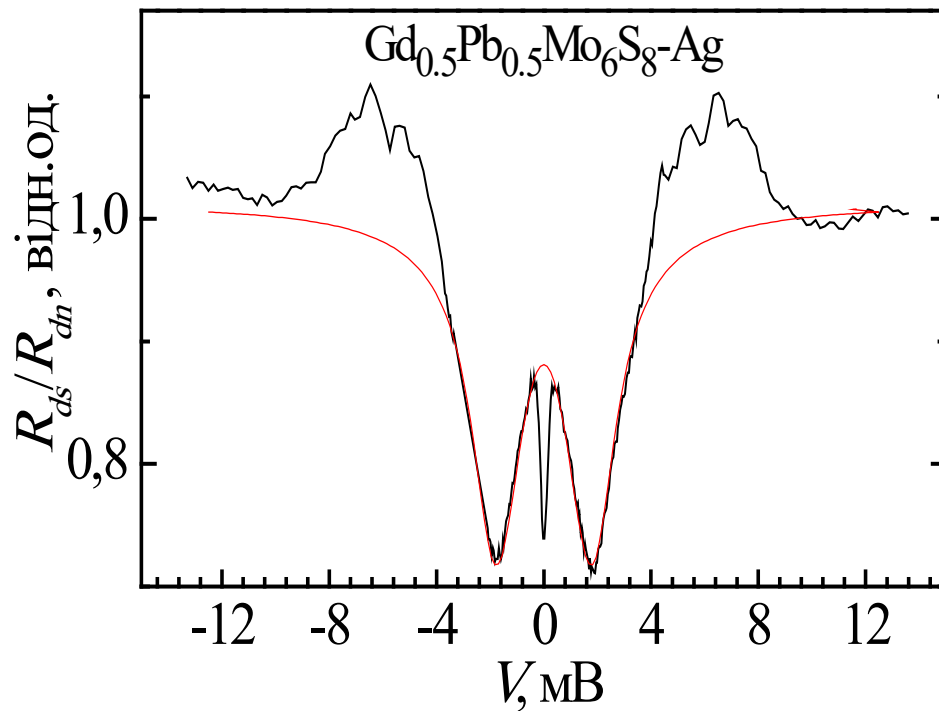


Рис. 4.9. Поведінка нормованого диференційного опору R_{ds}/R_{dn} , який було побудовано у відносних одиницях для гетероконтакту $\text{Gd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mo}_6\text{S}_8\text{-Ag}$ при температурі 2,6 К. Червона крива — розрахований за БТК теорією спектр андреєвського відбиття з параметрами $\Delta = 1,95$ меВ, $Z = 0,49$ та $\Gamma = 0,3$ меВ. Опір точкового контакту в нормальному стані $R_{PC} \approx 2,6$ Ом.

Раніше в роботі [204] були досліджені тунельні спектри сполук SnMo_6S_8 та PbMo_6S_8 , у яких наведено переконливі докази наявності двох надпровідних щілин. Можна припустити, що в сполуці $\text{Gd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mo}_6\text{S}_8$, яка досліджувалась в даній роботі та є ізоструктурною (така ж сама кристалічна структура але різні елементи розташовані у вузлах кристалічної ґратки) до SnMo_6S_8 і PbMo_6S_8 , було виміряно усереднений спектр з вкладом від кількох надпровідних щілин, більшою та меншою так, що в середньому $2\Delta/k_B T_c \approx 3,1$. Особливість на спектрі при нульовій напрузі зміщення виглядає доволі інтригуючою, однак для з'ясування її природи необхідні додаткові дослідження. Не можна однозначно ідентифікувати, чи пов'язана вона з

недосконалістю контакту, внаслідок полікристалічності зразка, або з особливостями надпровідного стану, наприклад, такими як наявність нетрадиційної надпровідності, яка може бути присутньою в сполуках такого типу.

4.4. Висновки до Розділу 4

1. Вперше виявлено, що в сполуках $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ і $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ з високим вмістом гадолінію на температурних залежностях електроопору спостерігаються особливості ($T_{\text{max}1} \approx 108$ К (охолодження) та $T_{\text{max}2} \approx 135$ К (нагрів) та мінімумів $T_{\text{min}1} \approx 178$ К (охолодження) та $T_{\text{min}2} \approx 199$ К (нагрів) для $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ й перегин $T_{\text{infl}} \approx 199$ К для $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$) та тепловий гістерезис у інтервалі температур де існують особливості. Для $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ залежність $\rho(T)$ монотонна (без особливостей) у всьому інтервалі температур.

2. Встановлено, що найбільший за величиною магнітоопір (до 0,7% в магнітному полі 9 Тл) спостерігався в сполуці з найбільшим вмістом гадолінію $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Магнітоопір був додатним та максимальним при температурах існування особливостей на залежностях $\rho(T)$.

3. Встановлено, що в температурному інтервалі 70–250 К намагніченість $M(T)$ сполуки $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ не виявляє ознак магнітних далекодіючих перетворень. У той же час, поведінка температурної залежності зворотної намагніченості, яка добре дотримується закону Кюрі–Вейса та має парамагнітну температуру Кюрі $\theta \approx -21$ К, свідчить про можливість появи антиферромагнітного впорядкування при нижчих температурах.

4. Висловлено припущення про те, що особливості на $\rho(T)$ в $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ можуть бути обумовлені перебудовою зонної структури і появою двох каналів носіїв заряду, відповідальних за

напівпровідниковий та металевий хід температурних залежностей електроопору.

5. Встановлено, що зі зростанням концентрації Gd в $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$) значення температур надпровідного переходу $T_{c0,9}$ зменшуються від 14,6 К для сполуки з $x = 0,5$ до 11,8 К для $x = 0,9$.

6. Вперше для сполук $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ з $x = 0,5, 0,7$ та $0,9$ отримано температурні залежності верхнього критичного поля $H_{c2}(T)$.

7. Встановлено, що теоретична залежність $H_{c2}(T)$ побудована у межах теорії ВГХ для сполуки з $x = 0,9$ не описує експериментальну залежність. Отриманий з цієї теорії параметр Маке $\alpha = 0$ для сполук $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$, що може говорити про відсутність вкладу спінових парамагнітних ефектів і суттєвий внесок орбітальних ефектів у руйнування надпровідного стану під впливом зовнішнього магнітного поля. Водночас оцінка парамагнітного поля $H_{c2}^p(0)$ в рамках розрахунку межі Чандрасекара–Клогстона показує, що це поле більш ніж у 2 рази менше від орбітального поля і, отже, внесок від нього в руйнування надпровідності значний. Таким чином, робиться висновок про неможливість використання теорії ВГХ для опису поведінки $H_{c2}(T)$ в досліджуваних сполуках.

8. Проведено обробку температурної залежності верхнього критичного поля за теорією Гінзбурга–Ландау. Спостерігається хороший збіг експериментальних кривих $H_{c2}(T)$ для всіх зразків у рамках цієї теорії, а оціночні значення для $H_{c2}(T)$ приблизно на 35% вище, ніж у випадку припасування в рамках теорії ВГХ.

9. Показано, що значення верхнього критичного поля $H_{c2}(0)$ для сполуки з найбільшою концентрацією гадолінію $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$, істотно нижче, ніж для сполук $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$, що можливо обумовлено проявом внутрішнього магнетизму атомів гадолінію.

10. Обробка в рамках теорії ГЛ і ВГХ показує, що значення $H_{c2}(0)$ для сполуки $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ із середньою концентрацією гадолінію найбільші, хоча величини критичних температур монотонно зменшуються зі зростанням концентрації атомів гадолінію. Це можна пояснити більшою недосконалістю зразка $\text{Gd}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ в порівнянні з $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$, і появою внаслідок цього більшої кількості центрів пінінгу вихорів. Не виключені й інші причини, зокрема зміна механізму надпровідного спарювання на менш чутливий до магнітного поля, наприклад, триплетний.

11. Вперше за допомогою мікроконтактної спектроскопії андрєєвського відбиття була отримана спектральна залежність для гетероконтакту $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8\text{--Ag}$ та проведена оцінка величини надпровідної щілини при температурі 2,6 К — $\Delta \approx 1,95$ меВ. Відношення $2\Delta/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 3,1$, що менше значення 3,52 згідно БКШ теорії для традиційних надпровідників зі слабким зв'язком, може бути пояснене існуванням двох надпровідних щілин або нетрадиційною надпровідністю.

РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ НАДПРОВІДНОГО СТАНУ В ПНІКТИДІ EuFeAsO_{0,85}F_{0,15} [5, 6]

Розділ присвячено вивченню особливостей поведінки надпровідних характеристик в новому залізовмісному надпровідникові EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}.

У **підрозділі 5.2** представлені результати дослідження електроопору та намагнічування при низьких температурах в EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}. Встановлено, що ця сполука має найнижчу температуру надпровідного переходу $T_c \approx 11,4$ К серед сполук REFeAsO_{1-x}F_x (де RE — рідкісноземельні елементи).

У **підрозділі 5.3** наведено результати дослідження температурної залежності верхнього критичного поля в EuFeAsO_{0,85}F_{0,15} на початкових ділянках, які показали, що ця залежність суттєво відрізняється від характерної для традиційних надпровідників. З експериментальних даних було визначено перше критичне магнітне поле H_{c1} та, відповідно, проведено оцінку значення глибини проникнення магнітного поля $\lambda \approx 9000$ Å та довжини когерентності $\xi \approx 60$ Å при 9 К, розраховано параметр Гінзбурга–Ландау $\kappa = \lambda/\xi \approx 150$. Встановлено, що значення цих параметрів відповідають випадку жорстких надпровідників.

У **підрозділі 5.4** за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреєвського відбиття досліджено поведінку надпровідного параметра порядку Δ в сполуці EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}. Отримано спектри точкових контактів Au–EuFeAsO_{0,85}F_{0,15} з явно вираженими однощілинними та двощілинними характеристикам. В однощілинних спектрах відносна щілина варіювалася в діапазоні 2,6–6,4. Для двощілинних спектрів були отримані значення $2\Delta_s/k_B T_c \approx 2,2$ –4,7 та $2\Delta_l/k_B T_c \approx 5,1$ –11,7 для малої та великої щілин, відповідно. Ці дані та відсутність занулень щілин у вимірних спектрах можуть свідчити на користь анізотропної s-хвильової ($s_{\pm}$ -хвильової) симетрії

параметра порядку $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, яка раніше вже була виявлена в інших $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ сполуках.

5.1. Вступ

В 2008 році було синтезовано новий клас високотемпературних надпровідників перспективних з точки зору їх майбутнього практичного використання — залізовмісні пніктидні надпровідники. Сенсаційним було те, що ці сполуки мали в складі феромагнетик (залізо), магнетизм якого вважалось є несумісним з існуванням надпровідності, особливо високотемпературної.

Вперше надпровідність в цьому типі матеріалів було знайдено в $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. У роботі [205] було показано, що цей матеріал є надпровідним з $T_c \approx 26$ К. Це була перша сполука з залізом, яка мала надпровідність при такій високій температурі при атмосферному тиску. Незабаром критичну температуру T_c таких сполук було підвищено до 41 К та 43 К шляхом заміщення La на Ce [206] та Sm [207], відповідно. Потім було синтезовано під високим тиском (близько 6 ГПа) сполуки $\text{Nd}[\text{O}_{0,89}\text{F}_{0,11}]\text{FeAs}$ з $T_c \approx 52$ К [208] та $\text{Sm}[\text{O}_{0,9}\text{F}_{0,1}]\text{FeAs}$ з $T_c \approx 55$ К [209].

Кристалічна структура нових надпровідників є тетрагональною (рис. 5.1) [210] та належить до просторової групи $P4/nmm$ з постійними ґратки $a = 0,403552$ нм та $c = 0,87393$ нм. Ці сполуки є шаруваті чим нагадують ВТНП-структури. Шари FeAs є струмопровідними і діють подібно до шарів CuO_2 в купратах, тобто формують електронні стани поблизу поверхні Фермі. Шари LaOF є постачальниками носіїв заряду. При зниженні температури вихідні сполуки LaFeAsO , що складаються з шарів LaO та FeAs, які чергуються, зазнають структурних та антиферомагнітних (АФМ) переходів в інтервалі 160–180 К. Переходи можна пригнічувати, якщо частково замінити O на F. При такому заміщенні в шарі LaO з'являються

надлишкові електрони, які потім переходять в шар FeAs і активують там надпровідний стан.

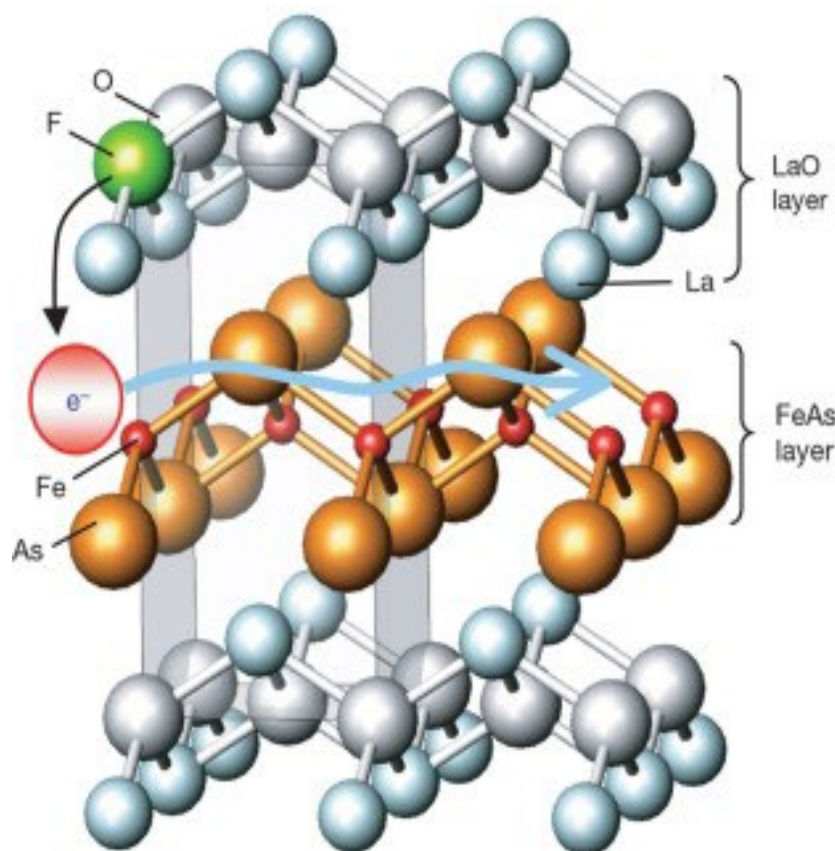


Рис. 5.1. Кристалічна структура $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [210]

Майже одразу після відкриття цього класу ВТНП, різними групами було синтезовано низку чотирикомпонентних матеріалів, що включають рідкісноземельні елементи Ce, Pr, Nb, Sm, Gd, Tb, Dy. Виявлено, що найвища T_c досягається у сполуках з належним вмістом фтору ($x \approx 0,1-0,2$).

У даній роботі вперше було проведено дослідження електричних, магнітних та надпровідних властивостей нової сполуки з європієм — $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. В результаті були отримані значення H_{c2} та T_c , порівняно їх з відповідними значеннями в інших сполуках. Було показано, що початкова ділянка на температурній залежності верхнього критичного поля є гіперболічною, що кардинально відрізняється від спостережуваного в традиційних надпровідниках. Крім того, визначено перше H_{c1} критичне

магнітне поле та, відповідно, проведено оцінку значення глибини проникнення магнітного поля λ та довжини когерентності ξ .

Відкриття високотемпературної надпровідності в залізовмісних сполуках ініціювало інтенсивні дослідження, спрямовані на з'ясування механізму надпровідного спарювання та симетрії надпровідного параметра порядку в цих сполуках. Більшість експериментальних результатів, отриманих на надпровідних пніктидах заліза, показують значні варіації ширини забороненої зони поблизу рівня Фермі, проте вона ніколи не стає рівною нулю. Це може свідчити про існування в цих сполуках анізотропної s -хвильової функції надпровідної щілини ($s_{\pm}$ -хвильова симетрія параметра порядку). Разом з цим, в деяких пніктидах спостерігаються вузли або лінії вузлів щілини, що може свідчити про присутність в них d -хвильової симетрії надпровідного спарювання [211–215].

Мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття в N–S точкових контактах є одним із доволі простих і надійних методів оцінки величини та симетрії параметра порядку (щілини) в різних надпровідниках. Перевага цього методу ще й у тому, що він дає змогу оцінити щілину вздовж різних кристалографічних напрямків без використання складних процедур підгонки. Раніше за допомогою цієї методики було встановлено, що щілина в $\text{SmO}_{0,9}\text{FeAsF}_{0,1}$ є БКШ-подібною та $2\Delta_0/k_B T_c \approx 3,7$ [216]. Однак є роботи виконані на системах 1111, які свідчили про наявність двох щілин [217–220]. Так у $\text{NdO}_{0,9}\text{FeAsF}_{0,1}$ мала та велика щілини варіювалися в межах $2\Delta_s/k_B T_c \approx 2,1\text{--}2,6$ та $2\Delta_l/k_B T_c \approx 4,1\text{--}5,7$, відповідно. Деякий розкид у значеннях щілин, знайдених різними авторами, може бути зумовлений анізотропією щілини в k -просторі на різних ділянках поверхні Фермі (ПФ). Крім того, розкид може бути зумовлений різною якістю поверхні зразка, скануванням тільки обмеженої кількості (можливо, тільки одного) кристалографічних напрямків. Якщо частина контакту містить ділянку з

порушеною стехіометрією або значним забрудненням поверхні, то спектри точкових контактів можуть не відповідати характеристикам об'ємного зразка. Саме тому суттєву частину даного розділу присвячено вимірюванню спектрів мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття і дослідженню надпровідної щілини в новому надпровіднику $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Були отримані як однощілинні, так і двощілинні спектри (у більшості випадків) у точкових контактах $\text{Au-EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. В однощілинних спектрах відносна щілина варіювалася в діапазоні $2\Delta_0/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 2,6\text{--}6,4$. У спектрах із двома щілинами були отримані значення $2\Delta_{\text{s}}/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 2,2\text{--}4,7$ та $2\Delta_{\text{l}}/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 5,1\text{--}11,7$, відповідно для малої та великої щілини. Для будь-якого окремого контакту відношення $\Delta_{\text{l}}/\Delta_{\text{s}}$ перебувало в межах 2–4. Ці дані та відсутність ділянок із нульовим значенням надпровідної щілини у вимірних спектрах можуть свідчити на користь анізотропної $\pm$ -хвильової симетрії параметра порядку в $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, яка раніше також була виявлена в інших залізовмісних сполуках.

Отримана в даному розділі інформація є важливою для подальшого виготовлення новітніх надпровідників з високими температурами надпровідного переходу та великими значеннями верхніх критичних полів, завдяки чому їх можна буде активно використовувати для створення на їх основі нових приладів, використанні їх в енергетиці, космічній та інших галузях.

5.2. Резистивні та магнітні дослідження $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ при низьких температурах поблизу переходу в надпровідний стан.

Величину та температурну залежність електричного опору синтезованих надпровідників досліджували чотирьохзондовим методом на обладнанні Oxford Instruments з вставкою для вимірювання електроопору на змінному струмі в магнітних полях до 14 Тл. Вимірювання проводились на

зразках розміром $5 \times 1 \times 1$ мм, вирізаних з приготовлених злитків. Для вимірювання магнітних властивостей в слабких магнітних полях до 10 Т та в полях до 9 Тл використовувалась автоматизована установка PPMS-9Т фірми Quantum Design з вставками для вимірювання намагнічування на постійному та змінному струмі.

Температурну залежність питомого електричного опору $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ поблизу надпровідного переходу в магнітних полях до 14 Тл наведено на рис. 5.2. В якості температури початку надпровідного переходу взято температуру T_c^{onset} нижче якої починається відхилення від слабкої лінійної залежності, характерної для нормального стану. Ця температура приблизно становить 11,4 К без магнітного поля.

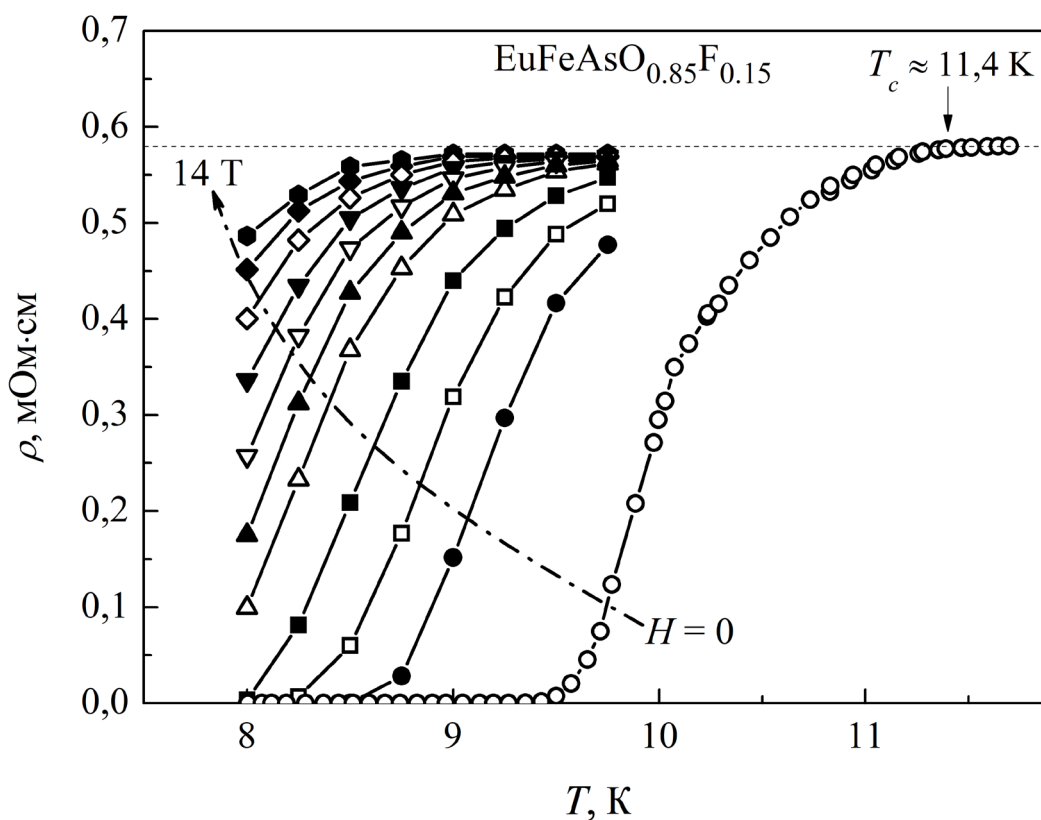


Рис. 5.2. Температурні залежності питомого електроопору зразка $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ поблизу надпровідного переходу в магнітних полях 0, 2, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13 та 14 Тл.

Розглянемо результати дослідження магнітних властивостей $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ поблизу переходу в надпровідний стан. Температурні залежності намагніченості на змінному струмі з реальною M' (рис. 5.3а та 5.4а) та уявною M'' (рис. 5.3б та 5.4б) складовими в слабких магнітних полях до 10 Е та в полях до 9 Тл наведено на рис. 5.3 та 5.4, відповідно. Температуру початку переходу в надпровідний стан — T_c^{onset} було оцінено з температурних залежностей уявної складової M'' по значенням температур нижче яких починалося різке зростання цієї величини (як приклад T_c^{onset} позначено стрілочкою для поля 1 Е на рис. 5.3б та 200 Е на рис. 5.4б) при різних магнітних полях. T_c^{onset} без магнітного поля виявилася приблизно рівною 11,1 К, що досить добре узгоджується з температурою початку переходу, знайденою з резистивних даних (рис. 5.2).

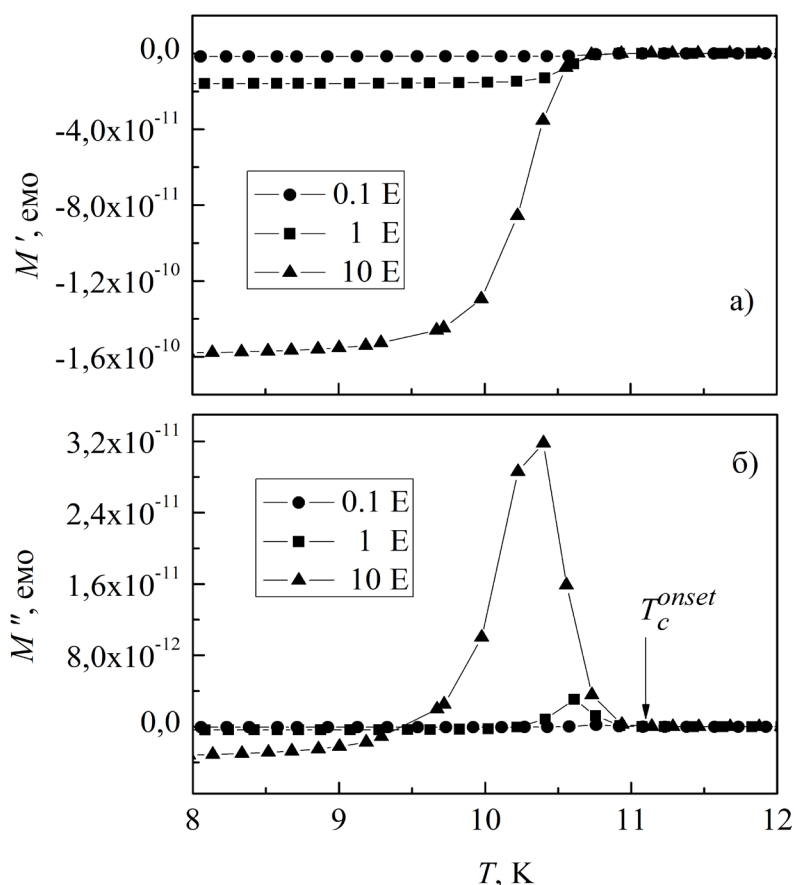


Рис. 5.3. Температурні залежності намагніченості на змінному струмі M' (а) та M'' (б) для $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ в слабких магнітних полях до 10 Е.

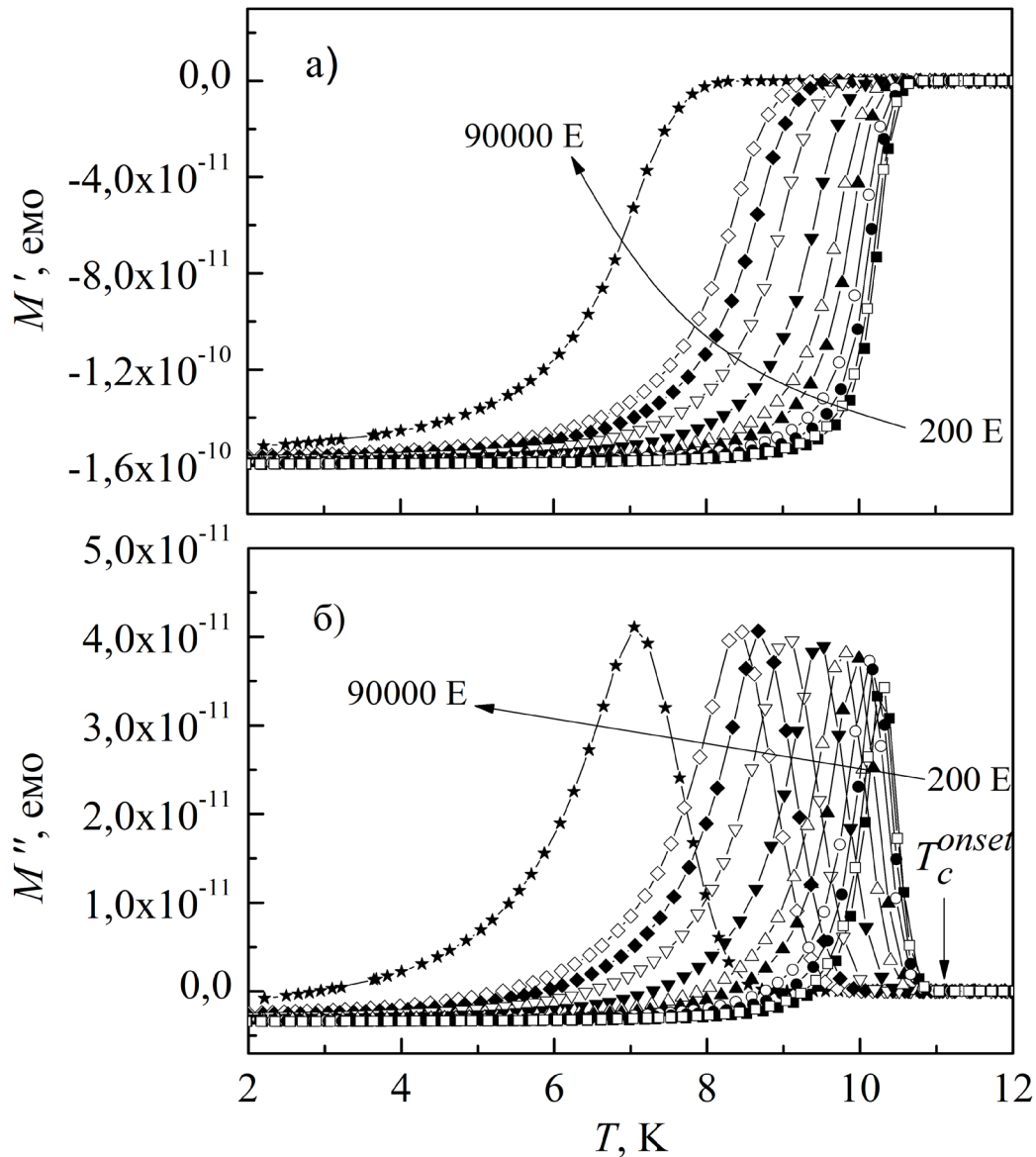


Рис. 5.4. Температурні залежності намагніченості на змінному струмі M' (а) та M'' (б) для $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ в магнітних полях до 9 Тл.

5.3. Особливості поведінки температурної залежності верхнього критичного поля H_{c2} поблизу T_c . Оцінка нижнього критичного поля H_{c1} , лондоновської глибини проникнення магнітного поля λ , довжини когерентності ξ та параметра Гінзбурга–Ландау [5]

Магнітопольові залежності питомого опору при температурах вказаних на кожній кривій, представлено на рис. 5.5. Штриховими горизонтальними лініями позначено рівні питомого опору, що становлять 10%, 50% і 90% від

нормального значення питомого опору ρ_N . Рис. 5.6 ілюструє три залежності $H_{c2}(T)$, які відповідають трьом рівням питомого опору на рис. 5.5. Відкриті кружечки — це дані отримані з магнітних вимірювань (рис. 5.3 та 5.4). На вставці показано початкову низькопольову частину цієї кривої. Всі три криві демонструють у слабких полях температурні залежності, які мають додатну кривизну, замість лінійної поведінки, характерної для класичних надпровідників. Тому ми вважаємо, що порівняння цих залежностей за базовим критерієм:

$$H_{c2}(T) = -0,693T_c \left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \right)_{T=T_c}, \quad (5.1)$$

який є загальноприйнятою процедурою [193], розробленою для звичайних надпровідників з параболічною залежністю $H_{c2}(T)$ та лінійною ділянкою поблизу T_c є недоречним у нашому випадку. Така залежність $H_{c2}(T)$ може бути наслідком багатошліпінної поверхні Фермі [221, 222],

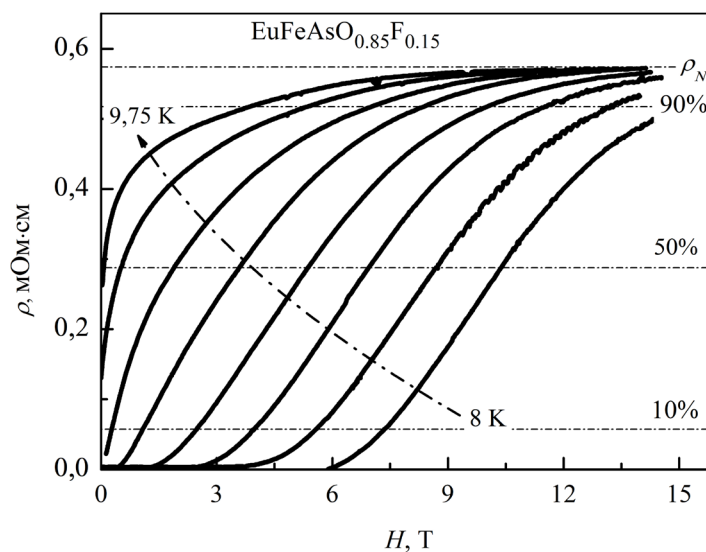


Рис. 5.5. Магнітопольові залежності питомого електроопору $\rho(H)$ $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ побудовані при температурах нижче надпровідного переходу. Штрихові горизонтальні лінії відмічають значення $\rho(H)$ на рівнях 10, 50 і 90 відсотків його нормального значення ρ_N .

існування нетрадиційного механізму надпровідного спарювання чи впливу інших факторів, викликаних складними зарядовими та спіновими взаємодіями.

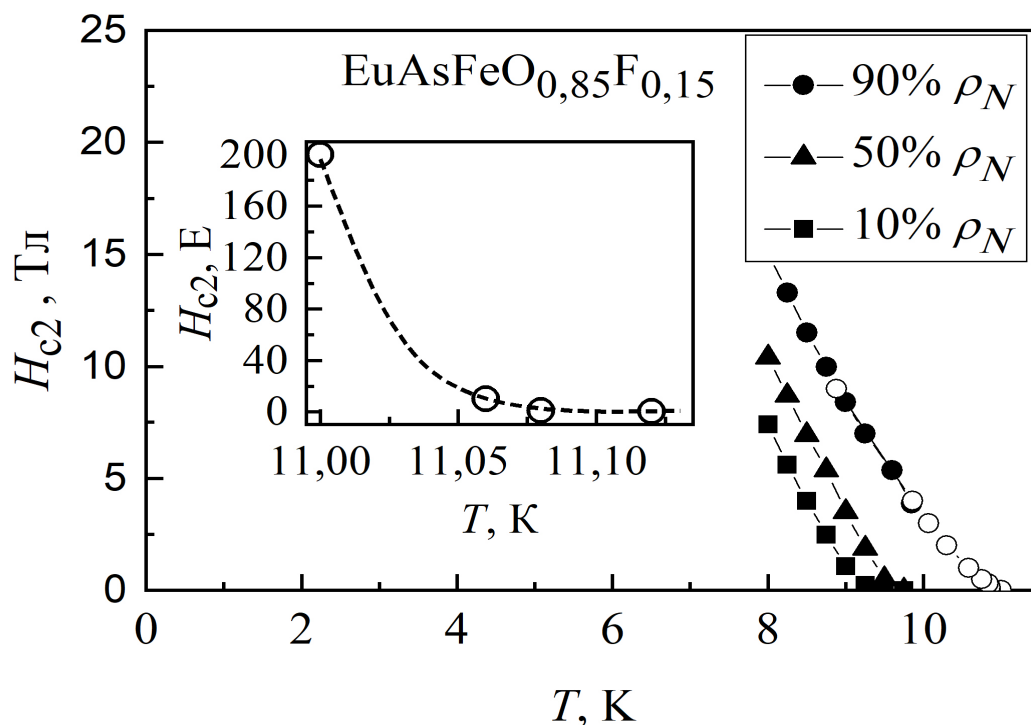


Рис. 5.6. Температурні залежності другого критичного поля H_{c2} $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$, побудовані по $\rho(H)$ з рис. 5.5 та по даних магнітних вимірювань, представлених на рис. 5.3 та 5.4 (відкриті кружечки). На вставці показана залежність $H_{c2}(T)$ у слабких магнітних полях за результатами магнітних вимірювань.

У діапазоні низьких температурах $T/T_c < 0,8$ значення $H_{c2}(T)$ виявилися надто великими, що унеможливило проведення вимірювань із застосуванням надпровідного магніту на 15 Тл, використаного у даній роботі.

За експериментальними даними, які були взяті з рис. 5.3 та 5.4 було також побудовано польову залежність намагнічування $M(H)$ в полях до 9 Тл при температурі $T = 9$ К (рис. 5.7). Залежність $M(H)$ має схожість з кривою намагнічування надпровідника другого роду з малими значеннями першого критичного магнітного поля H_{c1} . Оцінка першого критичного поля з

рис. 5.7 дає значення $H_{c1} \approx 10$ Е. Оцінімо лондонівську глибину проникнення магнітного поля λ за відомим виразом:

$$H_{c1} = (\Phi_0/4\pi\lambda^2) \cdot \ln(\lambda/\xi), \quad (5.2)$$

де Φ_0 — квант магнітного потоку, а ξ — довжина когерентності, яка знаходиться з виразу:

$$H_{c1} = (\Phi_0/2\pi\xi^2) \quad (5.3)$$

Розрахунок дає значення $\xi(T = 9 \text{ К}) \approx 60 \text{ \AA}$. Враховуючи це, отримано $\lambda(T = 9 \text{ К}) \approx 9000 \text{ \AA}$, а параметр Гінзбурга–Ландау: $\kappa = \lambda/\xi \approx 150$. Звідси можна зробити висновок, що $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ є жорстким надпровідником другого роду подібним до Nb_3Sn з високими значеннями критичного струму та може використовуватись в соленоїдах для створення сильних магнітних полів.

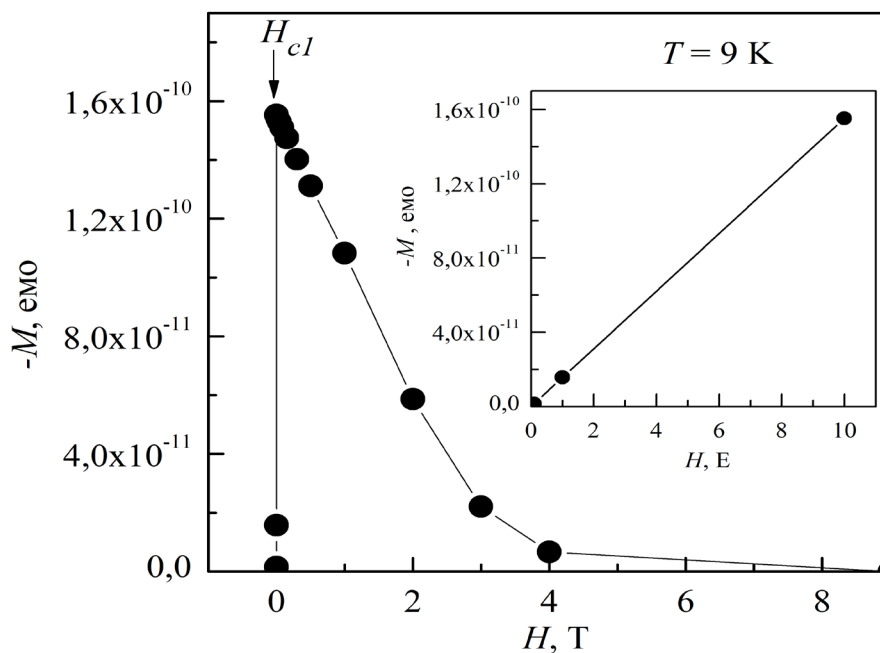


Рис. 5.7. Крива намагнічування $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ у магнітних полях до 9 Тл за температури $T = 9 \text{ К}$, побудована за даними з рис. 5.3 та 5.4. На вставці представлена початкова ділянка залежності $M(H)$ у слабких магнітних полях.

5.4. Спектроскопія андреєвського відбиття. Особливості надпровідних спектрів. Параметр порядку та симетрія надпровідного спарювання [6]

Мікроконтактні спектри у вигляді характеристик $dI/d(V)$ вимірювалися на точкових контактах (ТК) з металевою провідністю між механічно заточеною хімічно відполірованою золотою Au-голкою (N-електрод) та поверхнею $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ (S-електрод). S-електрод складався з маленьких (поперечні розміри 2–3 мм) шматочків, відламаних від масиву. Електроди були зведені разом у рідкому гелію. Для переміщення електродів використовувався спеціальний механічний пристрій для зміщення електродів відносно один одного у двох перпендикулярних напрямках. Таким чином, з'являлась можливість неоднократної зміни місця контакту на S-електроді без нагріву зразка. Мікроконтактні спектри реєстрували за допомогою синхронного детектування на частоті 437 Гц. Конструкція вставки також давала змогу механічно створювати точкові контакти з різним опором. Для виключення термічних впливів і забезпечення хорошої механічної стабільності, перевагу було надано точковим контактам з помірним розкидом опору (2–10 Ом). Більшість таких контактів демонстрували спектри з високим рівнем надлишкового (андреєвського) струму близьким у деяких випадках до теоретичного значення. Контакти не змінювались (залишались стабільними) до напруги принаймні в кілька разів більшої за Δ/e . Розмір контакту можна було знайти за допомогою формули Шарвіна [226], яка відповідає балістичному режиму. Параметри Фермі для цієї сполуки були невідомі, тому це ускладнило визначення режиму протікання струму через контакт. Незважаючи на це було оцінено верхню межу розмірів контакту за формулою Максвелла $d = \rho_0/\rho_N$, яка найбільше підходить для дифузійного режиму. Швидше за все, це пов'язано з впливом міжкристалічних прошарків, які мають погану електропровідність і таким

чином, величина ρ_0 складається не тільки з електричних властивостей самих кристалітів (розмір яких був в межах 25–100 мкм), а й ділянок з прошарками між ними.

Параметр порядку Δ було оцінено у межах теорії Блондера–Тінкхама–Клапвіка (БТК) [51], яка забезпечує адекватний опис електричних характеристик N–S точкових контактів, виготовлених на основі звичайних надпровідників. Експериментальні мікроконтактні спектри були припасовані в рамках модифікованої теорії БТК [227], що включає додатковий параметр Γ , який характеризує час життя куперівської пари [56] і визначає розмиття спектрів поблизу щільних енергій. Разом з цим цей параметр також враховує вплив недосконалості кристалічної структури в зоні контакту, що може спричинити неоднорідний розподіл параметра порядку при субмікронних розмірах. При припасуванні експериментальних даних було враховано параметр Z , що характеризує можливий потенційний бар'єр на межі N–S, який може бути створений діелектричним прошарком або розбіжністю між параметрами Фермі по обидва боки контакту. Слід зазначити, що модифікований підхід широко використовується для аналізу мікроконтактних спектрів двозонних залізо-пніктидних надпровідників з прийнятною точністю.

Всі виміряні спектри $dI/dV(V)$ точкових контактів Au–EuFeAsO_{0,85}F_{0,15} мали спектральні особливості, які вказували на високу інтенсивність андреєвського відбиття, близьку в багатьох випадках до теоретично передбаченого значення. Деякі спектри мали форму, характерну для традиційних однозонних надпровідників з однією щільною. Однак у більшості випадків записані спектри можна було описати лише у двощільному наближенні. На рис. 5.8 наведено два спектри першого типу, для яких параметри надпровідної щільності припасовано за модифікованою теорією БТК [227]: $\Delta_{\min} \approx 1,3$ меВ (рис. 5.8a) та $\Delta_{\max} \approx 3,1$ меВ (рис. 5.8б).

Характеристичні відношення $2\Delta/k_B T_c$ становлять 2,6 та 6,4, відповідно для $\Delta_{\min}$ та $\Delta_{\max}$ (оцінки отримано для $T_c^{\text{onset}} \approx 11,3$ К, що відповідає початку надпровідного переходу). Наведені дані вказують на високу анізотропію параметра порядку в $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$.

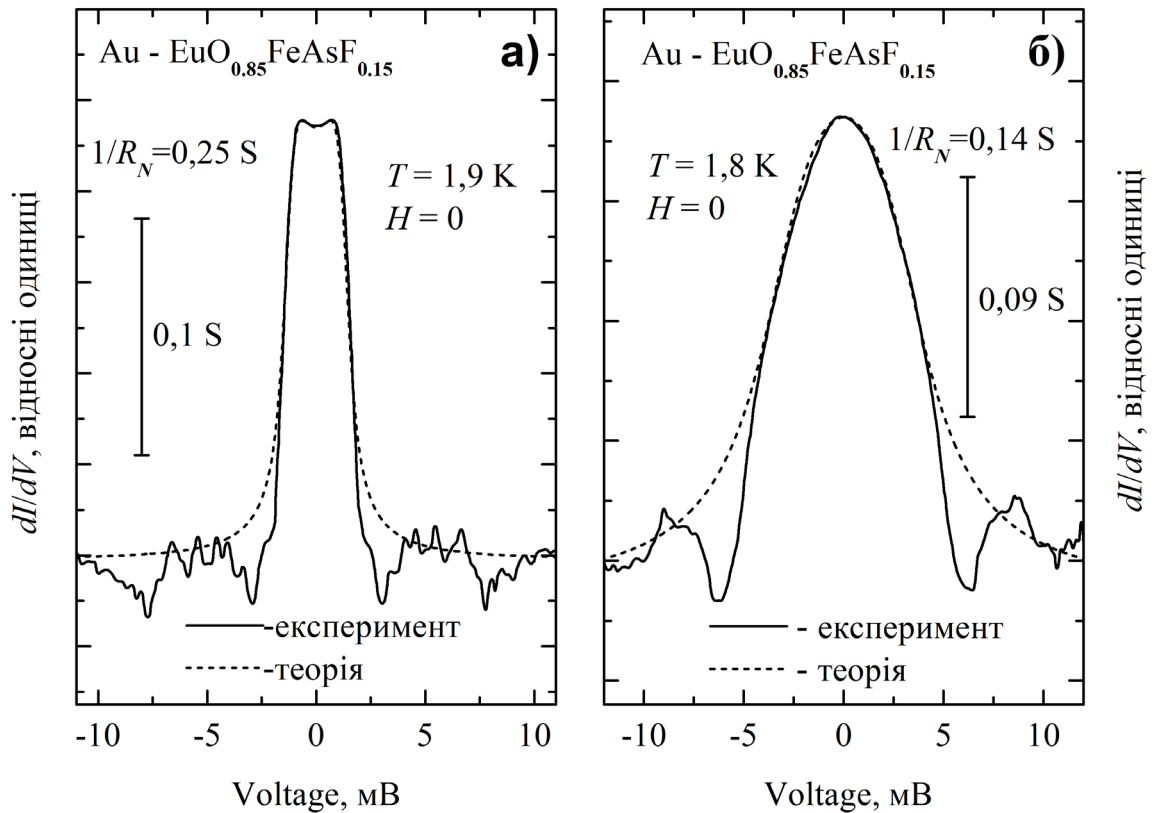


Рис. 5.8. Два типові однощільніні $dI/dV(V)$ спектри точкових контактів $\text{Au-EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ (суцільні лінії — експеримент, штрихові лінії — припасування експериментальних даних у рамках теорії БТК), що відрізняються розміром щілини та ступенем розмиття спектральних ліній (припасувальний параметр Γ): $1/R_N \approx 0,25$ См, $\Delta \approx 1,3$ меВ, $\Gamma \approx 0,01$ меВ, $Z \approx 0,1$ (а); $1/R_N \approx 0,14$ См, $\Delta \approx 3,1$ меВ, $\Gamma \approx 1,8$ меВ, $Z \approx 0,15$ (б).

Привертає увагу низька інтенсивність подвійних максимумів в області щільних енергій (рис. 5.8а) або навіть їхня відсутність (рис. 5.8б). Відомо, що такі максимуми можуть спостерігатись в спектрах N–S контактів на основі традиційних s-хвильових надпровідників, коли швидкості Фермі для

двох електродів різні чи/або в області контакту є тонкий діелектричний прошарок ($Z > 0$), як це впливає з теорії БТК. Приймаючи до уваги той факт, що швидкість Фермі електронів в оксипніктидах заліза достатньо низька [222, 228], можна було б очікувати інтенсивних подвійних максимумів або навіть тунельного режиму ($Z \gg 0$) в точкових контактах Au–EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}, але було отримано зворотній результат. Разом з тим, у літературі наведено приклади низькоінтенсивної структури подвійних максимумів і в інших арсенідах заліза [229–231].

Така розбіжність між теорією та експериментом раніше також спостерігалася у контактах на основі купратних ВТНП сполук та надпровідників з важкими ферміонами. В роботі [232] було висловлено припущення, що перенормування маси електронів, відповідальне за ефективну швидкість Фермі, є набагато слабшим в області точкового контакту, ніж в об'ємному матеріалі. Детальний аналіз процесів переходу квазічастинок і релаксації в зоні контакту з використанням методу функцій Гріна підтвердив це припущення на мікроскопічному рівні. Оригінальна теорія БТК містить деякі спрощення, які нехтують реальним розподілом потенціалу спарювання на межі N–S поділу та електронною структурою надпровідника. У цьому контексті навряд чи можна правильно обчислити ефективну швидкість Фермі в багатозонних надпровідниках, використовуючи параметр Z з БТК-аналізу спектрів андреєвського відбиття.

Оцінимо швидкість Фермі v_{FS} для EuFeAsO_{0,85}F_{0,15} з теорії БТК [53] за формулою:

$$Z^2 = [Z_0^2 + (1-r)^2/4r], \quad (5.4)$$

де $r = (v_{FS}/v_{FN})$. Для цієї оцінки було припущено, що параметр $Z = 0,1-0,15$ для контактів, спектри яких представлені на рис. 5.8. Оскільки андреєвський струм є достатньо високим, можливим діелектричним прошарком на межі N–S можна знехтувати й, отже, Z_0 можна встановити рівним нулю.

Приймаючи $v_{FN} = 1,4 \cdot 10^8$ см/с для Au, отримуємо лише $\sim 20\text{--}30\%$ зменшення v_{FS} , що є дуже низьким для пніктидів заліза. Згідно з опублікованими даними для деяких сполук цього сімейства, v_{FS} коливається в межах $\sim (0,3\text{--}2,4) \cdot 10^7$ см/с на різних листах поверхні Фермі [222, 228]. Низька v_{FS} в $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ може бути пов'язана зі створенням контактів вздовж певного кристалографічного напрямку зі збільшеною масою вільних електронів відносно інших напрямків. Так значне (від 2 до 9 разів, за різними джерелами) збільшення маси вільних електронів було розраховане згідно з експериментальними даними фотоемісійної спектроскопії, ефекту де Хааса–ван Альфена та теплоємності [233, 234] для різних кристалографічних напрямків в деяких пніктидах заліза.

Перенормування електронної маси в контактній області (як впливає з БТК-аналізу андреєвських спектрів точкових контактів для таких класів нетрадиційних надпровідників, як оксиди міді, пніктиди заліза та важкі ферміонні системи) може також залежати від типу куперівського спарювання. Припустимо, що куперівські пари утворюються за якимось іншим (наприклад, магнітним) механізмом, відмінним від фононного. У цьому випадку магнони разом з фононами брали б участь у процесах розсіяння за участю надпровідних збуджень. Як наслідок, відносна частка подій електрон-фононного розсіяння може бути зменшена. Таким чином, малий потенціальний бар'єр в контактах на основі багатозонних надпровідників може бути пов'язаний як зі специфічним переходом різних типів носіїв заряду через N–S межу [232], так і з нефононним механізмом куперівського спарювання.

Структура більшості вимірних спектрів мала додаткові (порівняно зі звичайними надпровідниками) особливості в області щільних напруг. Аналіз спектрів виконаний у рамках модифікованої теорії БТК в однощільному наближенні дає велику похибку. Доцільно пов'язати

додаткові особливості з другою енергетичною щілиною. Два типові спектри з майже рівними внесками кожної щілини в надлишковий струм показано на рис. 5.9 (стрілочками позначено особливості, пов'язані з другою щілиною, рис. 5.9б).

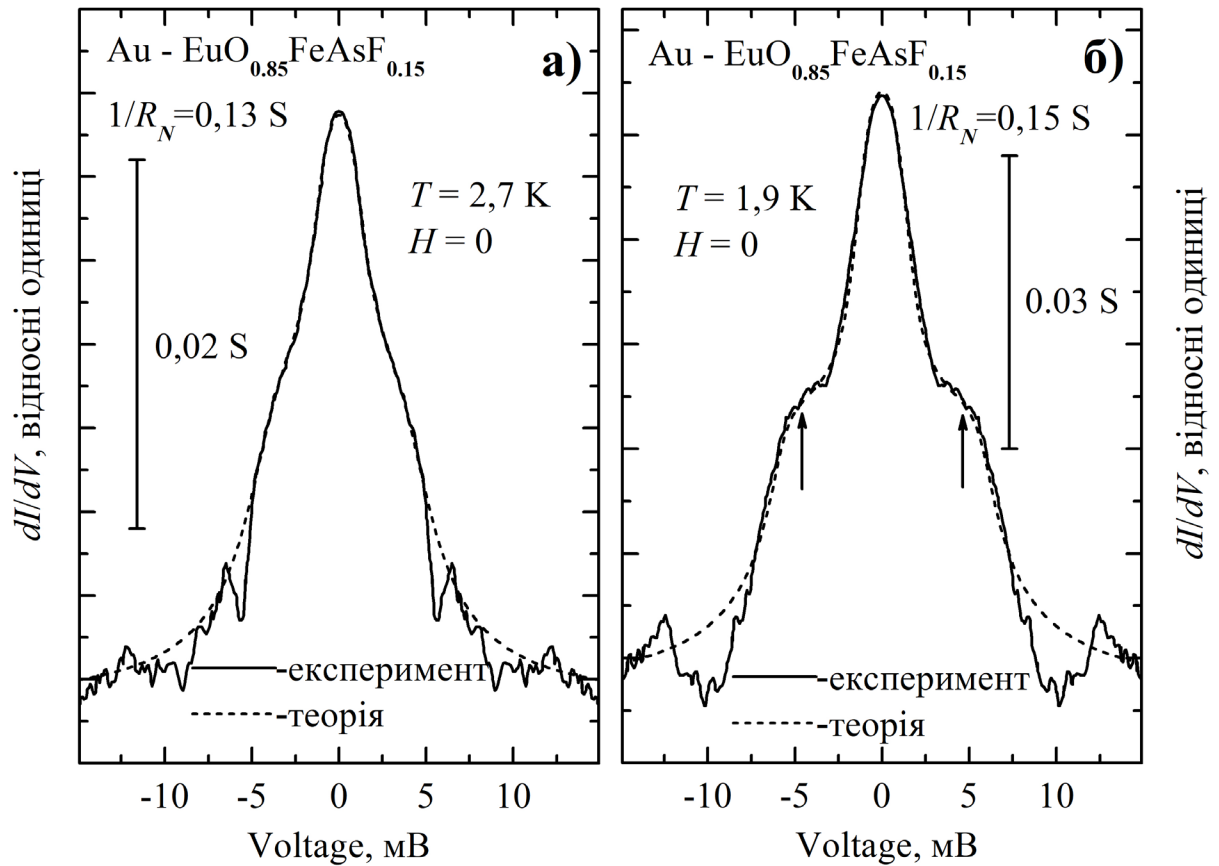


Рис. 5.9. Два спектри $dI/dV(V)$ точкових контактів $\text{Au-EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$, з особливостями, які пов'язані з наявністю двох щілин (на рис. 5.9б особливості, які відповідають другій щілині показані стрілочками). Пунктиром показано теоретичне припасування спектрів за моделлю БТК: $1/R_N \approx 0.13 \text{ См}$, $\Delta_s \approx 1.1 \text{ меВ}$, $\Gamma_s \approx 0.4 \text{ меВ}$, $\Delta_l \approx 4.3 \text{ меВ}$, $\Gamma_l \approx 1.1 \text{ меВ}$, $Z \approx 0.1$ (а); $1/R_N \approx 0.15 \text{ См}$, $\Delta_s \approx 1.3 \text{ меВ}$, $\Delta_l \approx 5.9 \text{ меВ}$, $\Gamma \approx 0.5 \text{ меВ}$, $Z \approx 0.1$ (б).

Можливість виявлення двох щілин у двозонному надпровіднику вперше була переконливо продемонстрована в роботі [235] шляхом вимірювання спектрів андреєвського відбиття в N-S контактах на основі

MgB₂. У даній роботі експериментально спостережувану амплітуду андреевського відбиття було розділено на дві компоненти, припускаючи, що ці частини беруть участь у внесках від різних ділянок поверхні Фермі. Потім кожна компонента була припасована за допомогою моделі БТК. Спочатку було припасовано низькоенергетичну частину спектра, що дозволило використати отриманий бар'єрний параметр Z для припасування високоенергетичної частини спектра, оскільки незалежна оцінка Z для спостережуваних спектрів виявилася неможливою. Така процедура є цілком обґрунтованою, оскільки висота бар'єру навряд чи може змінюватися в дуже вузькому енергетичному інтервалі (порядку кількох меВ). Параметр розмиття Γ не завжди був однаковим для обох частин спектра, що є цілком нормальним, оскільки інтенсивність розсіювання квазічастинок на домішках та структурних дефектах може суттєво відрізнятися від однієї зони до іншої. Це не дивно, оскільки в нетрадиційних надпровідниках непружне розсіяння може ініціювати ефекти розриву пар, що було надійно встановлено для оксидних високотемпературних сполук, а нещодавно з'явилися цілком обґрунтовані припущення про існування подібного ефекту й в пніктидах заліза.

Формули БТК були використані для розрахунку провідностей σ_s (еВ) та σ_l (еВ), відповідно для малої та великої щілини. Була розрахована повна провідність $\sigma = \alpha \cdot \sigma_s + (1-\alpha) \cdot \sigma_l$, яка була підігнана до експериментальної, щоб знайти відносний внесок кожної щілини, тобто вагові коефіцієнти α та $(1-\alpha)$. Для більшості контактів ці внески були в межах $\alpha = 0,45-0,55$. Оцінені значення малих Δ_s та великих Δ_l щілин для різних контактів варіювалися в межах 1,1–2,3 меВ ($2\Delta_s/k_B T_c = 2,2-4,7$) та 2,5–5,9 меВ ($2\Delta_l/k_B T_c = 5,1-11,7$), відповідно (відношення Δ_l/Δ_s для будь-якого контакту було в межах 2–4). Таким чином можна стверджувати, що верхні межі інтервалів $2\Delta_l/k_B T_c$ не

узгоджуються з фононною моделлю куперівського спарювання, тому для сполуки, яка досліджується, слід розглянути альтернативний механізм.

Малоймовірно, що варіації значень надпровідного параметру порядку спричинені неоднорідним розподілом критичних параметрів за об'ємом зразка. Спектри показують, що надпровідний перехід починається при приблизно однаковій температурі в усіх контактах ($T_c \approx 11,3$ K), що означає незмінність параметра порядку по всій площі контакту. Це також вказує на те, що в зоні контакту присутній лише один, досить досконалий кристаліт. Якщо область контакту виникала на стику двох (або трьох) сусідніх кристалітів, то пов'язані з нею спектри зазвичай мали б паразитні особливості неспектроскопічного характеру через ослаблення електричного зв'язку між кристалітами. Такі спектри не розглядалися. Таким чином, існує висока ймовірність того, що інформація про дві щілини надходить з одного і того ж мікроскопічного об'єму зразка в якому існує одна й та ж фаза.

Широкий діапазон параметрів щілини, що спостерігається тут, можна пояснити анізотропією функції параметру порядку $\Delta(\mathbf{k})$ в $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Це було підтверджено в ряді експериментів з різними сполуками на основі заліза 1111 та 122 типів. Наприклад, $\Delta_s = 1,5$ меВ та $\Delta_l = 9$ меВ були отримані з μSR вимірювань на монокристалічному $(\text{BaK})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 32$ K) [236]. Вимірювання першого критичного поля в подібній сполуці дало значення $\Delta_s = 2,0$ меВ та $\Delta_l = 8,9$ меВ [237]. На анізотропію параметра порядку в пніктидах заліза вказують також дані ЯМР [238] та дані по фотоемісії з кутовою роздільною здатністю [239], а також вимірювання теплопровідності [228]. Теоретично ці експериментальні факти можна пояснити анізотропною $s_{\pm}$ -хвильовою моделлю куперівського спарювання в надпровідниках на основі заліза [240–242].

При мікроконтактних вимірюваннях відносний внесок у спектр від окремих ділянок поверхні Фермі, де реалізується надпровідність, може

залежати від орієнтації осі контакту відносно кристалографічних напрямків кристаліту, який досліджувався. Незважаючи на полікристалічну структуру зразків, кожен кристаліт, розміром не менше ~ 25 мкм, насправді є маленьким монокристалом. Розмір кристалітів, що перевищує очікуваний діаметр контакту, дозволяє проводити спрямовану спектроскопію параметра порядку вздовж деякої кристалографічної осі. Така спектроскопія можлива, принаймні в грубому наближенні, через обмежену ширину пучка квазічастинок, що наближаються до межі N–S. Обмеження накладаються за рахунок великої різниці між значеннями k_F в двох електродах, а також геометрії контакту, який фактично є вузьким подовженим каналом. На жаль, неможливо оцінити кутову селективність мікроконтактного методу, який використовувався в цьому дослідженні, оскільки невідомі k_F для цієї сполуки і точна геометрія звуження, що утворюється при контакті електродів.

Фотоемісійна спектроскопія з кутовою роздільною здатністю (ARPES) [239, 243] та теоретичні розрахунки зонної структури [240, 243] ряду пніктидів заліза показують, що дуже часто в центрі зони Брілюена (Г-точка) знаходяться діркові циліндри поверхні Фермі, а по кутах зони (М-точки) — циліндричні електронні листи ПФ (на рис. 5.10 наведено вигляд поверхні Фермі в $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$). Кутовий розподіл параметра порядку виявляється анізотропним, принаймні на електронних листах ПФ.

Спостереження одно- чи двоцілінних спектрів залежить від орієнтації осі контакту відносно головних кристалографічних осей. Коли вісь контакту близька до ГХ-напрямку, мікроконтактний спектр може демонструвати одноцілінний характер (рис. 5.8а). Причина полягає в тому, що в цьому випадку тільки діркові листи ПФ поблизу Г-точки можуть формувати структуру яку видно на спектрі (поблизу Х-точок, розташованих між М-точками в зоні Брілюена, немає інших листів ПФ). Відповідно, вздовж ГМ-напрямку очікується двоцілінний спектр (рис. 5.9б). Спектр такого роду

може надати інформацію про усереднені значення щілин як на діркових листах ПФ навколо Γ -точки, так і на електронних листах ПФ біля M -точки. У спектрах на рис. 5.8а та 5.9б параметр Z характеризує не тільки просторовий розподіл параметра порядку, характерний для анізотропних надпровідників, але й процес розриву куперівської пари, який визначає деяке розмиття самої щілини (див. рис. 5.8а, $\Gamma \approx 0,01$ меВ та рис. 5.9б, $\Gamma \approx 0,5$ меВ).

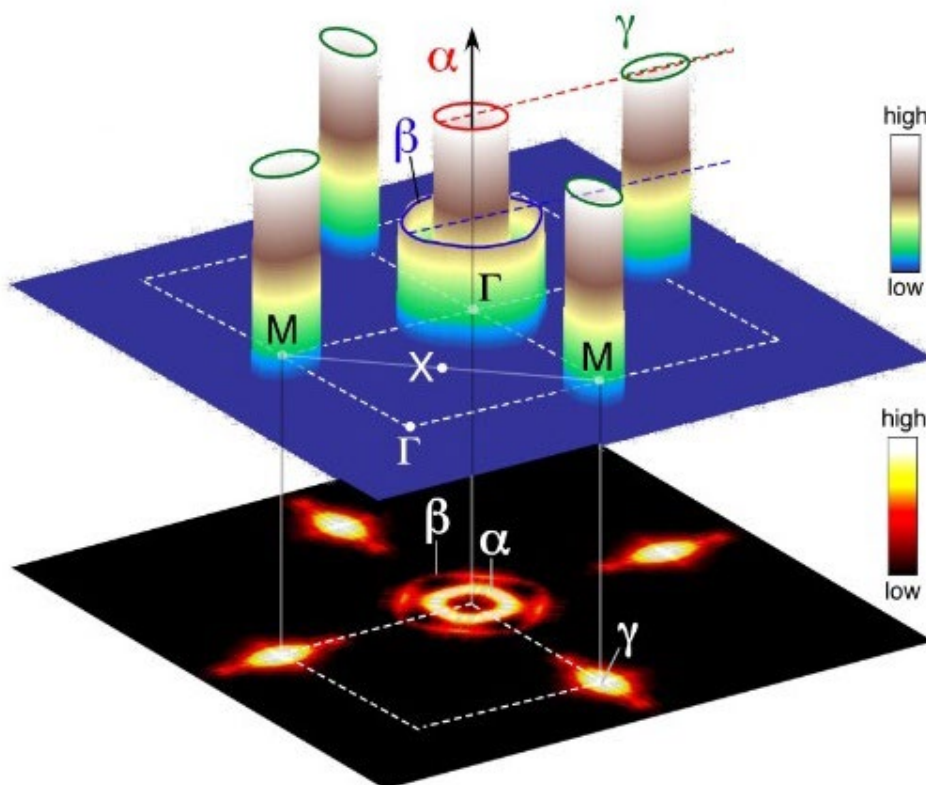


Рис. 5.10. 3D зображення поверхні Фермі в $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ отримане за допомогою ARPES [243]. У центрі Γ -зони розташовані — внутрішня діркова кишеня (α) та зовнішній дірковий лист (β). Електронно-подібні ділянки поверхні Фермі (γ) розташовані в M -точці.

Для контактів, виміряних у проміжних напрямках (між ΓX та ΓM), периферійні області електронних листів ПФ, розташовані поблизу M -точки, можуть суттєво модифікувати однощілинні спектральні лінії, присутні в усіх спектрах (останні визначаються лише дірковими листами ПФ,

розташованими поблизу Γ -точки). Спектри виявилися помітно розмитими і характеризувалися достатньо високим параметром підгонки Γ . У цьому випадку параметр Γ пояснює переважно нерівномірність кутового розподілу параметра порядку і значно меншою мірою — його розмиття внаслідок розриву куперівських пар. Очевидно, спектри, показані на рис. 5.8б ($\Gamma \approx 1,8$ меВ) та рис. 5.9а ($\Gamma \approx 1,1$ меВ), належать до цього типу.

Широкий розкид параметрів щілин, виміряних у різних мікроконтактних експериментах на ідентичних сполуках FeAs (див. огляд [244]), може бути пов'язаний не тільки з якістю зразків, але й з анізотропією щілини поблизу рівня Фермі. Ефекти внутрішньозонного та міжзонного розсіяння квазічастинок на домішках також можуть впливати на значення параметра порядку, оскільки в нетрадиційних надпровідниках пружне розсіяння квазічастинок призводить до ефекту розриву пари. Жоден з виміряних спектрів для $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ не мав близьких до нуля значень щілин. Таким чином, припущення про існування нулів щілин [245, 246] у деяких низькотемпературних пніктидах у випадку $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ не справджується.

Для однощілинних спектрів величину щілини було оцінено досить точно при різних температурах нижче T_c шляхом припасування за модифікованою теорією БТК [227]. Типовий набір мікроконтактних спектрів з однією щілиною, виміряних при різних температурах та використаний для оцінки температурної залежності щілини, показано на рис. 5.11. Мінімум на $dI/dV(V)$ -залежностях поблизу $V = 4$ мВ може бути зумовлений релаксаційними процесами в зоні контакту. Уповільнене вирівнювання зарядів між обома гілками спектра квазічастинок, яке зумовлює появу цих мінімумів, характерне для порівняно низькоомних контактів із високим рівнем андреевських струмів. До цієї групи відноситься контакт, спектри якого представлені на рис. 5.11.

Криву $\Delta(T)$ на (рис. 5.12, суцільні квадрати) можна порівняти, в межах похибки експерименту, з теорією БКШ (пунктирна лінія), за винятком області, близької до T_c . Відхилення експериментальних даних від теорії в цій області є типовим для багатьох нетрадиційних надпровідників. Однією з причин такого відхилення є збільшена ширина надпровідного переходу, що спричиняє розбіжність між встановленою $T_c^{\text{БКШ}}$ поблизу середини переходу і температурою його початку. Дефекти кристалічної структури поблизу границь зерен, які є типовими для більшості багатокомпонентних матеріалів, можуть бути основною причиною цього. Наявність тонкого нормального прошарку на поверхні S-електрода може бути ще одним фактором, хоча він не має помітного впливу на критичну температуру $T_c^{\text{БКШ}}$ та андреєвський струм. Треба зазначити, що в цьому контакті, як і в багатьох інших, андреєвський струм є близьким до теоретично очікуваного значення.

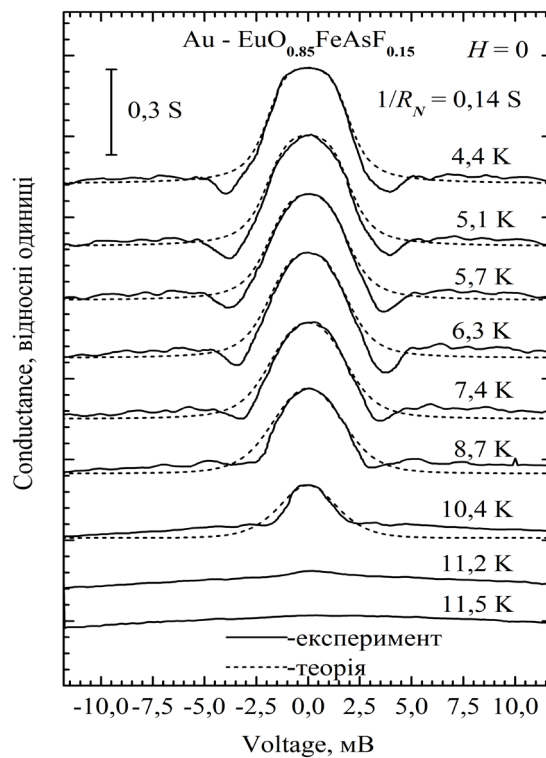


Рис. 5.11. Спектри $dI/dV(V)$, отримані на контакті Au–EuFeAsO_{0.85}F_{0.15} з однією щілиною при різних температурах: $\Delta(4,4 \text{ K}) \approx 1,5 \text{ меВ}$, $\Gamma \approx 0,01 \text{ меВ}$, $Z \approx 0,1$.

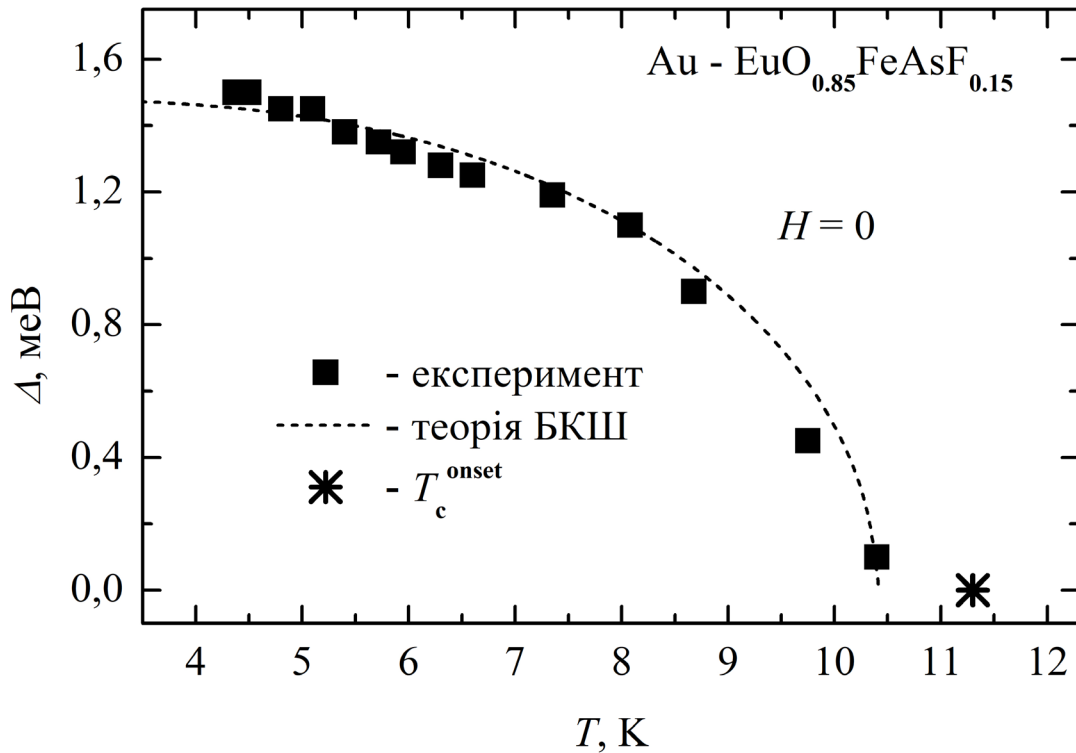


Рис. 5.12. Температурна залежність параметра щілини $\Delta(T)$, отримана шляхом припасування спектрів точкового контакту Au–EuFeAsO_{0.85}F_{0.15} з однією щілиною (рис. 5.11) у рамках теорії БТК.

Знайдені температурні залежності великої $\Delta_l(T)$ та малої $\Delta_s(T)$ щілин для одного з контактів, спектри якого задовільно описуються двощілинним наближенням (рис. 5.13). Температурна залежність великої щілини добре узгоджується з теорією БКШ, в той час як поведінка малої значно відхиляється від теорії. Відхилення (рис. 5.13, нижня крива) можна пояснити низькою стабільністю низькоенергетичної частини спектра поблизу $V=0$, що проявляється в помітних варіаціях амплітуди dI/dV в цьому діапазоні. Такі варіації характерні для контактів на основі магнітних надпровідників й можуть бути спричинені спонтанними або індукованими струмом зсувами доменної стінки в зоні контакту. З цієї причини цю малу частину спектра, пов'язану з щілиною, неможливо було припасувати в рамках теорії БТК з достатньою точністю.

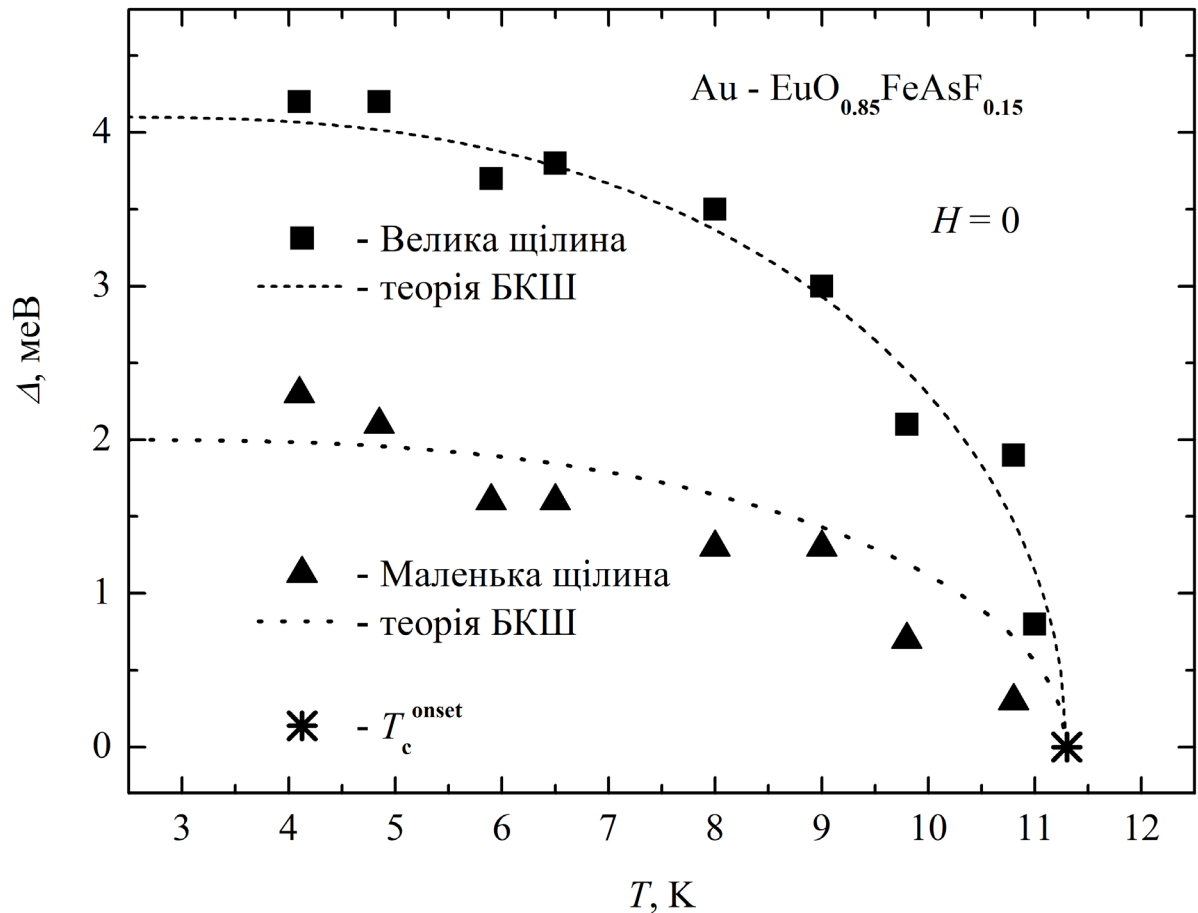


Рис. 5.13. Температурні залежності параметрів малої та великої щілин, визначені в рамках теорії БТК одного з контактів з двома щілинами: $\Delta_s(4,1 \text{ K}) \approx 2,3 \text{ meV}$, $\Delta_l(4,1 \text{ K}) \approx 4,2 \text{ meV}$.

5.5. Висновки до Розділу 5

1. Уперше для сполуки $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ із сімейства пніктидів з залізом встановлено температуру надпровідного переходу $T_c \approx 11,4 \text{ K}$ та досліджено її магнітні й резистивні властивості поблизу цієї температури.

2. Встановлено, що для сполуки $\text{EuFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ характерні нижчі значення критичної температури T_c та другого критичного поля H_{c2} у порівнянні з аналогічними сполуками, що містять інші рідкісноземельні елементи (Sm, Nd, La, Gd, Ce).

3. Виявлено, що температурна залежність $H_{c2}(T)$, починаючи з малих

полів, має яскраво виражену залежність з додатною кривизною, що відрізняє її від лінійної, яка раніше спостерігалась в класичних надпровідниках, що унеможлиблює обробку $H_{c2}(T)$ $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ в рамках найбільш часто застосовуваних теорій (ВГХ та Гінзбурга–Ландау). Висловлено припущення, що нелінійна залежність $H_{c2}(T)$ може бути наслідком багатощілинної поверхні Фермі та нетрадиційного механізму надпровідного спарювання.

4. Визначено перше критичне магнітне поле H_{c1} та проведено оцінку значення довжини когерентності $\xi \approx 60 \text{ \AA}$ та глибини проникнення магнітного поля $\lambda \approx 9000 \text{ \AA}$, за якими розраховано параметр Гінзбурга–Ландау $\kappa = \lambda/\xi \approx 150$ при температурі 9 К, що відповідає випадку жорстких надпровідників.

5. Вперше виміряно спектри андреєвського відбиття в точкових контактах $\text{Au-EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ та встановлено, що при підгонці спектрів в рамках модифікованої теорії БТК, деякі спектри можна охарактеризувати одним параметром щілини, але для більшості з них необхідне двощілинне наближення. $\Delta \approx 1,3\text{--}3,1 \text{ меВ}$ ($2\Delta/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 2,6\text{--}6,4$) для спектрів з однією щілиною або $\Delta_{\text{s}} \approx 1,1\text{--}2,3 \text{ меВ}$ ($2\Delta_{\text{s}}/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 2,2\text{--}4,7$) та $\Delta_{\text{l}} \approx 2,5\text{--}5,9 \text{ меВ}$ ($2\Delta_{\text{l}}/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 5,1\text{--}11,7$) для спектрів з двома щілинами, відповідно для малої Δ_{s} та великої Δ_{l} щілини.

6. Висловлено припущення, що існування однощілинних або двощілинних спектрів та варіації параметрів щілини в $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ пов'язані з анізотропією щілинної функції $\Delta(k)$ поблизу рівня Фермі та існуванням в цій сполуці анізотропної $\pm$ -симетрії параметра порядку.

7. Встановлено, що нулі або лінії нулів $\Delta(k)$ в $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ відсутні, що виключає існування в даному матеріалі d -хвильової або p -хвильової симетрії параметра порядку, яка згідно з літературними даними може існувати в деяких пніктидах.

РОЗДІЛ 6. ОСОБЛИВОСТІ НАДПРОВІДНОГО СТАНУ В РІДКІСНО-ЗЕМЕЛЬНИХ БОРИДАХ $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$. СПІВІСНУВАННЯ НАДПРОВІДНОСТІ ТА МАГНЕТИЗМУ [2-4, 7, 9]

Розділ присвячено детальному вивченню особливостей співіснування надпровідності та магнетизму з некомпенсованим магнітним моментом (феримагнетизм) в рідкісноземельних боридах родію з диспрозієм $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$.

В підрозділі 6.2 представлені результати з дослідження магнітних властивостей рідкісноземельних боридів родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$). Наведено докази, що ці матеріали належить до сімейства металевих феримагнетиків, а перехід в надпровідний стан відбувається з феримагнітного стану з магнітним моментом відмінним від нуля. Ці два стани співіснують в широкому інтервалі температур.

В підрозділі 6.3 наведено результати по дослідженню низькотемпературної теплоємності магнітного надпровідника $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ та, нижче за температуру переходу в надпровідний стан, знайдено ознаки присутності низькотемпературного магнітного перетворення, цілком ймовірно, переходу феримагнетик–антиферомагнетик.

В підрозділі 6.4 викладено результати по дослідженню поведінки надпровідного параметра порядку Δ від температури та магнітного поля, які були отримані за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреєвського відбиття. Особливу увагу зосереджено на немонотонних залежностях $\Delta(T)$ та $\Delta(H)$, а також обговорено немонотонні температурні залежності верхнього критичного поля $H_{c2}(T)$.

В підрозділі 6.5 представлені результати по виявленню та дослідженню ефекту Воллебена (парамагнітного ефекту Мейснера), що полягає в виникненні додатного сигналу нижче T_c на температурній залежності

намагнічування при вимірюванні в малих магнітних полях при охолодженні (режим FC).

В розділі детально обговорено ознаки існування в сполуках $Du_{1-x}Y_xRh_4B_4$ нетрадиційної надпровідності, вірогідно, триплетної (спіни електронів в куперівській парі орієнтовані однаково, а зв'язок електронів відбувається через спінові флуктуації, а не фоони, як в традиційних надпровідниках).

Отримана інформація є важливою для подальшого пошуку надпровідників з триплетним типом спарювання, які можна буде використовувати в сучасній наноелектроніці, спінтроніці та в якості компонентів для штучного створення майоранівських станів. Останні є стабільними протягом тривалого часу, стійкими до зовнішніх впливів, і вважаються перспективними для створення топологічних кубітів для квантових комп'ютерів [166, 167].

6.1. Вступ

Одним з ключових напрямків сучасної фізики твердого тіла є пошук та дослідження триплетних надпровідників (електрони в куперівській парі орієнтовані паралельно). Раніше було встановлено, що така надпровідність з великою ймовірністю спостерігається в деяких магнітних надпровідниках, де співіснують дальній магнітний порядок та надпровідність. Слід зазначити, що в майбутньому очікується широке використання триплетних надпровідників у спінтроніці, оскільки електричний струм у таких матеріалах, при температурах нижче переходу в надпровідний стан, не тільки протікає без розсіювання, але й повністю поляризований за спіном. Крім того, триплетна надпровідність є необхідною складовою для штучного створення майоранівських станів, які були б стабільними і стійкими до

зовнішніх впливів, і на основі яких можна проводити квантові обчислення [166, 167].

Співіснування антиферомагнетизму і надпровідності є найбільш поширеним в магнітних надпровідниках. У цьому випадку моменти двох магнітних підґраток компенсуються так, що сумарна намагніченість дорівнює нулю або близька до нього, а вплив магнетизму на надпровідність слабкий. У цьому випадку надпровідність може бути частково пригнічена і два типи впорядкування можуть співіснувати [165].

Що ж відбувається у випадку феромагнітного впорядкування? Частіше за все в цьому випадку надпровідність руйнується або сильно пригнічується нижче температури переходу до феромагнітного стану. Наприклад, у сполуці ErRh_4V_4 перехід у надпровідний стан відбувається при 8,7 К, а потім при 0,9 К з'являється феромагнетизм, який пригнічує надпровідність [165]. Однак у дуже вузькому інтервалі температур (до переходу в феромагнітний стан) надпровідність і магнетизм можуть співіснувати в цій сполуці у вигляді неоднорідної магнітної структури з синусоїдальною модуляцією намагніченості [247].

Все вищесказане стосується синглетних надпровідників, де електрони в куперівських парах мають протилежні орієнтації спінів. У триплетних надпровідниках електрони в куперівських парах мають однакову орієнтацію спінів. Крім того, в триплетних надпровідниках електрони в куперівській парі поєднуються за допомогою спінових флуктуацій, а не фононів, як у звичайних надпровідниках. При зниженні температури в таких надпровідниках часто спостерігається встановлення феромагнітного порядку, а потім поява надпровідності, що співіснує з феромагнітним станом у широкому діапазоні температур. Прикладами таких матеріалів є важкі ферміонні сполуки URhGe ($T_{\text{FM}} \approx 10$ К, $T_c \approx 0,3$ К) при атмосферному тиску [248] та UGe_2 ($T_{\text{FM}} \approx 10$ К, $T_c \approx 0,7$ К) при тиску 1 ГПа [249]. Зазначимо, що

таких матеріалів існує дуже мало, а температури переходу в них дуже низькі (часто $T_c < 1$ K), тому досліджувати їх достатньо складно, так само як і практично використовувати.

Перспективними матеріалами для дослідження співіснування надпровідності та магнетизму є бориди родію $RERh_4B_4$ з магнітними рідкоземельними елементами $RE = Gd, Dy, Er, Nd, Sm, Tm$ [163]. Існують дві основні структурні модифікації таких матеріалів: тетрагональна структура типу $CeCo_4B_4$ та об'ємно-центрована тетрагональна (о.ц.т.) типу $LuRu_4B_4$. Більше сполук в яких знайдено співіснування надпровідності та магнетизму мають о.ц.т. кристалічну структуру типу $LuRu_4B_4$, $a \approx 7,4$ Å, $c \approx 14,9$ Å (рис. 6.1). В даній роботі розглянуто саме такі матеріали.

Основні структурні блоки о.ц.т. структури типу $LuRu_4B_4$ утворюють дещо деформоване г.ц.к. розташування атомів RE, які розділені тетраедрами Ru_4 (Rh_4 у нашому випадку, T_4 — умовне позначення для обох елементів) з різними орієнтаціями димерів B_2 (рис. 6.1). Можна сказати, що тетраедри T_4 та атоми RE розташовуються в ґратці типу NaCl [250]. У кожній площині, як можна бачити з рис. 6.1, є тетраедри T_4 з різною орієнтацією. Найменша відстань між атомами Ru, що належать різним тетраедрам (2,77 Å) — це відстань між тетраедрами тієї самої орієнтації в сусідніх площинах, і її можна порівняти з відстанями між атомами Ru в одному й тому самому тетраедрі (2,71 Å, 2,78 Å), а також із міжатомною відстанню Ru–Ru в металічному рутенію (2,71 Å). Відстань між атомами Ru в тетраедрах із різною орієнтацією є значно більшою (2,98 Å, 3,10 Å), і близькі орієнтовані тетраедри утворюють тривимірну мережу. Тому структуру можна розглядати як таку, що складається з двох взаємопроникних протяжних кластерів, кожен із яких утворений тетраедрами Ru_4 однакової орієнтації. У цьому є певна схожість із раніше розглянутими халькогенідами молібдену. У деякому наближенні обидва типи магнітних надпровідників можна розглядати, як

молекулярні кристали, в яких рідкісноземельні атоми пов'язані квазіжорсткими кластерами Rh_4B_4 або Mo_6X_8 .

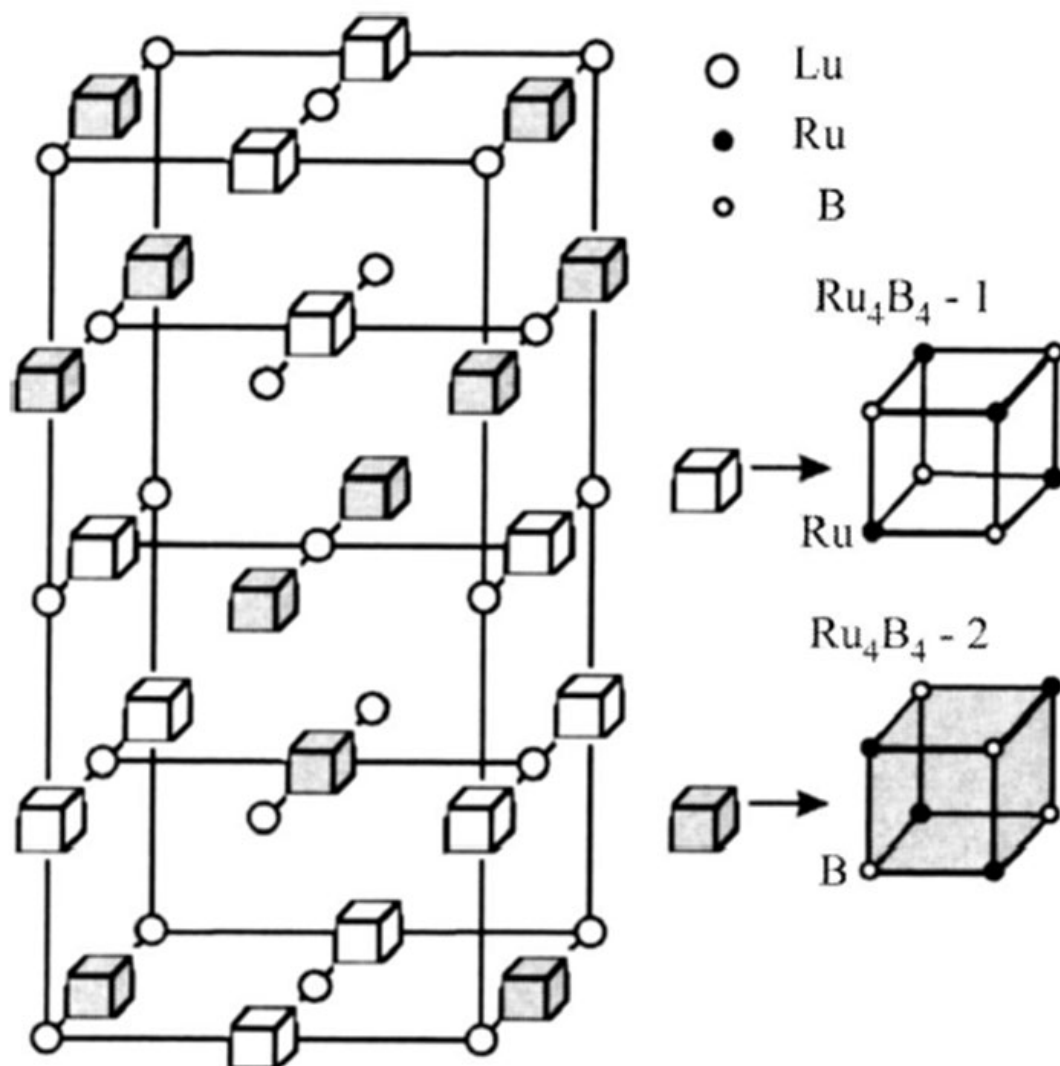


Рис. 6.1. Ідеалізована тетрагональна об'ємно-центрована кристалічна структура типу перовскіту $LuRu_4B_4$ [163].

Варто відзначити, що $4d$ -електрони Mo та Rh у сполуках $RE_xMo_6X_8$ і $RERh_4B_4$ є помітно локалізованими в межах кластерів Mo_6X_8 та Rh_4B_4 . Така локалізація зумовлює появу гострих піків у густині станів поблизу рівня Фермі, що може пояснити відносно високі T_c цих сполук. Разом з цим локалізація електронів провідності в межах кластерів ізолює їх від магнітних іонів рідкісноземельних елементів, що призводить до зменшення обмінної взаємодії між спінами електронів провідності та магнітними моментами

P3-іонів. Таким чином, ці сполуки здатні одночасно зберігати надпровідність і демонструвати магнітне упорядкування при температурах, близьких до T_c . Іншою характерною рисою цих магнітних надпровідників є впорядкована P3-підгратка, що сприяє виникненню далекого магнітного порядку.

В даному розділі буде детально розглянуто фізичні властивості рідкісноземельних боридів родію з диспрозієм ($Dy_{1-x}Y_xRh_4B_4$) які мають об'ємно-центровану тетрагональну (о.ц.т.) кристалічну структуру типу $LuRu_4B_4$ (рис. 6.1) й завдяки співіснуванню надпровідності та магнетизму в широкому інтервалі температур та достатньо високим значенням температур переходу в надпровідний стан, які вищі за гелієву, можуть розглядатись як перспективні матеріали для практичного використання в надпровідній електроніці, зокрема з метою створення кубітів для квантових комп'ютерів.

6.2. Магнітні дослідження $Dy_{1-x}Y_xRh_4B_4$. Особливості магнітовпорядкованого стану та співіснування з надпровідністю [2, 3]

Магнітний момент зразків вимірювався в двох режимах: FC (вимірювання при охолодженні в магнітному полі) та ZFC (охолодження в нульовому полі та вимірювання в магнітному полі при підігріві) на VSM SQUID-магнітометрі (вібраційний магнітометр на основі надпровідного квантового інтерферометру), а також на вібраційному магнітометрі в слабких магнітних полях до 1 Е.

Перш ніж детально розглядати результати магнітних досліджень ще раз звернемо увагу на рис. 6.1, на якому зображено кристалічну структуру $Dy_{1-x}Y_xRh_4B_4$ сполук. Насамперед, з рисунка видно, що атоми Lu у площинах оточені нееквівалентними тетраедрами Ru_4B_4 , оскільки відстані між атомами Ru в тетраедрах різної орієнтації помітно відрізняються: 2,98 Å та 3,10 Å. Як відомо [251], це вже є передумовою утворення декількох (як мінімум двох) магнітних підграток магнітоактивного атома з протилежним напрямом магнітних моментів. У нашому випадку на позиціях Lu знаходиться

магнітоактивний Dy, а на позиціях Ru знаходиться Rh. Феримагнетики, в яких умови виникнення феримагнетизму зумовлені самою кристалічною структурою, прийнято називати речовинами із власним феримагнетизмом. Якщо Dy розбавляється ітрієм, то останній, залежно від позиції, на якій він знаходиться, може як зменшити, так і збільшити загальну намагніченість системи.

Перейдемо до детального аналізу результатів магнітних вимірювань. На рис. 6.2 наведено результати таких вимірювань, які показують, що всі зразки при температурах вище критичної температури надпровідного переходу T_c^{onset} є феримагнетиками, за винятком YRh_4B_4 (який є парамагнетиком). Вимірювання температурних залежностей намагнічування $M(T)$ зразків проводили в режимі ZFC (охолодження без поля й вимірювання під час відігріву в магнітному полі). Для цього зразки спочатку охолоджувались без магнітного поля до 2 К, потім вмикалось магнітне поле 20 Е й проводились вимірювання $M(T)$ при підігріві до 300 К. На залежностях було виявлено ряд особливостей, які можуть бути пов'язані з наявністю феримагнітного стану, в якому магнітні моменти двох підґраток можуть бути орієнтовані протилежно один одному і мати різні величини магнітних моментів так, що сумарне намагнічування відмінне від нуля. Наразі більш детально обговоримо ознаки переходу в феримагнітний стан.

Теорію та класифікацію залежностей $M(T)$, характерних для феримагнітних і антиферомагнітних матеріалів, уперше запропонував Неєль у роботі [254]. Феримагнітний стан обумовлено наявністю в сполуках принаймні двох магнітних підґраток, магнітні моменти яких мають протилежні напрямки, не завжди скомпенсовані, мають різні температурні залежності і можуть утворювати неколінеарні магнітні структури. Такий тип магнетизму відомий як некомпенсований антиферомагнетизм або феримагнетизм.

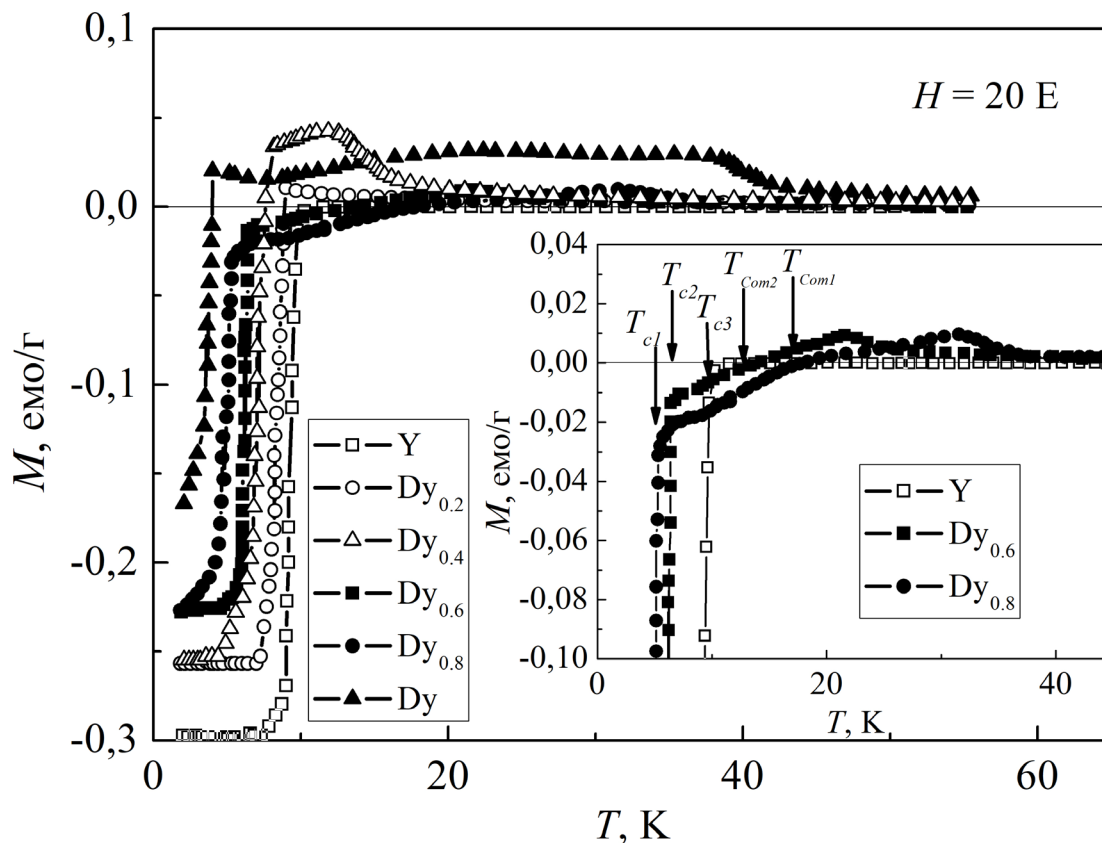


Рис. 6.2. Температурні залежності намагніченості для $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ (YRh_4B_4 ($\square$), $\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($\circ$), $\text{Dy}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (Δ), $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($\blacksquare$), $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($\bullet$) та DyRh_4B_4 ($\blacktriangle$)). На вставці в збільшеному масштабі представлено залежності $M(T)$ для сполук $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($\blacksquare$), $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($\bullet$) та YRh_4B_4 ($\square$).

З рисунків 6.2 та 6.3 можна визначити основні особливості $M(T)$ та $1/M(T)$ залежностей які є типовими для феримагнетиків, а саме: температурна залежність оберненої магнітної намагніченості $1/M(T)$ (рис. 6.3) у діапазоні поблизу температури Кюрі T_{Cur} відхиляється від лінійної поведінки, характерної для парамагнітної області, і має форму кривої з додатною кривизною; температурні залежності спонтанної намагніченості $M(T)$ при температурах, нижчих за T_{Cur} , мають форму кривих Р і N типу (за класифікацією Нееля [252]); наявність точок магнітної компенсації при температурі T_{Com} (вставка до рис. 6.2). Остання ознака є визначальним критерієм існування феримагнетизму. Слід зазначити, що температура T_{Com}

не є точкою фазового переходу. Це точка, в якій протилежно направлені намагніченості двох підґраток стають рівними за значеннями при зниженні температури. Також необхідно відмітити, що нижче температур T_{Com} намагніченість є від'ємною, а це пов'язано з співвідношенням сумарних магнітних моментів окремих підґраток (більший магнітний момент підґратки направлений проти поля, так що сумарне намагнічування має від'ємний знак). Надпровідний перехід для сполук $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ спостерігається значно нижче за температурою, що показано на вставці до рис. 6.2.

Одним із важливих результатів теорії Нееля є встановлення того, що в парамагнітній області поблизу температури магнітного впорядкування обернена магнітна сприйнятливість в феримагнетику залежить від температури нелінійно, з додатною кривизною, і в цьому випадку описується виразом:

$$\chi^{-1} = T / C + \chi_0^{-1} - \sigma / (T - T_{\text{Cur}}), \quad (6.1)$$

де χ_0^{-1} та σ є комплексні функції параметрів обмінних взаємодій, C — константа Кюрі. Формула (6.1) суттєво відрізняється від звичайної формули Кюрі-Вейса $\chi = C/(T - T_{\text{Cur}})$ для феромагнетиків, головним чином, наявністю останнього члена. Якраз завдяки цьому члену температурна залежність $\chi^{-1}(T)$ змінюється з лінійної на нелінійну з додатною кривизною. Залежність (6.1) при зростанні температури асимптотично наближається до лінійної залежності Кюрі-Вейса. Останній доданок у (6.1), який зумовлює нелінійну залежність поблизу фазового переходу, на думку авторів роботи [253], відображає підґраткову взаємодію при температурах дещо вищих за T_{Cur} . Ця взаємодія проявляється в односпрямованому впливі сильної підґратки на слабку, спричиняючи односпрямовану анізотропію обмінної взаємодії, що зменшується в міру зростання температури. Температура феримагнітного впорядкування T_{Cur} залежить від вмісту ітрію x і з його

збільшенням зменшується від $T_{\text{Cur}} \approx 37$ К для $x = 0$ до $T_{\text{Cur}} \approx 7$ К для $x = 0,8$ (вставка до рис. 6.4).

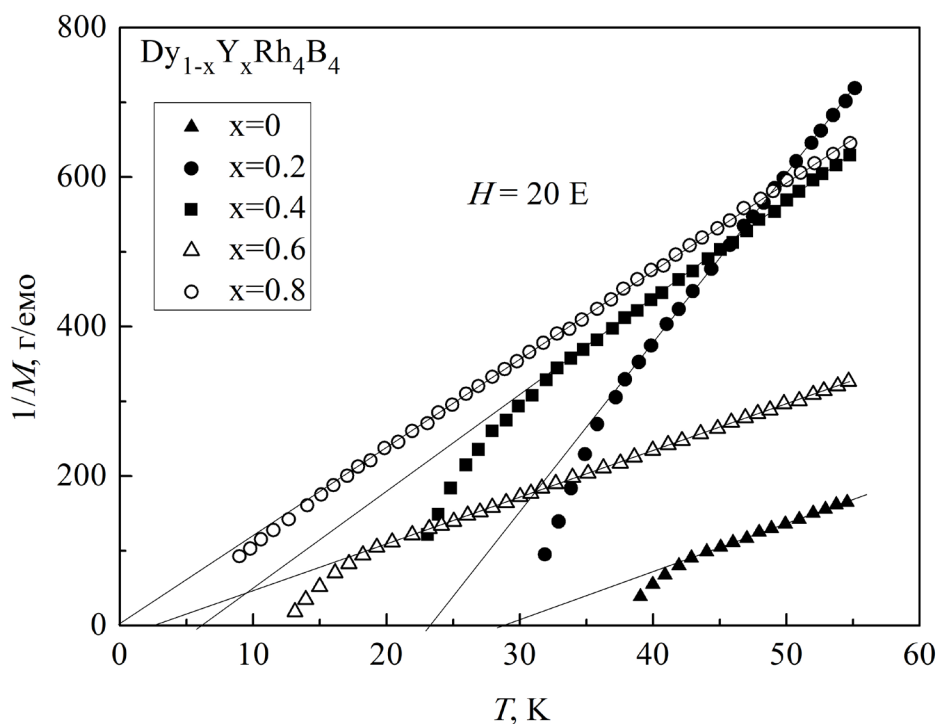


Рис. 6.3. Температурні залежності оберненої намагніченості для $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ (DyRh_4B_4 ($\blacktriangle$), $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($\bullet$), $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($\blacksquare$), $\text{Dy}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($\triangle$) та $\text{Dy}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($\circ$)).

Заміна Dy на Y не просто зменшує T_{Cur} , а суттєво впливає на феримагнітну структуру, що виражається в істотній зміні вигляду залежностей $M(T)$. Так на кривих $M(T)$ для $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (див. вставку до рис. 6.2) спостерігається існування точок компенсації T_{Com} . Значення цих температур залежать від складу зразка і становлять $T_{\text{Com}} \approx 14$ К для $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ та $T_{\text{Com}} \approx 18$ К для $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (вставка до рис. 6.2). Крива для DyRh_4B_4 (рис. 6.2) має пласку ділянку, майже температурнезалежну в інтервалі 38–20 К, що може свідчити про те, що DyRh_4B_4 є неколінеарним феримагнетиком. У цьому випадку в деякому інтервалі температур нижче T_{Cur} результуюча намагніченість фериту не

залежить від температури і має вигляд $M = H/I_{AB}$, де H — магнітне поле, I_{AB} — константа обмінної взаємодії між підгратками. Мінімум при температурі близько 8 К на кривій $M(T)$ для DyRh_4B_4 може бути пов'язаний з впливом однонаправленої анізотропії обмінної взаємодії, а температура цього мінімуму може бути так званою низькотемпературною точкою Кюрі.

Звернемо увагу на ще один цікавий факт, який полягає в тому, що різні зразки при переході у надпровідний стан мають різні знаки намагнічування $M_{SC}(x)$. На рис. 6.4 наведено концентраційні залежності $M_{SC}(x)$ і відповідні їм температури переходу в надпровідний стан. Практично лінійна залежність $T_c(x)$ не корелює із залежністю $M_{SC}(x)$, яка дуже немонотонна та змінює знак. Тобто особливості магнітної структури (співвідношення в значеннях намагнічування окремих магнітних підграток та просторовий розподіл окремих магнітних моментів, що можуть призводити до появи колінеарних та неколінеарних магнітних структур з компенсованим чи ні сумарним магнітним моментом підграток) в цілому не впливають на характер концентраційної залежності $T_c(x)$. В той же час можна побачити, що зі зростанням концентрації ітрію — T_c збільшується, а T_{Cur} — навпаки, зменшується (див. вставка до рис. 6.4).

Розглянемо детально поведінку магнітних властивостей в сполуці $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$. На рис. 6.5 представлені температурні залежності намагніченості $M(T)$ для $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, виміряні в режимі ZFC — охолодження без поля та вимірювання під час відігріву в магнітному полі 20 Е (темні кружечки) та в режимі FC — вимірювання під час охолодження в полі 20 Е (світлі кружечки). Відповідно до вимірювань температура T_c^{onset} становить $\approx 5,5$ К.

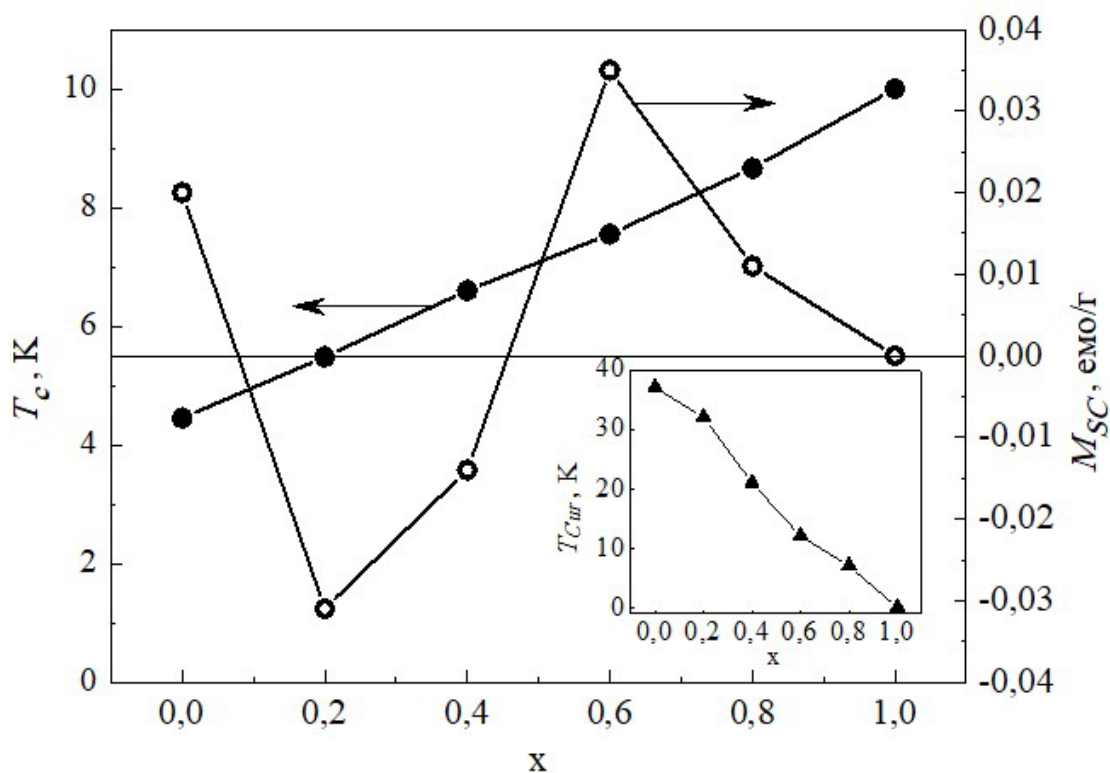


Рис. 6.4. Залежності $M_{SC}(x)$ і T_c для $Du_{1-x}Y_xRh_4B_4$ від вмісту ітрію x . На вставці до рисунку зображено залежності T_{Cur} від вмісту ітрію x .

У режимі вимірювань ZFC проявляється діамагнітне екранування об'єму надпровідника, за рахунок якого зовнішнє магнітне поле не проникає в об'єм надпровідника. У режимі вимірювань FC проявляється інша важлива властивість надпровідника — виштовхування з його об'єму зовнішнього магнітного поля, у якому цей об'єм охолоджується (ефект Мейснера).

Незважаючи на наявність діамагнітного екранування (діамагнітний відгук на залежності $M(T)$ в режимі ZFC) традиційний ефект Мейснера (діамагнітний відгук на залежності $M(T)$ в режимі FC) не спостерігається. Так при зниженні температури нижче критичної в режимі FC намагніченість $M(T)$ фактично перестає залежати від температури та є додатною, а не від'ємною як в випадку звичайних надпровідників. Така поведінка $M(T)$ є типовою для, так званого, ефекту Воллебена (парамагнітного ефекту Мейснера)

[254–256], який докладніше для різних сполук буде розглянуто нижче в **підрозділі 6.6**. Важливо відзначити, що на відміну від численних спостережень цього незвичайного ефекту в різних надпровідниках, він вперше спостерігається в магнітному надпровіднику, що знаходиться у феримагнітному стані.

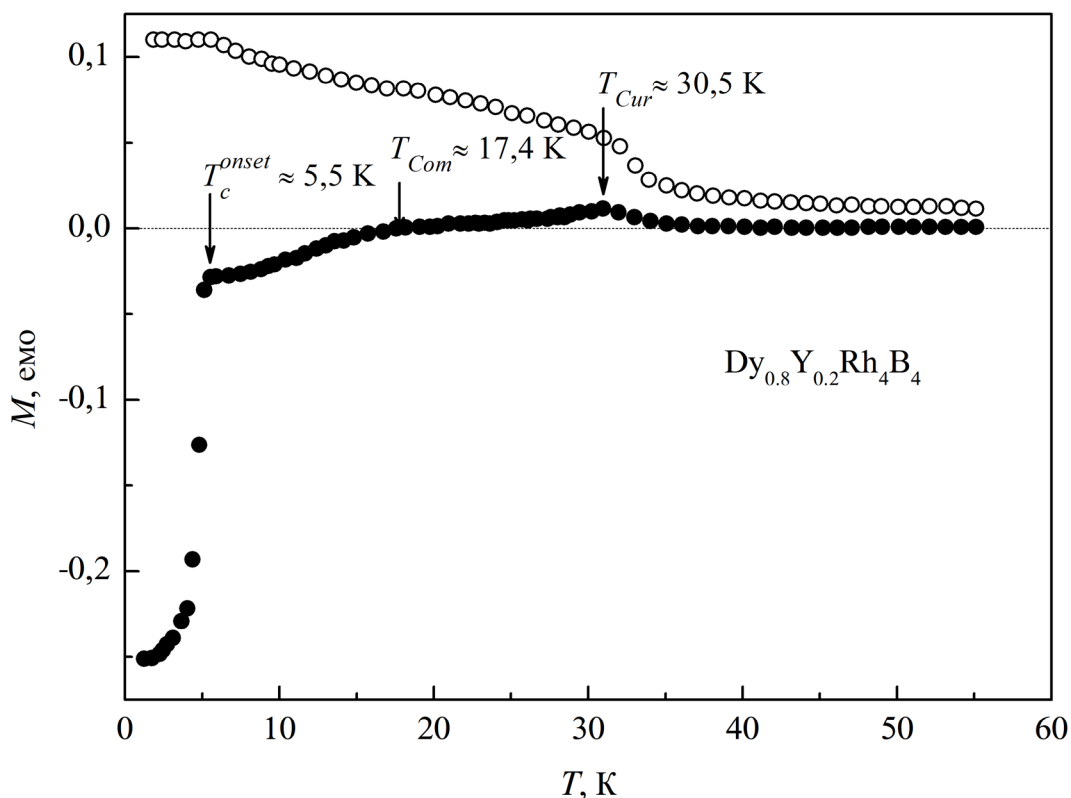


Рис. 6.5. Температурна залежність намагніченості $M(T)$ $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, виміряна в полі 20 Е в режимі ZFC (темні кружечки) та в режимі FC (світлі кружечки).

Як вже говорилося вище, представлені на рис. 6.5 залежності $M(T)$ є суттєво відмінними від стандартних залежностей $M(T)$ Кюрі-Вейса для феромагнетиків [257]. Зупинимось докладніше на розгляді залежностей $M(T)$ у режимі ZFC. Залежність $M(T)$ має всі ознаки залежності N-типу Нееля для феримагнетиків, включаючи точку магнітної компенсації [252] при $T_{\text{Com}} \approx 17$ К. При цій температурі величини протилежно направлених ("вгору" та "вниз") магнітних моментів підґраток зрівнюються за рахунок їх різних

температурних залежностей. Нижче цієї температури значення $M(T)$ стає від'ємним, проте це не пов'язано з появою діамагнітного відгуку. Це лише відображає той факт, що величина магнітних моментів, спрямованих "вниз" (слабка підгратка за термінологією [253]) стає більшою, ніж величина магнітних моментів, направлених "вгору" (сильна підгратка). При подальшому зниженні температури нижче $T_c^{\text{onset}} \approx 5,5$ К з'являється реальний діамагнітний відгук, обумовлений виникненням надпровідності. Таким чином, надпровідність виникає на тлі некомпенсованого феримагнітного моменту, пов'язаного з переважною роллю слабкої магнітної підгратки. Те, що ми маємо справу з феримагнетиком, також впливає з температурної залежності $M^{-1}(T)$, яка представлена на рис. 6.6. Ця залежність має типову для феримагнетиків нелінійну залежність з додатною кривизною поблизу температури магнітного перетворення $T_{\text{Cur}} \approx 30,5$ К [252] та описуються виразом (6.1).

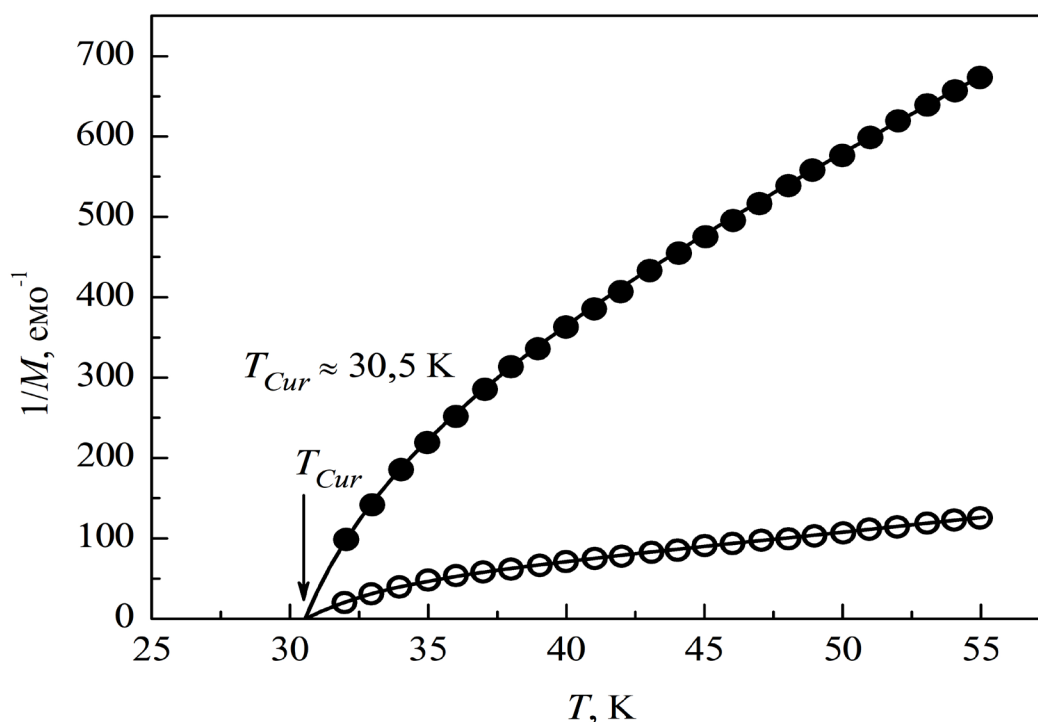


Рис. 6.6. Температурна залежність оберненої намагніченості $M^{-1}(T)$ $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, виміряної у двох режимах: ZFC (темні кружечки) та FC (світлі кружечки).

6.3. Низькотемпературна теплоємність $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ [3]

Теплоємність $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ досліджувалась за допомогою релаксаційної методики на комерційна автоматизована установці PPMS-9T «Quantum Design».

На рисунку 6.7 представлено температурну залежність молярної теплоємності $C_M(T)$ для сполуки $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ в інтервалі температур 2–14 К, що є нижче температури переходу в феримагнітний стан де $T_{\text{Cur}} \approx 30,5$ К згідно з результатами магнітних вимірювань. Звертають на себе увагу дві особливості на залежності $C_M(T)$. По-перше, при $T_{\text{c}}^{\text{onset}} \approx 5,5$ К спостережувана аномалія не виглядає схожою на λ -аномалію, яка пов'язана з фазовим перетворенням II роду типовим для переходу в надпровідний стан. По-друге, при температурі 2,7 К спостерігається інша аномалія, яка більш яскраво виражена та нагадує δ -функцію, що є типовим для переходу I роду. Згідно з рентгеноструктурними дослідженнями при низьких температурах не спостерігається структурних перетворень в даному типі сполук. Тому особливість при 2,7 К можна інтерпретувати як магнітний перехід з феримагнітного стану в інший магнітний. Цілком можливо, що це перехід з феримагнітного стану в антиферомагнітний (обидва стани пов'язані з існуванням двох магнітних підґраток). Близькість магнітного перетворення при 2,7 К до надпровідного може розмивати початкову ділянку λ -аномалії, яка відповідає за надпровідність. Тут необхідно звернути увагу, що при цьому надпровідність та магнетизм співіснують згідно з результатами вимірювань електроопору, намагнічування та мікроконтактних спектрів андреєвського відбиття.

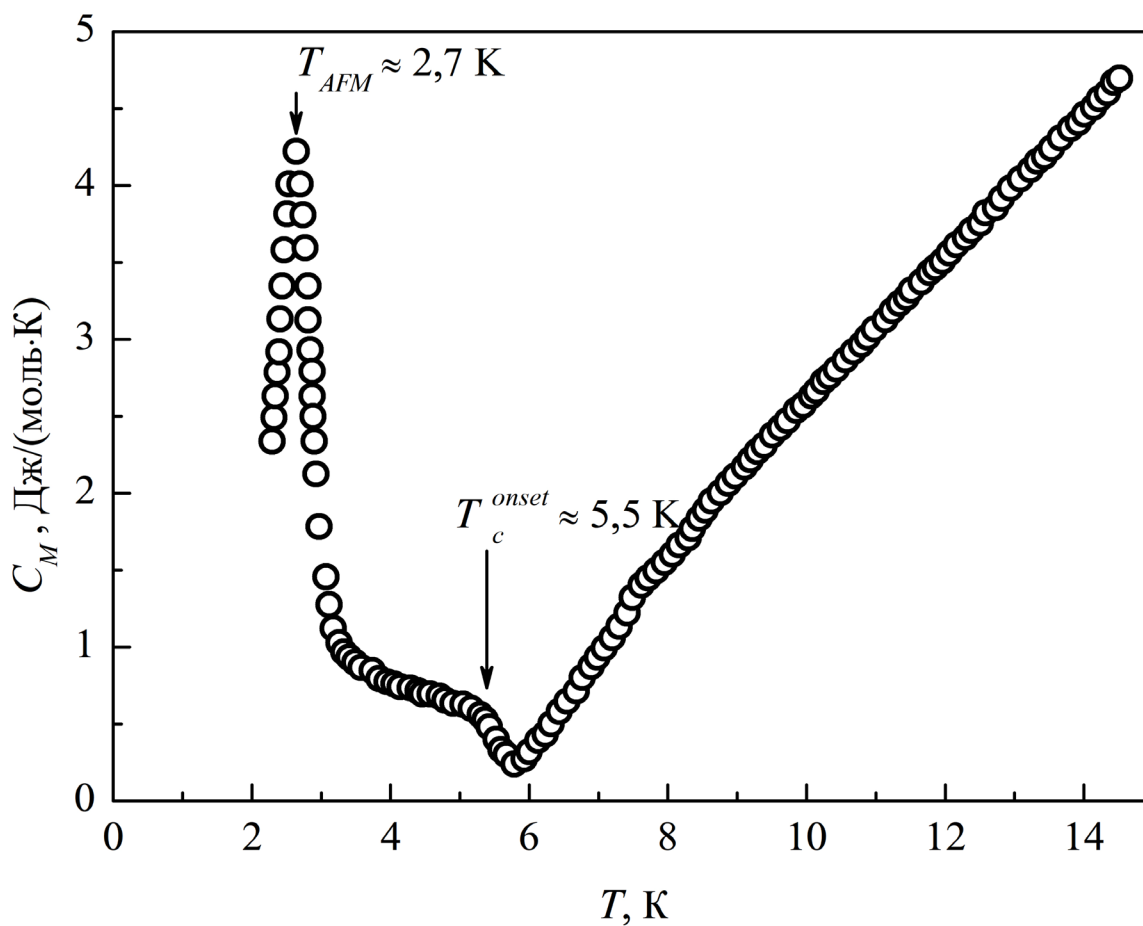


Рис. 6.7. Температурна залежність молярної теплоємності $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$.

6.4. Мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття в $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$. Особливості поведінки температурних та магнітопольових залежностей надпровідного параметру порядку [3, 4]

Підрозділ присвячений вивченню надпровідного стану в $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ за допомогою аналізу температурних та магнітопольових залежностей надпровідного параметру порядку, який було знайдено зі спектрів, отриманих методом мікроконтактної спектроскопії андреєвського відбиття.

Для дослідження поведінки надпровідної щілини було використано мікроконтактну спектроскопію андреєвського відбиття. У мікроконтактних вимірах використовували точкові контакти між загостреною хімічним травленням срібною голкою $\varnothing 0,15$ мм та S-електродом (надпровідник

$\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$). Для реєстрації мікроконтактних спектрів ($dI/dI(V)$ -характеристик) за різних температур та значень магнітних полів використовували стандартну модуляційну техніку, що працювала на частоті 437 Гц. Механічна система управління електродами поза кріостатом давала змогу багаторазово створювати контакти на поверхні надпровідника протягом одного циклу охолодження кріостата. В якості S-електрода використовувалися невеликі, 2–3 мм, шматочки полікристалу $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, відламані від масиву. Безпосередньо перед розміщенням у кріостаті, поверхню S-електрода піддавали механічному очищенню з метою запобігання можливих забруднень. Прийнятна електрична стабільність контактів досягалася тільки на контактах з опором меншим 10 Ом. Процедура визначення параметра порядку Δ ґрунтувалася на теорії Блондера–Тінкема–Клапвіка (БТК) [51], що адекватно описує процеси андреевського відбиття в N–S точкових контактах.

Слід зазначити, що майже при кожному дотику поверхні надпровідника нормальною голкою зі срібла (Ag) виявлялася надпровідність з критичною температурою близькою до 5,7 К, підтверджуючи таким чином високу однорідність досліджуваних зразків на макроскопічних масштабах. Ця температура досить добре збігалася з $T_c^{\text{onset}} \approx 5,5$ К з вимірювань магнітних властивостей (рис. 6.5), теплоємності (рис. 6.7) та $T_c^{\text{onset}} \approx 5,9$ К з електроопору (рис. 6.8). Водночас на субмікронних масштабах, які можна порівняти з розміром точкових контактів, спостерігалася незначна варіація спектрів, що проявлялася у вигляді додаткових особливостей на мікроконтактних (МК) спектрах при напругах, що перевищують щілинні. Надлишковий струм I_{exs} , зумовлений андреевським відбиттям на N–S границі, становив 20–30 % від теоретичного значення для дифузійного режиму [60], формула 1.21). Оскільки наявність додаткового розсіювання

(наприклад, на магнонах) у досліджуваній системі не можна виключити, спостережуване зниження надлишкового струму слід вважати достатньо правдоподібним.

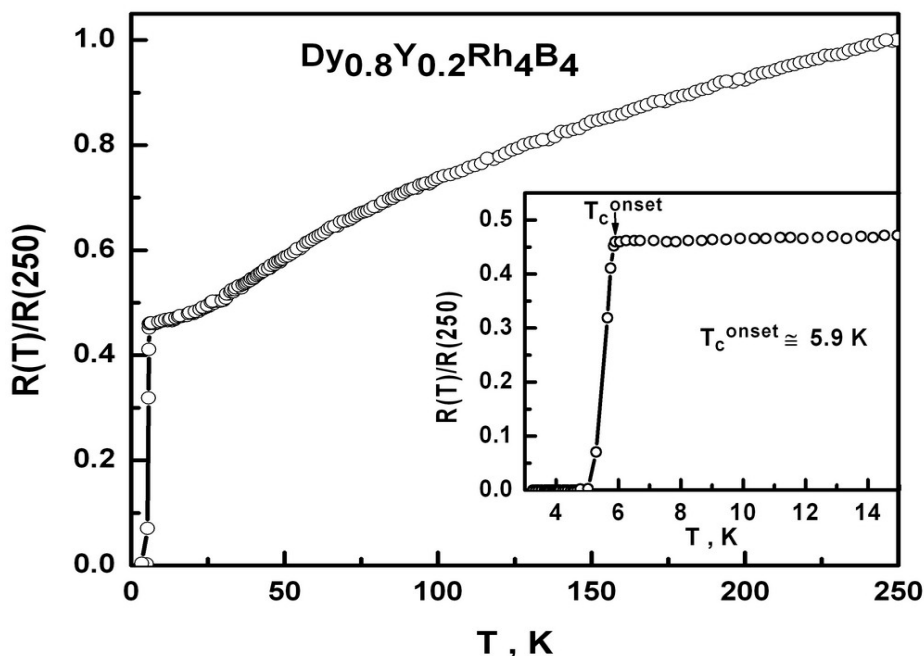


Рис. 6.8. Температурна залежність електроопору $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ на невеликому змінному струмі ($I = 10$ мА, $f = 86$ Гц) в установці PPMS-9T в двох масштабах.

У випадку $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, як було показано раніше, має місце існування некомпенсованого внутрішнього магнетизму (феримагнетизму), який співіснує з надпровідністю, що є малоімовірним для синглетних надпровідників, але може мати місце у випадку триплетного спарювання.

На рис. 6.9 представлено типове сімейство мікроконтактних спектрів, які було виміряно за різних температур на одному й тому самому контакті в нульовому магнітному полі. Особливістю цього і багатьох аналогічних контактів, зокрема з меншим опором, є існування I_{exs} до напруг, що перевищують щілинні напруги не менш ніж у 10 разів. Це свідчить про відсутність ефектів нагріву в області точкового контакту. Великий пік

поблизу 3 мВ (рис. 6.9), може бути обумовлений нерівноважними процесами, які мають місце у зоні точкового контакту та пов'язані з релаксацією розбалансу заряду. Неоднорідний розподіл надпровідних властивостей у зоні точкового контакту може проявлятися у вигляді додаткових максимумів при $V > 2$ мВ. Поступове зміщення цих максимумів зі зростанням температури у бік менших напруг вказує на їх зв'язок із кластерами з частково пригніченими критичними параметрами.

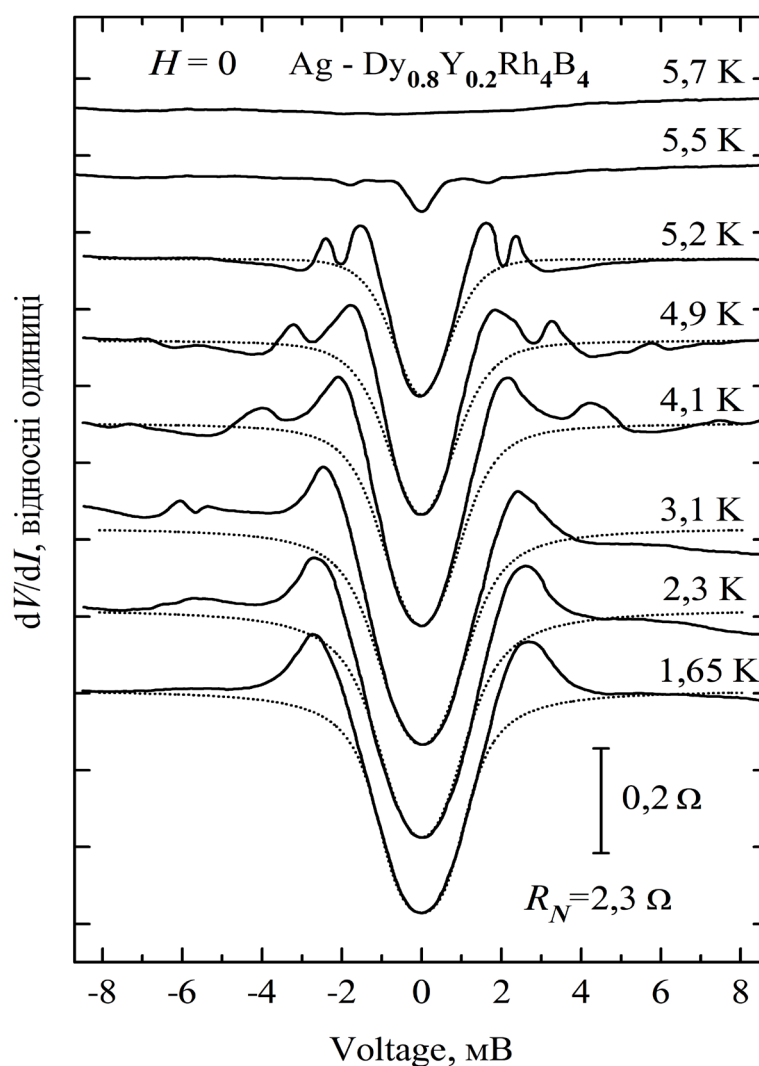


Рис. 6.9. Сімейство мікроконтактних спектрів $dV/dI(V, T)$ для одного з контактів $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$. Для наочності криві зміщені по вертикалі на довільну величину. Значення температури вказано біля кожної кривої. Пунктиром показано розрахункові залежності за теорією БТК.

Для більш адекватного припасування експериментальних мікроконтактних спектрів андрєєвського відбиття використовувалася так звана модифікована теорія БТК [227], яка, додатково до параметрів Δ та Z , використовує так званий параметр розмиття Γ . Цей параметр характеризує уширення МК-спектрів, зумовлене кінцевим часом життя квазічастинкових збуджень у різних процесах розсіювання [56]. Насправді, Γ включає в себе й інші фактори, насамперед такі, як нерівномірний розподіл Δ у зоні контакту, процеси з перевертанням спіну (spin-flip) та деякі інші.

Порівнюючи розрахункові та експериментальні спектри, представлені на рис. 6.9, необхідно відзначити нетипове для звичайних надпровідників звуження центральних мінімумів на експериментальних спектрах порівняно з розрахунковими даними, яке спостерігається при підвищенні температури. Раніше таке саме явище спостерігалось і в надпровіднику Mo_3Sb_7 [258]. Причина цього явища поки що не знаходить пояснення.

На рис. 6.10 наведено температурну залежність параметра порядку зразка $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$. Значення для $\Delta(T)$ були отримані в результаті припасування спектрів на рис. 6.9. Порівняння з теорією БКШ (суцільна лінія на рис. 6.10) показує, що сімейство експериментальних даних можна з прийнятною точністю описати цією теорією. Величина параметра порядку, знайдена в цій роботі, становить величину $\Delta(1,6 \text{ K}) \approx 0,98 \text{ meV}$. Відношення $2\Delta(0)/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 4$ перевищує значення 3,52, яке впливає з теорії БКШ для синглетних надпровідників зі слабким зв'язком. Цей факт дозволяє припустити, що $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ є або нетрадиційним надпровідником, або синглетним але із сильним зв'язком. Водночас у звичайному синглетному надпровіднику внутрішнє магнітне поле мало б призвести до істотного пригнічення Δ , чого, однак, не спостерігається в $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$. Цей факт

дозволяє припустити, що в цій сполуці не виключене існування триплетного спарювання, менш чутливого до впливу внутрішнього магнетизму.

Нижче $T_N \approx 2,7$ К на $\Delta(T)$ (рис. 6.10) спостерігається невеличкий мінімум. Цей мінімум може бути пов'язаний з магнітним низькотемпературним перетворенням, цілком можливо переходом зі зниженням температури з феримагнітного в антиферромагнітний стан, який спостерігався на температурній залежності теплоємності (рис. 6.7). Відсутність пригнічення надпровідного параметра порядку Δ в області температур вище 2,7 К, де існує феримагнетизм, дає підстави припускати, що, принаймні в цій області температур, надпровідний стан не може бути синглетним. Дійсно, якщо навіть припустити, що феримагнетизм співіснує з синглетною надпровідністю, як, наприклад, в ErRh_4B_4 , то одразу ж виникають два протиріччя. По-перше, інтервал співіснування виявляється нез'ясовно великим (приблизно 3 К) порівняно з тим, що спостерігається у звичайних магнітних надпровідниках (наприклад, в ErRh_4B_4 він становить лише кілька десятків Кельвіна). По-друге, зовсім незрозумілим стає факт зростання Δ при зниженні температури від T_c до T_N , оскільки збільшення ступеня впорядкування магнітних підґраток мало б призвести до протилежного ефекту в разі синглетної надпровідності.

Ще одне підтвердження можливості існування незвичайного (триплетного) надпровідного стану в $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ можна знайти, якщо проаналізувати результати МК-досліджень борокарбідного магнітного надпровідника $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ із синглетним куперівським спарюванням [259]. У цьому матеріалі надпровідний перехід ($T_c \approx 8,5$ К) відбувається на тлі гелікоїдальної магнітної структури, що виявляє помітний некомпенсований магнітний момент. Зі зниженням температури ця сполука переходить в

антиферомагнітний стан ($T_N \approx 6$ K). Як добре відомо, в антиферомагнітних

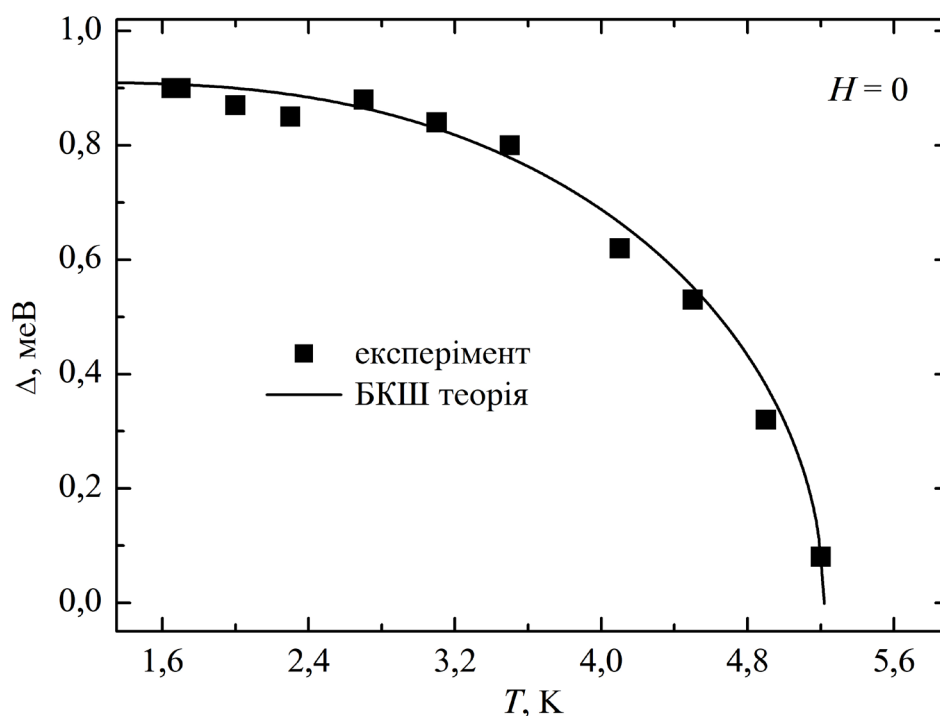


Рис. 6.10. Температурна залежність параметра порядку $\Delta(T)$ зразка $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$.

надпровідниках вплив магнетизму на надпровідність виявляється не дуже сильним через практично повну компенсацію магнітних моментів на відстанях, співмірних із довжиною когерентності в надпровіднику. Саме так і відбувається в $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$: нижче за T_N мікроконтактні спектри виявляються повністю аналогічними тим, які характерні для звичайних немагнітних надпровідників, а визначена в результаті процедури припасування в рамках теорії БТК залежність $\Delta(T)$ близько збігається з теорією БКШ. Однак МК-спектри цієї сполуки вище T_N зазнають принципових змін, різко відрізняючись від класичних. Відповідно не було жодної можливості визначити Δ в інтервалі T_N – T_c традиційним способом із застосуванням теорії БТК. Тому в [259] було висловлено припущення про можливість існування в цьому інтервалі температур безщільного стану, де за визначенням величина

параметра порядку не може бути високою.

У нашому випадку МК-спектри $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ в інтервалі температур $T_N - T_c$ різко відрізняються від тих, які властиві $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Спектри $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ виявляють явні щілинні особливості, характерні для надпровідників без значних ефектів розпарювання, що дає змогу цілком надійно знаходити значення Δ , використовуючи теорію БТК. Ці факти можуть бути ще однією підставою для цілком обґрунтованого припущення про можливість існування триплетного спарювання в області температур $T_N - T_c$. Разом з тим, також виникає питання про характер надпровідного стану нижче точки антиферомагнітного впорядкування. Можливо, що й нижче T_N зберігається триплетний тип спарювання, а можливо, що поблизу T_N у $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ відбувається перехід із триплетного в синглетний стан.

Мікроконтактні спектри dI/dI для $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, виміряні в магнітному полі (рис. 6.11), не виявляють помітних відмінностей в порівнянні зі спектрами звичайних надпровідників.

Вигляд магнітопольової залежності параметра порядку $\Delta(H)$ для $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ принципово відрізняється від звичайної. На рис. 6.12 представлено типову залежність $\Delta(H)$ для одного з контактів, МК-спектри андреєвського відбиття якого представлено на рис. 6.11. Відмінною особливістю цієї залежності при 1,6 К, нижче $T_N \approx 2,7$ К, є її немонотонність та наявність мінімуму та максимуму в області значень магнітного поля 2–4 кЕ. Важливо підкреслити, що зазначені особливості виявлялися на всіх досліджуваних контактах і в усіх випадках їхня амплітуда значно перевищувала похибку у визначенні надпровідного параметра порядку Δ .

При збільшенні магнітного поля значення $\Delta(H)$ знижується до мінімального значення приблизно при 3 кЕ. Подальше зростання магнітного поля призводить до зростання $\Delta(H)$ до деякого максимального значення при 4 кЕ, після чого магнітне поле починає остаточно пригнічувати надпровідний стан.

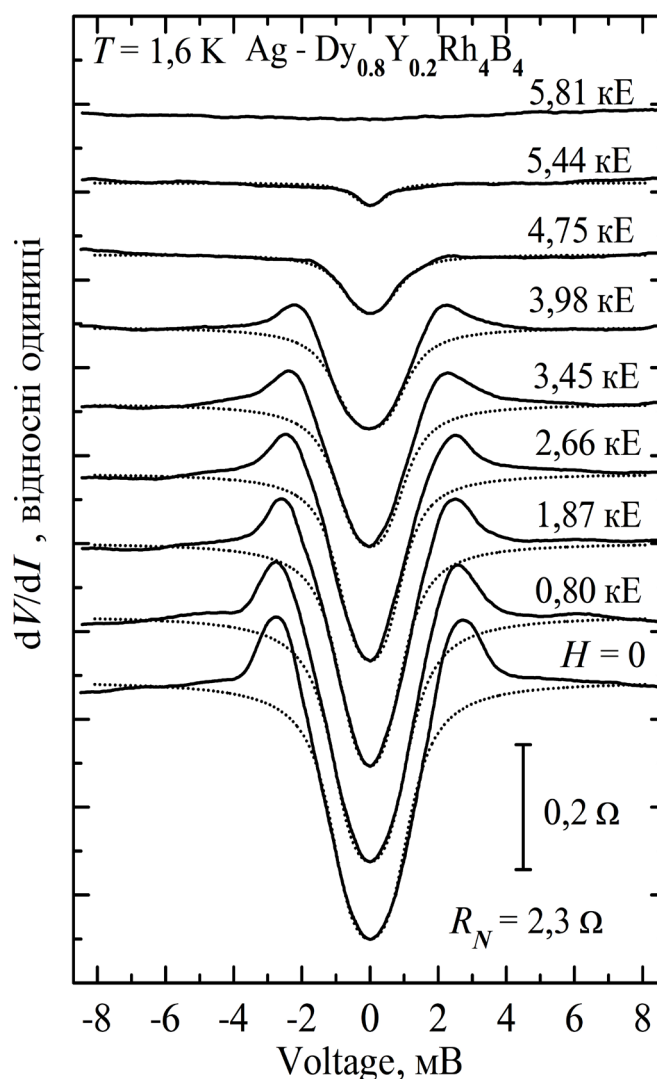


Рис. 6.11. Магнітопольове сімейство мікроконтактних спектрів $dV/dI(V, H)$ при 1,6 К для одного з контактів $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$. Для наочності криві зміщені по вертикалі на довільну величину. Значення магнітного поля вказані біля кожної кривої. Пунктиром показано розрахункові залежності за теорією БТК.

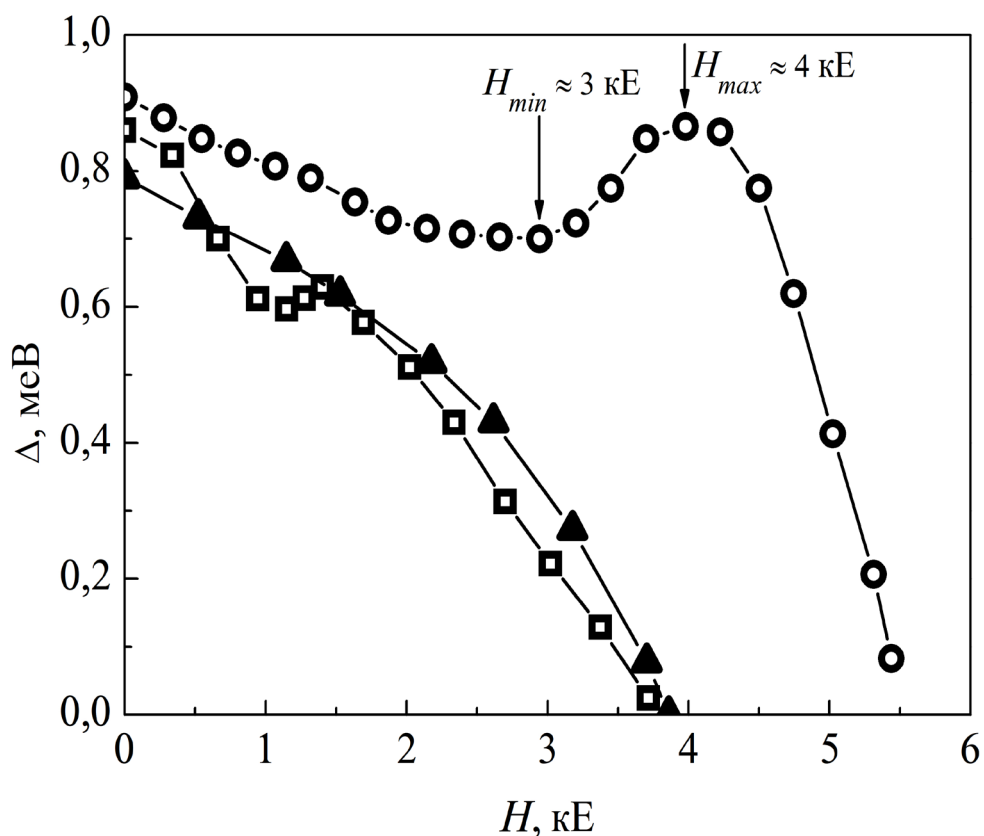


Рис. 6.12. Залежності параметра порядку Δ від магнітного поля для $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ при температурах $T = 1,6 \text{ K}$ (○), $2,4 \text{ K}$ (□) та $3,4 \text{ K}$ (▲).

Передбачається, що при $T = 1,6 \text{ K}$ магнітні поля, більші за 2 kE можуть приводити до переходу з антиферомагнітного в феримагнітний стан із внутрішнім некомпенсованим магнітним моментом. При подальшому зростанні величини зовнішнього магнітного поля воно вже впливає тільки на пригнічення надпровідності.

Цікаво розглянути, як поводить себе залежність $\Delta(H)$ в $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ при інших температурах, особливо вищих за температуру антиферомагнітного вимірювання. На рис. 6.12 представлено залежності $\Delta(H)$ в $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ для $T = 1,6 \text{ K}$ (○), $2,4 \text{ K}$ (□) та $3,4 \text{ K}$ (▲). Перша

температура значно нижче $T_N \approx 2,7$ К, друга поблизу T_N , а третя температура вища за T_N . Можна побачити, що при 2,4 К особливості, які спостерігались при 1,6 К також мають місце але при більш низьких магнітних полях. В той же час в області існування феримагнітного стану спостерігається монотонна залежність $\Delta(H)$ без будь яких особливостей.

З рис. 6.12 добре видно, що чим ближче ми підходимо до температури T_N , тим менш яскраво виражена особливість на залежності $\Delta(H)$: глибина мінімуму та висота максимуму на цій залежності зменшуються. Зменшується також відношення поля $H_{\max}$, за якого спостерігається максимум на залежності $\Delta(H)$, до значення другого критичного поля H_{c2} . Так, для $T = 1,6$ К $H_{\max}/H_{c2} \approx 0,72$, а для $T = 2,4$ К $H_{\max}/H_{c2} \approx 0,37$. З цього випливає, що при зниженні температури значення поля $H_{\max}$ зростає швидше, ніж значення поля H_{c2} . При цьому можлива ситуація, коли за деякої температури виникне нерівність $H_{\max} > H_{c2}$. Це має призвести до того, що залежність $\Delta(H)$ не матиме максимуму нижче за поле H_{c2} , при якому надпровідність буде зруйновано. При подальшому підвищенні поля в магнітній підсистемі зразка буде індуковано фазовий перехід антиферомагнетик–феримагнетик, але вже в нормальному стані. Нижче буде показано, що близькість значень полів H_{c2} за температур 2,4 К та 3,4 К пов'язана з немонотонною залежністю $H_{c2}(T)$, зумовленою фазовим переходом у магнітній підсистемі при $T_N \approx 2,7$ К (рис. 6.13).

Величина та температурна залежність верхнього критичного поля H_{c2} для $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ визначалися зі спектральних $(dV/dI(H))_{V=0}$ залежностей, аналогічних представленим на рис. 6.11, але одержаних при різних температурах. Значення H_{c2} визначали як поле, за якого зникає мінімум

$dV/dI(H)_{I=0}$. Температурну залежність $H_{c2}(T)$, отриману зазначеним вище способом, наведено на рис. 6.13. Характерною особливістю цієї та інших подібних залежностей, виміряних на багатьох аналогічних контактах, є порушення монотонного перебігу та поява мінімуму на $H_{c2}(T)$ поблизу температури антиферомагнітного впорядкування $T_N \approx 2,7$ К. Представлена залежність схожа на ті, що раніше спостерігалися в синглетних антиферомагнітних надпровідниках, наприклад, рідкісноземельних халькогенідах, у яких $T_c > T_N$ (див., наприклад, [260]). При зниженні температури саме поблизу точки Нееля має місце мінімум верхнього критичного поля або істотне зниження темпу його зростання, після чого зростання поля поновлюється в згоді з теорією антиферомагнітних надпровідників [261] за умови ненульового значення інтеграла обмінної взаємодії. При зовнішній схожості наведеної на рис. 6.13 залежності $H_{c2}(T)$ з тими, що проявляються в зазначених халькогенідах [260], їхнє формування, принаймні при температурах $T_N - T_c$, базується на різних типах взаємодії куперівських пар із магнітними моментами. Дійсно, у високотемпературній області, тобто вище T_N , зазначені матеріали перебувають у парамагнітному стані, де процеси розпарювання не є дуже сильними. У зв'язку з цим ступінь надпровідного впорядкування зростає зі зниженням температури, що зумовлює відповідне збільшення критичного поля. Зовсім інша ситуація складається в $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, який вище за $T_N \approx 2,7$ К, є феримагнетиком. У зв'язку з цим, можна стверджувати, що фізична природа зростання $H_{c2}(T)$ та $\Delta(T)$ в інтервалі температур $T_N - T_c$ у нашому випадку інша ніж в халькогенідах та, цілком ймовірно, пов'язана з триплетним типом надпровідного спарювання.

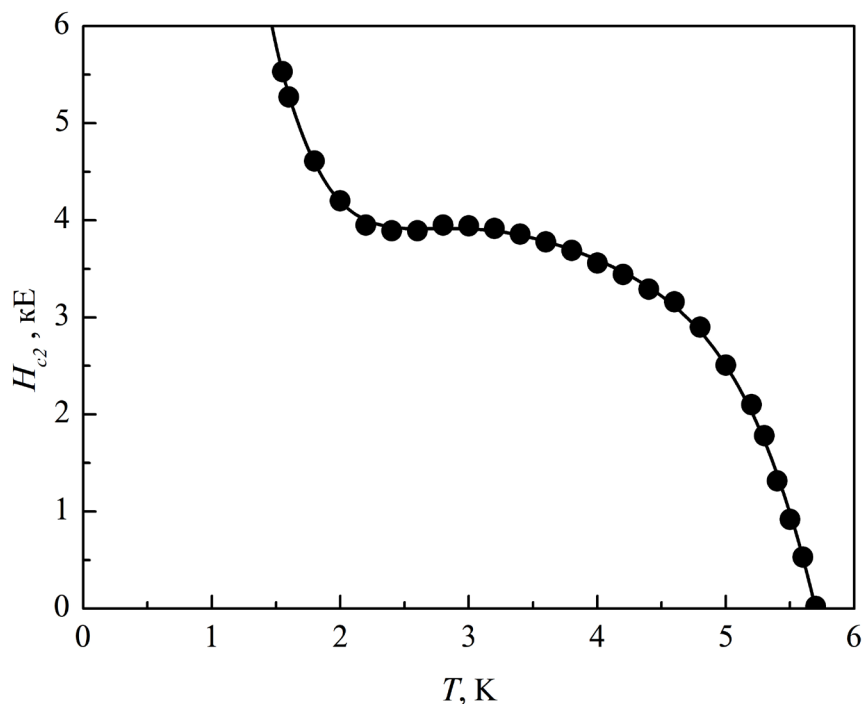


Рис. 6.13. Температурна залежність $H_{c2}(T)$ для $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ побудована за результатами мікроконтактних вимірювань.

6.5. Ефект Воллебена (парамагнітний ефект Мейснера) в $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ [7, 9]

Однією з фундаментальних властивостей надпровідного стану є здатність надпровідників виштовхувати постійне магнітне поле H зі свого об'єму назовні (ефект Мейснера). Найбільш наочно це явище проявляється при дослідженні магнітних властивостей. Так, під час охолодження й одночасного вимірювання намагнічування надпровідника в постійному магнітному полі (FC — режим вимірювань) нижче за T_c , знак магнітного моменту змінюється з додатного на від'ємний. Передбачалося, що така поведінка магнітного моменту при переході в надпровідний стан характерна для всіх надпровідників. Це уявлення було порушено в роботах [262–265], у яких спостерігався додатний, тобто парамагнітний відгук надпровідного високотемпературного (ВТНП) зразка під час вимірювань у режимі FC, що

дало змогу вважати виявлене явище специфічним для ВТНП–систем. Згодом з'ясувалося, що в певних ситуаціях парамагнітний відгук (додатний замість від'ємного знак магнітного моменту) під час переходу через критичну температуру при зниженні температури в магнітному полі виникає і в інших типах немагнітних надпровідників, наприклад, у Nb [266] або MgB_2 [255]. Такий ефект часто називають ефектом Воллебена (ВЕ) або парамагнітним ефектом Мейснера. Надалі, щоб не плутатися в усталеній термінології, явище, пов'язане з існуванням парамагнітного відгуку нижче T_c , краще називати ефектом Воллебена (ВЕ).

Різні варіанти пояснення причин виникнення ВЕ можна знайти, наприклад, у роботах [262, 267–274]. Однак, єдиної точки зору на причини появи цього явища поки що немає. Це пов'язано з тим що ефект виникає в зразках з різною кристалічною структурою, геометрією, і спостерігається, як у полікристалах, так і в монокристалах. Проте наразі існують два основні механізми, які пояснюють наявність парамагнітного сигналу нижче T_c :

1. Існування між надпровідних гранул зворотніх джозефсонівських зв'язків, так званих π -контактів (джозефсонівський контакт, у якому основний стан відповідає фазовій різниці $\varphi = \pi$ між надпровідними електродами на відміну від звичайного «0-контакту» в якому різниця фаз дорівнює нулю). У джозефсонівських петлях, складених із таких контактів, нижче за T_c генеруються незатухаючі надпровідні струми, які призводять до появи спонтанних орбітальних моментів, що збігаються у напрямку із зовнішнім магнітним полем та відповідають за появу парамагнітного сигналу нижче за T_c [254, 269, 275, 276].

2. Захоплення магнітного потоку, яке може бути спричинене наявністю внутрішніх дефектів, сіток джозефсонівських контактів у

гранульованих зразках (джозефсонівські гіпервихори) і граничних ефектів у зразках із заданою геометрією (плівки, тонкі пластинки, диски тощо) [254, 272].

У різних матеріалах простежується різна поведінка ВЕ в магнітних полях. В одних зразках ефект спостерігається в дуже слабкому полі та зі збільшенням поля зникає [255, 265, 268], а в інших — за вищих полів і зі зростанням поля посилюється [277]. У зв'язку з цим, пошук нових систем з ВЕ видається не тільки доцільним, а й необхідним. В даному підрозділі мова піде про виявлення та особливості ефекту Воллебена в рідкісноземельних боридах родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$.

На рис. 6.14 представлено температурні залежності магнітного моменту зразків $\text{Dy}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (а), $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (б), $\text{Dy}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (в) та $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (г). Вимірювання проводили в режимах FC та ZFC у слабких магнітних полях аж до 20 Е.

Добре видно, що, під час вимірювань магнітного моменту всіх зразків у режимі ZFC, нижче T_c , спостерігається його стрибкоподібне зменшення з виходом на постійне значення, і він від'ємний за величиною, тобто має місце діаманітне екранування зразка. Разом з тим, у режимі FC, нижче T_c магнітний момент має додатне значення, а характер залежності $M(T)$ змінюється зі зростанням магнітного поля. Це добре можна відстежити на рис. 6.14б, де представлено залежності $M(T)$ для сполуки $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$. У полях 5–20 Е, при досягненні температури надпровідного переходу, магнітний момент спочатку стрибком зростає, а потім, за нижчих температур, насичується і має постійне значення аж до найнижчих температур доступних в експерименті. Стрибкоподібне зростання магнітного моменту в режимі FC завжди спостерігалось нижче за температуру переходу в надпровідний стан, що, очевидно, свідчить про нерозривний зв'язок такої поведінки магнітного моменту з наявністю надпровідності.

У магнітних полях нижче 5 Е, рис. 6.14б, спостерігається стрибкоподібне зменшення магнітного моменту з виходом на постійне значення, але, водночас, він залишається додатним за величиною. Хоча, як видно з 6.14б, його додатне значення постійно зменшується й,

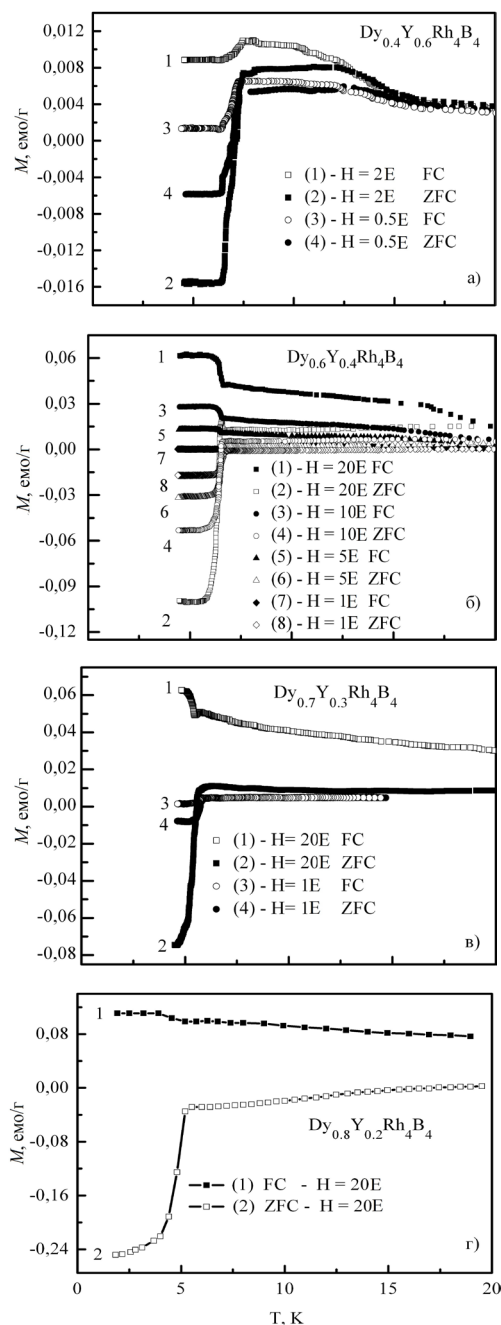


Рис. 6.14. Температурні залежності намагніченостей $\text{Dy}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (а), $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (б), $\text{Dy}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (в) та $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (г) у режимах FC та ZFC у полях до 20 Е.

найімовірніше, в полях, нижчих за 1 E , на $M(T)$ може з'явитися діамагнітний відгук. Також видно, що зі зростанням поля парамагнітний відгук зростає за величиною. Аналіз залежностей, отриманих у режимі ZFC, показує зростання діамагнітного відгуку зі збільшенням величини поля, і це свідчить, що в досліджуваних зразках зовнішнє поле не перевищує величину H_{c1} .

На жаль, на підставі наявних експериментальних даних зараз не можна точно сказати, який із розглянутих у літературі механізмів найбільше підходить для пояснення ефекту Воллебена в досліджуваних рідкісноземельних боридах. Для розуміння природи цього ефекту необхідні додаткові дослідження, наприклад, оцінка швидкості релаксації магнітного моменту за постійної температури, обраної нижче за точку надпровідного впорядкування, (як відомо, у керамічних зразках, у яких часто наявність парамагнітного сигналу пов'язують із присутністю π -контактів, швидкість релаксації дуже маленька, величина магнітного моменту може не змінюватись протягом півгодини [275]).

При пошуку механізму виникнення парамагнітного сигналу в режимі FC необхідно також звернути увагу на досить велику різницю в поведінці магнітного моменту та його величини вище за температуру надпровідного переходу. Чим вища величина зовнішнього магнітного поля, тим ця відмінність проявляється сильніше. У попередніх підрозділах було показано, що нижче за деяку характеристичну температуру T_{Cur} , яка залежить від концентрації Dy в сполуках $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$, має місце феримагнітне впорядкування. Не виключено, що ефект Воллебена в магнітних рідкісноземельних боридах родію може бути зумовлений впливом магнітної підсистеми на надпровідність. Для того, щоб детальніше прояснити це питання, було проведено дослідження температурної залежності магнітного моменту в режимах ZFC та FC у немагнітній надпровідній сполуці YRh_4B_4 ,

що є ізоструктурною до $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$.

На рис. 6.15 а та б наведено температурні залежності магнітного моменту YRh_4B_4 . Вимірювання проводилися в режимах FC та ZFC для магнітних полів $H = 10, 20, 30$ та 50 Е.

На рис. 6.15 а видно, що, як і у випадку $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ сполук (рис. 6.14), в YRh_4B_4 під час вимірювань у режимі ZFC при $T < T_c$ спостерігається стрибкоподібне зменшення магнітного моменту з виходом на постійне від'ємне значення, тобто має місце діамагнітне екранування зразка. Зі збільшенням магнітного поля діамагнітний відгук зростає, що свідчить про те, що в досліджуваних зразках зовнішнє магнітне поле не перевищує величину H_{c1} .

На 6.15 б відображено, що в режимі FC при $T < T_c$ магнітний момент YRh_4B_4 має додатне значення в полі 10 Е і від'ємне в полях $20, 30, 50$ Е, тобто характер залежності $M(T)$ змінюється зі зростанням магнітного поля. Так, у полі $H = 10$ Е при досягненні температури надпровідного переходу магнітний момент спочатку стрибком зростає, потім за нижчих температур насичується та виходить на постійне додатне значення, яке зберігається аж до найнижчих температур, доступних в експерименті (рис. 6.15 б). У більш високих полях $20, 30, 50$ Е спостерігається стрибкоподібне зменшення магнітного моменту з виходом на постійне від'ємне значення, і зі зростанням поля діамагнітний відгук також зростає. Аналогічну поведінку спостерігали раніше, але за величин зовнішнього магнітного поля, що є на кілька порядків нижчими [262, 264, 265]. У разі YRh_4B_4 величина діамагнітного відгуку під час вимірювання в режимі FC у полях $H = 20, 30$ та 50 Е не перевищує 15% від величини магнітного моменту під час вимірювань ZFC, що свідчить у вісмутових ВТНП–кераміках про високу частку парамагнітного відгуку, який вноситься в сумарний магнітний момент.

Порівняємо результати досліджень у немагнітному YRh_4B_4 з експериментами в магнітних надпровідниках $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$. На рис. 6.14б представлені залежності $M(T)$ для магнітної сполуки $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ при вимірюваннях в режимі FC. Звертає на себе увагу той факт, що в слабких магнітних полях ($H = 1$ Е) спостерігається стрибкоподібне зменшення магнітного моменту, а за відносно великих полів ($H = 5, 10, 20$ Е) величина додатного відгуку зростає зі збільшенням магнітного поля, на відміну від того, що має місце в немагнітному YRh_4B_4 .

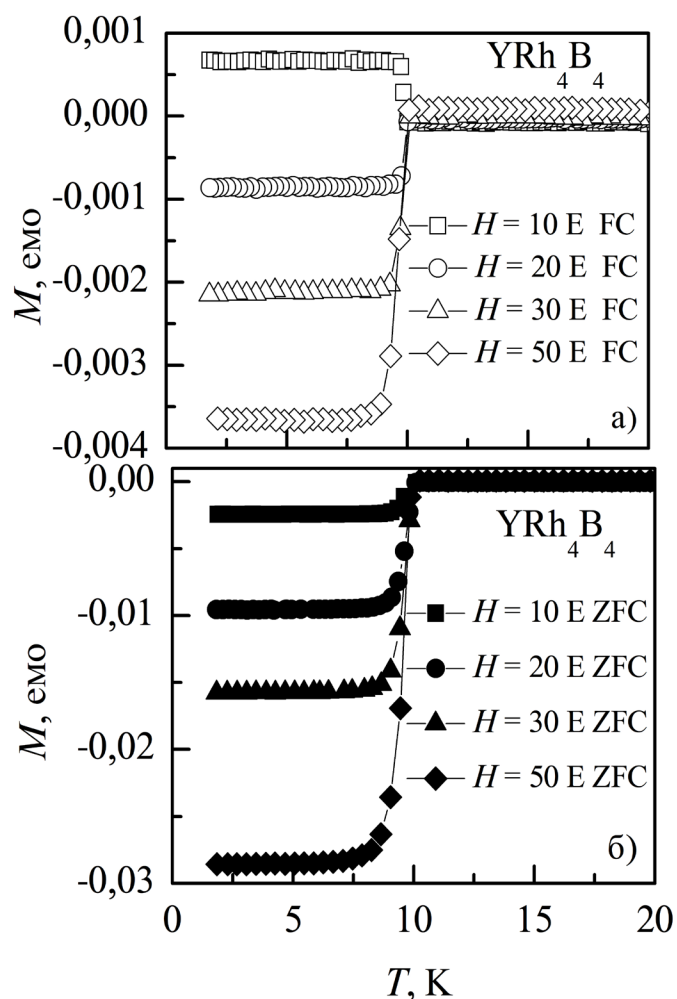


Рис. 6.15. Температурні залежності намагніченостей $M(T)$ в YRh_4B_4 (а, б) в режимах ZFC та FC у магнітних полях до 50 Е.

З вищерозглянутого випливає, що існування ефекту Воллебена в боридах $Du_{1-x}Y_xRh_4B_4$, які містять магнітні іони Du , не може бути пояснене лише присутністю магнітовпорядкованого стану на ділянці температур $T < T_c$, тому що це явище спостерігається і в немагнітному YRh_4B_4 . Водночас магнетизм атомів Du призводить до суттєвих змін поведінки $M(T)$ від величини магнітного поля в режимі FC $T < T_c$ (збільшення величини додатного сигналу зі зростанням поля, а не зменшення, як у випадку YRh_4B_4).

Таким чином, підсумовуючи вищесказане, можна відмітити, що для точного визначення природи ефекту Воллебена необхідно провести додаткові дослідження, наприклад, оцінити швидкість релаксації магнітного моменту за постійної температури. Водночас, враховуючи полікристалічність зразків, можна припустити існування між окремими надпровідними гранулами джозефсонівських петель, утворених із π -контактів, у яких генеруються незатухаючі надпровідні струми. Ці струми призводять до появи спонтанних орбітальних моментів, що орієнтуються вздовж зовнішнього магнітного поля та відповідають за парамагнітний сигнал нижче T_c . Одночасно не виключається й механізм захоплення магнітного потоку, спричинений наявністю внутрішніх дефектів або сіток джозефсонівських контактів у гранульованих зразках (джозефсонівські гіпервихори). Можливе також співіснування обох цих механізмів. Додатково слід звернути увагу на те, що хоча внутрішній магнетизм сам по собі не є причиною появи ефекту Воллебена, він все ж таки впливає на його прояв.

6.6. Висновки до Розділу 6

1. Вперше наведено докази, що рідкісноземельні бориди родію $Du_{1-x}Y_xRh_4B_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$) належить до сімейства металевих

феримагнітних матеріалів, а перехід в надпровідний стан відбувається з феримагнітного з магнітним моментом відмінним від нуля. Ці два стани співіснують в широкому інтервалі температур.

2. Вперше показано за допомогою даних по низькотемпературній теплоємності та температурній залежності магнітного моменту, що сполука $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ при зниженні температури спочатку при $T_{\text{Cur}} \approx 30,5 \text{ K}$ переходить в феримагнітний стан, при $T_{\text{Com}} \approx 17 \text{ K}$ існує точка магнітної компенсації, де магнітні моменти окремих підґраток вирівнюються, так що сумарний момент дорівнює нулю, далі при $T_{\text{c}}^{\text{onset}} \approx 5,5 \text{ K}$ відбувається перехід в надпровідний стан, а при $T_{\text{N}} \approx 2,8 \text{ K}$ відбувається перехід з феримагнітного в антиферомагнітний стан і надпровідність та магнетизм співіснують аж до найнижчих температур доступних в експерименті (1,5 K).

3. Вперше виміряно спектри андреєвського відбиття в точкових контактах $\text{Ag}-\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$. Встановлено, що залежності $\Delta(T)$ та $\Delta(H)$ при температурах нижче 2,7 K немонотонні, мають мінімум та максимум, що може бути пов'язано з існуванням переходу з феримагнітного в антиферомагнітний стан. Відсутність помітного пригнічення надпровідного параметру порядку Δ в області співіснування надпровідності та феримагнетизму, а також $2\Delta(0)/k_{\text{B}}T_{\text{c}} \approx 4$, яке перевищує значення 3,52, яке властиве теорії БКШ та справедливе для синглетних надпровідників зі слабким зв'язком, можуть бути ознаками наявності триплетного спарювання, яке менш чутливе до магнетизму.

4. Вперше в магнітних надпровідниках $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0,2, 0,3, 0,4$ та $0,6$), виявлено ефект Воллебена (“парамагнітний” ефект Мейснера) при вимірюванні температурної залежності магнітного моменту в полях 1–20 Е при охолодженні (режим FC). Ефект зменшується зі зниженням напруженості магнітного поля, і в полях нижче 1 Е з'являється діамагнітний відгук.

5. Вперше в немагнітній сполуці YRh_4B_4 виявлено ефект Воллебена, що свідчить про те, що такий ефект спостерігається не тільки в $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ надпровідниках, які містять магнітні іони. Зі зростанням величини магнітного поля додатний відгук у YRh_4B_4 зменшується, а не збільшується як у магнітних $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ сполуках, і стає меншим за діамагнітний відгук у полях $H > 20 \text{ E}$.

РОЗДІЛ 7. ОСОБЛИВОСТІ НАДПРОВІДНОГО СТАНУ В РІДКІСНО-ЗЕМЕЛЬНИХ БОРИДАХ $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ ТА $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$). СПІВІСНУВАННЯ НАДПРОВІДНОСТІ ТА МАГНЕТИЗМУ [8, 10, 11, 14, 15, 18, 21, 22]

Розділ присвячено детальному вивченню особливостей співіснування надпровідності та магнетизму в рідкісноземельному бориді родію з диспрозієм $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ в якому родій частково заміщується рутенієм, що призводить до змін в магнітній підсистемі та впливає на надпровідні характеристики. Разом з цим в розділі обговорюється як заміна одного магнітного рідкісноземельного іона Dy на інший Er впливає на надпровідні характеристики боридів $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x=0, 0,2$ та $0,4$).

В підрозділі 7.2. наведено результати вимірювання температурних та магнітопольових залежностей намагніченості, які показують що в бориді родію $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ перехід в надпровідний стан відбувається з феромагнітного. Показано, що ці два стани співіснують в широкому інтервалі температур.

В підрозділі 7.3. представлені результати дослідження температурної залежності теплоємності $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ нижче температури переходу в надпровідний стан в магнітних полях до 10 кЕ, знайдено ознаки присутності низькотемпературного магнітного перетворення та аномалії Шотки.

В підрозділі 7.4. наведено результати вимірювання температурних залежностей електроопору у нахилених магнітних полях ($\varphi = 0^\circ, 45^\circ$ та 90°) нижче температури надпровідного переходу та побудовано залежності $H_{c2}(T)$ в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Аналіз кривих $R(T)$ та $H_{c2}(T)$ показав, що найсильніше пригнічення надпровідності спостерігається для $\varphi = 45^\circ$. Поведінку $H_{c2}(T)$ проаналізовано в межах теорії Вертхамера–Гельфанда–

Хохенберга. Показано, що для $\varphi = 45^\circ$ значення параметра Макі $\alpha = 4,2$, що свідчить про зростання внеску спінового парамагнітного ефекту. Висунуто припущення, що виявлені особливості поведінки $R(T)$ та $H_{c2}(T)$ пов'язані з особливостями низькотемпературного магнетизму та/або триплетним механізмом надпровідного спарювання.

В підрозділі 7.5. наведено результати по дослідженню поведінки надпровідного параметра порядку Δ від магнітного поля. Особливу увагу зосереджено на немонотонних залежностях $\Delta(H)$ при різних температурах. Встановлено, що відношення $2\Delta/k_B T_c \approx 4$, що більше значення 3,52 для надпровідників для синглетних БКШ надпровідників. Описана вище поведінка надпровідного параметра порядку може бути зумовлена наявністю нетрадиційного механізму надпровідного спарювання, цілком імовірно триплетної природи.

В підрозділі 7.6. представлені результати аналізу отриманих експериментальних температурних залежностей електроопору та верхніх критичних полів $H_{c2}(T)$ у сполуках $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$). Виявлено, що $H_{c2}(T)$ має точку перегину при 3 кЕ, яка може бути пов'язана з магнітним упорядкуванням або переходом від звичайної синглетної до триплетної надпровідності. Залежності $H_{c2}(T)$ сполук було припасовано за допомогою теорії ВГХ з параметром Макі $\alpha > 0$, що вказує на те, що спин-парамагнітні ефекти, зумовлені магнітними обмінними взаємодіями, відіграють істотну роль у пригніченні надпровідності в цих сполуках. Це також вказує на наявність нетрадиційного механізму надпровідного спарювання.

Отримані результати мають суттєве значення для подальшого вивчення та пошуку надпровідників із триплетним механізмом спарювання, які можуть знайти застосування в сучасних технологіях наноелектроніки та спінтроніки, завдяки тому, що електричний струм у таких матеріалах, нижче переходу в

надпровідний стан, не тільки протікає без розсіювання, але й повністю поляризований за спином. Крім того, ці матеріали потенційно придатні для створення майоранівських станів — стабільних і стійких до зовнішніх впливів квантових об'єктів, на основі яких передбачається реалізація топологічних кубітів для квантових обчислювальних систем.

7.1. Вступ

В попередньому розділі ми розглянули особливості співіснування надпровідності та некомпенсованого магнетизму, навели ознаки присутності нетрадиційної надпровідності в рідкісноземельних боридах родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$. Разом з цим з літератури відомо [163], що часткове заміщення родію на рутеній в $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ може призвести до зміни типу магнітних взаємодій в підсистемі Dy, внаслідок зміни електронної структури і, як наслідок, РККІ-обмінної взаємодії, яка визначає тип магнітного впорядкування. В результаті такого заміщення змінюється й надпровідні параметри.

Необхідно звернути окрему увагу на те, що сполуки в яких родій заміщується на рутеній більш легко виготовити так щоб кристалична структура була тетрагональною об'ємноцентрованою типу LuRu_4B_4 (просторова група $I4/mmm$). Саме в сполуках з таким типом кристалічної структури спостерігалось співіснування надпровідності та магнетизму в широкому інтервалі температур. Для виготовлення сполук $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$, зі структурою типу LuRu_4B_4 , як було описано в розділі 2 цієї роботи, потрібно використати для синтезу високий тиск (близько 8 ГПа). При заміні родію на диспрозій рідкісноземельні борида $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$) зі структурою типу LuRu_4B_4 виготовлялись за допомогою аргонодугової плавки під атмосферним тиском, що значно простіше з технологічної точки зору.

В даному розділі досліджено надпровідність та магнетизм в сполуці $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ в якій родій частково заміщено на рутеній за допомогою різних методів таких як вимірювання температурних та польових залежностей магнітних властивостей, електроопору, мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття та теплоємності.

Разом з цим досліджено вплив на надпровідність у рідкісноземельних боридах родію заміни одного магнітного рідкісноземельного елемента на інший. Для цього було досліджено заміну європію на диспрозій у $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$).

Досліджені в даному розділі сполуки $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$), завдяки відносно простому методу виготовлення, співіснуванню надпровідності та некомпенсованого магнетизму в широкому інтервалі температур та достатньо високим значенням температур переходу в надпровідний стан, які вищі за гелієву можуть розглядатись як перспективні матеріали для практичного використання в надпровідній електроніці, в тому числі й для створення топологічних кубітів в квантових комп'ютерах.

7.2. Магнітні дослідження $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Особливості магнітовпорядкованого стану та співіснування з надпровідністю [18]

В даному підрозділі проаналізовано результати вимірювання магнітних властивостей $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Були досліджені температурна залежність динамічної магнітної сприйнятливості та магнітопольові залежності намагніченості.

Динамічна магнітна сприйнятливість (χ' — дійсна та χ'' — уявна частини) була виміряна на установці для вимірювання сприйнятливості Oxford Instruments. Вимірювання намагніченості проводили за допомогою вставки з вібраційним магнітометром на базі автоматизованого комплексу

Quantum Design PPMS-9T. Постійне магнітне поле створювалося за допомогою надпровідного соленоїда.

Перейдемо до аналізу результатів магнітних вимірювань. На рис. 7.1. представлено температурну залежність динамічної магнітної сприйнятливості (χ' — дійсна та χ'' — уявна частини), яка була виміряна на частоті 1,1 кГц в магнітному полі 1 Е. На залежності можна виділити дві особливості: максимум T_{FM} при температурі 19 К, що пов'язаний з магнітним впорядкуванням, та різкий спад на дійсній частині динамічної сприйнятливості нижче $T_c \approx 6,7$ К з переходом χ' від додатних до від'ємних значень — надпровідний перехід.

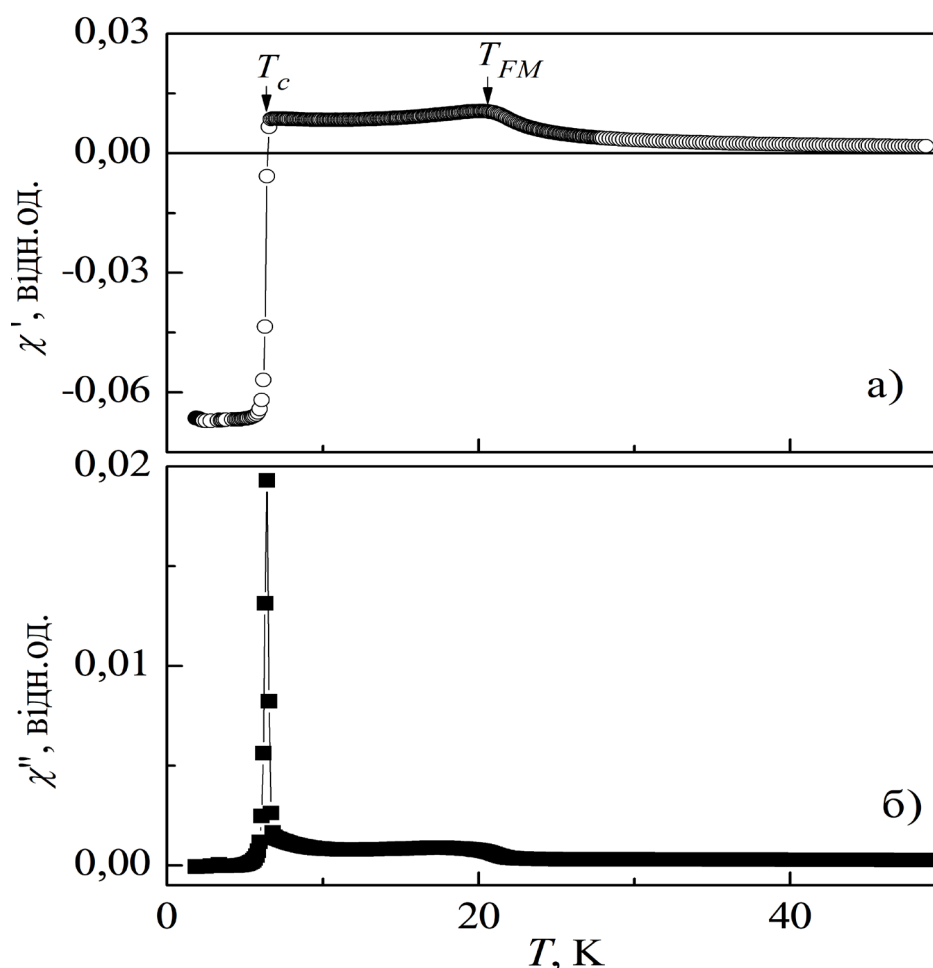


Рис. 7.1. Температурна залежність динамічної магнітної сприйнятливості (χ' — дійсна та χ'' — уявна частини), яка була виміряна на частоті 1,1 кГц в магнітному полі 1 Е.

На рис. 7.2. представлено температурну залежність зворотної величини дійсної частини магнітної сприйнятливості $1/\chi'$. Ця залежність є лінійною за високих температур і суттєво відхиляється від прямої поблизу переходу. Значення парамагнітної температури Кюрі (θ) є додатним за знаком та майже на 11 К менше за величиною, ніж критична температура, визначена екстраполяцією нелінійної залежності на вісь абсцис ($T_{\text{FM}} \approx 19$ К). Додатний знак θ скоріше свідчить на користь феромагнітного впорядкування, ніж антиферомагнітного або феримагнітного (в обох випадках θ від'ємна).

Обмінна взаємодія між атомами диспрозію в кристалічній ґратці $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ здійснюється за рахунок РККІ-взаємодії через електрони провідності. РККІ-обмінна взаємодія є далекодіючою та характеризується осцилюючим спаданням із відстанню. Комбінація такого типу обмінної взаємодії з доволі сильною магнітною анізотропією, характерною для більшості рідкісноземельних іонів, може призводити до утворення спіральних або зонтичних магнітних структур [278]. Не виключено, що і в досліджуваній сполуці $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ магнітна структура може бути спіральною або ще складнішою. Також зазначимо, що в низці рідкісноземельних боридів родію [279] виявлено, що ефекти внутрішньокристалічного поля є достатньо сильними, щоб чинити помітний вплив на магнетизм цих сполук і, як наслідок, призводити до відхилення залежності $1/\chi'(T)$ від закону Кюрі-Вейса та виникнення суттєвої анізотропії g -тензора іона Dy.

На рис. 7.3 представлено магнітопольові залежності намагніченості $M(H)$, побудовані за температур 2, 11, 18 та 50 К. Звертає на себе особливу увагу залежність $M(H)$ за температури 2 К (рис. 7.3 а). Нагадаємо, що ця температура менша за температуру магнітного впорядкування ($T_{\text{FM}} \approx 19$ К) і температуру надпровідного переходу ($T_c \approx 6,7$ К). У малих полях

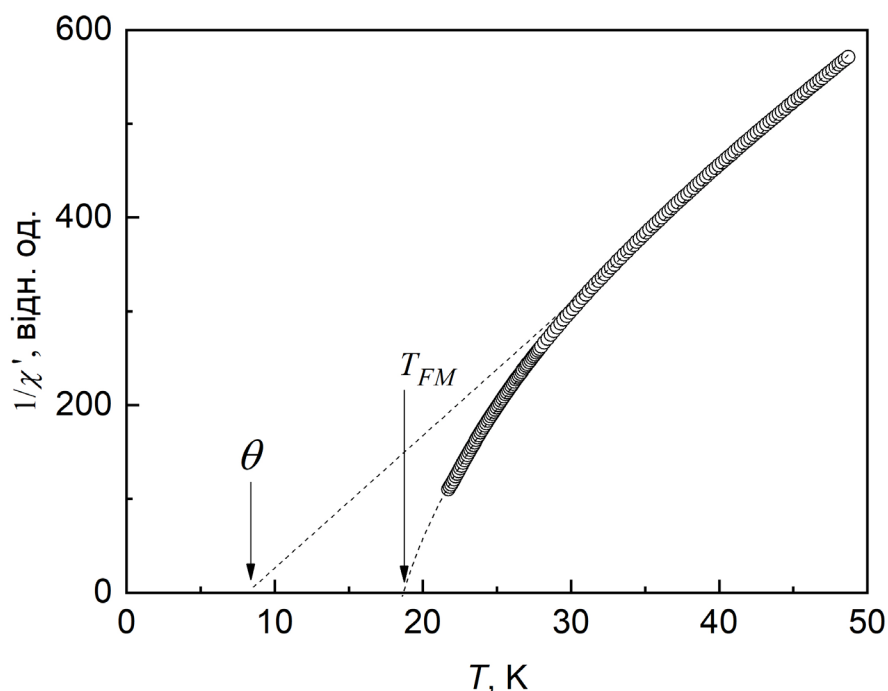


Рис. 7.2. Температурна залежність зворотної величини дійсної частини магнітної динамічної сприйнятливості χ' виміряна на частоті 1,1 кГц у магнітному полі 1 Е.

(приблизно до 700 Е), намагніченість від'ємна і її поведінка є типовою для надпровідників другого роду. Намагніченість має мінімум при 200 Е (H_{c1} — перше критичне поле), а потім вище за 700 Е (друге критичне поле) стає додатною. Далі аж до 0,4 Тл спостерігається гістерезисна область, а вище 1,5 Тл залежність $M(H)$ починає виходити на насичення. Поведінка залежності $M(H)$ при 2 К: насичення в порівняно невисоких магнітних полях і наявність гістерезису, є типовою для феромагнітних матеріалів. Таким чином, можна говорити про співіснування надпровідності та феромагнетизму, при цьому магнітне впорядкування з'являється при вищій температурі, ніж надпровідність: $T_{FM} \approx 19$ К, а $T_c \approx 6,7$ К. На рисунках 7.3б,в,г представлено зміну поведінки залежності $M(H)$ за різних температур, вищих за температуру надпровідного переходу. Поступово зі зростанням температури, як і у феромагнетиках, намагніченість насичення зменшується

за величиною і звужується петля гістерезису. За температури 50 К спостерігається типова парамагнітна поведінка $M(H)$ — лінійна залежність $M(H)$ аж до 6 Тл без помітного виходу на насичення.

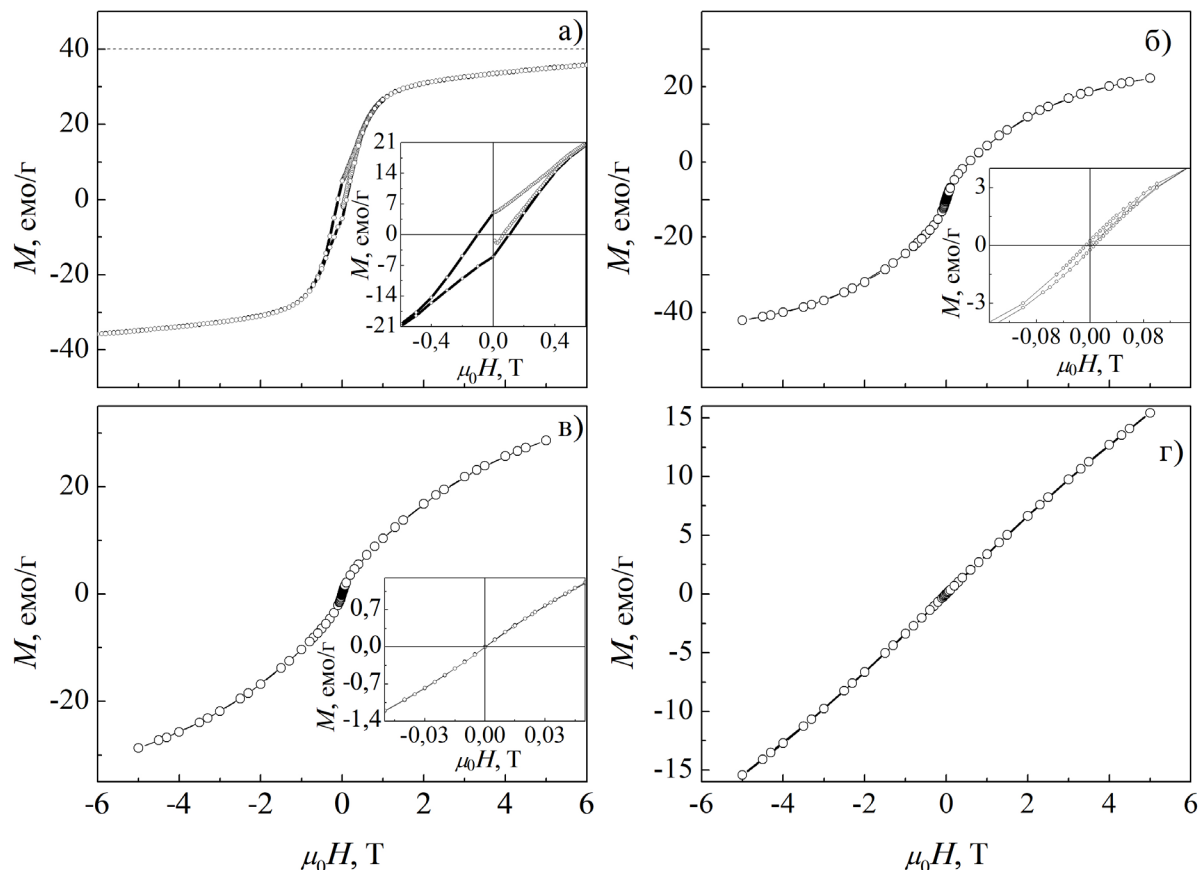


Рис. 7.3. Магнітопольова залежність намагніченості виміряна за температур 2 К (а), 11 К (б), 18 К (в) та 50 К (г) у магнітних полях до 6 Тл.

Зробимо оцінку величини магнітного моменту насичення на іон Dy^{3+} в одиницях магнетона Бора, використовуючи максимальну величину моменту при 2 К:

$$\mu_{\text{sat}} = M_r \cdot M_{\text{sat}} / n N_A \cdot \mu_B, \quad (7.1)$$

де M_r — молярна маса сполуки $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$, 544,41 г/моль;

M_{sat} — магнітний момент насичення, емо/г;

n — кількість іонів Dy^{3+} у формульній одиниці (у хім. формулі);

N_A — число Авагадро, $6,025 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$;

μ_B — магнетон Бора, $927 \cdot 10^{-23}$ ерг/Гс.

Отримане значення $\mu_{sat} \approx 6,2 \mu_B$ на іон Dy^{3+} , що значно менше від розрахованого для вільного іона Dy^{3+} значення $\mu_{sat} = g \cdot J = 10 \mu_B$, $g = 4/3$ для Dy^{3+} , а J — квантове число повного механічного моменту ($J = 15/2$ для Dy^{3+}). Така велика різниця між експериментальним та теоретичним значеннями магнітного моменту насичення $Dy_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$ пов'язана, вочевидь, з анізотропністю g -тензора і полікристалічною структурою зразка.

Раніше в низці робіт (наприклад, [279–281]) висловлювалася думка про можливість співіснування надпровідності та спіральних або синусоїдально модульованих магнітних станів із магнітною кореляційною довжиною набагато меншою, ніж надпровідна кореляційна довжина. Існуванню таких магнітних структур сприяє сильна магнітна анізотропія, яка дуже часто спостерігається в сполуках з Dy. Разом з тим, далі в **підрозділі 7.5** на підставі результатів мікроконтактних досліджень, буде висловлено припущення, що в $Dy_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$ може мати місце триплетна надпровідність (куперівське спарювання електронів провідності з паралельною орієнтацією спінів). Остання, може співіснувати з феромагнітним упорядкуванням, аналогічно до того, як це має місце в сполуці URhGe [248].

7.3. Низькотемпературна теплоємність магнітних надпровідників $Dy_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$ та $Dy_{0,6}Y_{0,4}Rh_4B_4$ [15]

В даному підрозділі наведено результати досліджень температурних залежностей теплоємності в магнітному полі для сполуки $Dy_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$ з частковим заміщенням родію на рутеній, яка порівнюється з теплоємністю ізоструктурної сполуки $Dy_{0,6}Y_{0,4}Rh_4B_4$ без такого заміщення.

Вимірювання теплоємності проводились на автоматизованому комплексі Quantum Design PPMS-9T релаксаційним методом в інтервалі температур 0,5–9 К і магнітних полях до 10 кЕ.

На рис. 7.4 представлено температурні залежності молярної теплоємності $C_M(T)$ сполук $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (а) та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ (б).

Вимірювання теплоємності $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ проводилося в інтервалі температур 0,4–8 К в магнітних полях 0, 2, 4, 5 та 10 кЕ (див. рис. 7.4а). На залежності $C_M(T)$ без магнітного поля при $T_c \approx 6$ К спостерігається максимум, типовий для переходу в надпровідний стан (λ — аномалія, яка представлена в збільшеному масштабі на вставці). Зі зростанням магнітного поля температура надпровідного переходу T_c зсувається в область нижчих температур. При цьому величина λ -аномалії зменшується і вона зникає в полі 10 кЕ. При температурах $T < 4$ К починається зростання теплоємності з максимумом при $T_{\max} \approx 1,5$ К, який пригнічується магнітним полем, а за $H = 10$ кЕ зникає.

Вимірювання теплоємності $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ проводили в інтервалі температур 1,8–9 К та в магнітних полях 0, 1, 2, 3, 4, 5 і 8 кЕ (див. рис. 7.4 б). Тут так же саме як і в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ на $C_M(T)$ спостерігається максимум, типовий для переходу в надпровідний стан (λ -аномалія, що представлена у збільшеному масштабі на вставці), але за більш високої температури $T_c \approx 6,6$ К. При цьому видно, що в даній сполуці аномалія більш чітко виражена ніж у сполуці $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$. Зі зростанням поля температура λ -аномалії зсувається в ділянку нижчих температур з тієї самої причини, що й у попередньому випадку, а величина максимуму зменшується, але він ще помітний у полі 8 кЕ. За температур $T < 4$ К у $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$, як і в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$, (аж до мінімальної температури в даному експерименті 1,8 К) спостерігається зростання теплоємності. Цілком можливо, що в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ за нижчої температури на $C_M(T)$ існує максимум.

Аналізуючи результати експериментальних досліджень залежностей $C_M(T)$ для $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ можна відзначити наступне. Перш за все, температура надпровідного переходу в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ не набагато нижче, ніж у $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Це може бути обумовлено змінами в електронній структурі, які виникають при заміні родію на рутеній. У Rh на один електрон більше у $4d$ -підоболонці: $4d^8$ проти $4d^7$ у Ru.

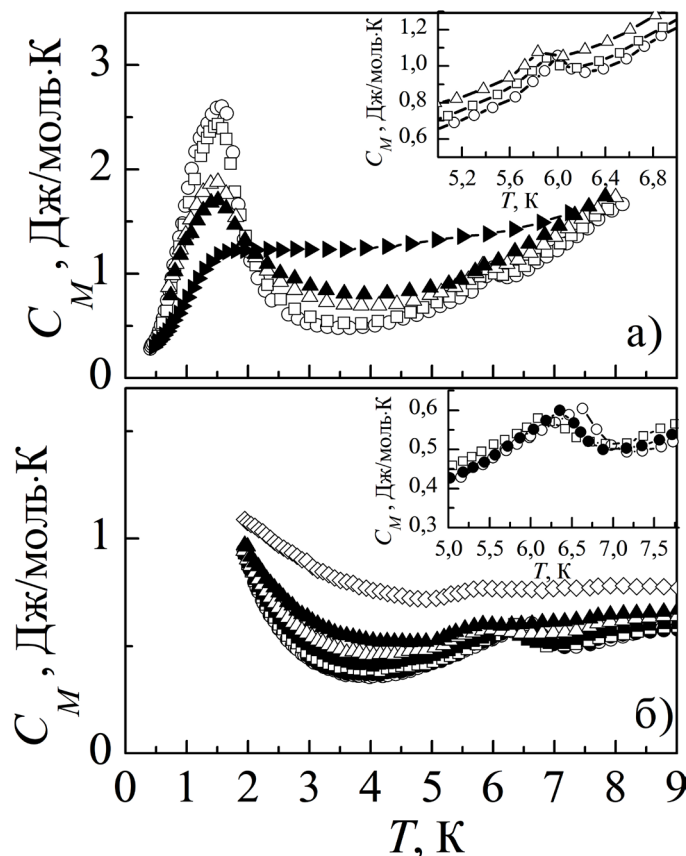


Рис.7.4 Температурні залежності молярної теплоємності $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (а) та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ (б) як за відсутності, так і за наявності різних магнітних полів ($\circ$ — $H = 0$, $\bullet$ — $H = 1$ кЕ, $\square$ — $H = 2$ кЕ, $\blacksquare$ — $H = 3$ кЕ, $\triangle$ — $H = 4$ кЕ, $\blacktriangle$ — $H = 5$ кЕ, $\diamond$ — $H = 8$ кЕ, $\blacktriangleright$ — $H = 10$ кЕ). На вставках наведено частину цих залежностей у збільшеному масштабі поблизу переходу в надпровідний стан.

Це впливає на ступінь локалізації/делокалізації електронів і, відповідно, на провідність, надпровідність та магнетизм. Більш заповнені $4d$ -рівні родію,

розташовані енергетично нижче, можуть сприяти інтенсивнішій гібридизації з p -орбіталями легких елементів (зокрема, бору) в інтерметалевих сполуках. Разом з тим, $4d$ -рівні рутенію менш заповнені, і його сполуки часто характеризуються більш локалізованим характером електронних станів (іноді наближеним до магнітної поведінки). Родій у сполуках, як правило, немагнітний, має високий ступінь делокалізації електронів. У той самий час, наявність рутенію в сполуках може призводити й до появи магнітного впорядкування. Тому поза всяким сумнівом часткова заміна родію на рутеній впливає і на надпровідність, а також змінює РКІ-обмінну взаємодію між іонами Dy, що було показано у роботі [282]. Водночас, як було показано вище в **підрозділі 7.2**, сполука $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ проявляє феромагнітні властивості, тоді як $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ характеризується феримагнітним порядком. У рамках моделі колінеарних магнітних структур феромагнетизм, як правило, чинить сильніший пригнічуваний вплив на надпровідність за рахунок однорідного внутрішнього обмінного поля. Однак у цьому разі критична температура T_c у феромагнітній сполуці не тільки не знижена, а й навіть незначно вища, ніж у феримагнітному. Це може свідчити про те, що в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ реалізується неколінеарна магнітна структура, наприклад, типу конічного гелікоїда або спірального порядку. У подібних структурах розподіл величини і напрямку магнітного моменту є просторово неоднорідним, що може призвести до ефективного усереднення і ослаблення локального впливу магнітного порядку на надпровідний стан. Це, своєю чергою, може пояснити менший ефект розпарювання куперівських пар і, як наслідок, вищу спостережувану T_c . Також необхідно враховувати можливе існування в цьому типі сполук триплетної надпровідності, яка менше піддається впливу внутрішнього магнетизму ніж звичайна синглетна.

Нижче 4 K у $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ спостерігається максимум молярної теплоємності при температурі близько 1,5 K (рис. 7.4a). Такий максимум

може бути інтерпретований як магнітний фазовий перехід, наприклад із феримагнітного стану в антиферромагнітний. В попередньому **розділі 6** даної дисертаційної роботи було показано, що в сполуці $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ з більшим вмістом диспрозію, нижче 2,7 К також спостерігається магнітний перехід феримагнетик–антиферромагнетик. Необхідно звернути увагу, що вигляд низькотемпературної особливості в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (пагорбоподібна несиметрична форма аномалії) та поведінка в магнітному полі (максимум зі зростанням магнітного поля зсувається в ділянку більш високих температур та поступово розмивається) може свідчити про присутність за низьких температур додаткового внеску від ядерної аномалії Шоткі. Остання може бути пов'язана з тим, що основний стан ядра диспрозію з $I = 5/2$ розщеплюється під дією внутрішніх обмінного або гіпернадтонкого полів на 6 еквідістантних ядерних енергетичних рівнів. Таким чином, спостережуваний пік може бути результатом магнітного фазового переходу і внеску від ядерної аномалії Шоткі.

У сполуці $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ за низьких температур ($T < 4$ К, рис. 7.4б) спостерігається зростання теплоємності зі зниженням температури, яке за $T < 1,5$ К може завершуватися формуванням максимуму, подібно до сполуки $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$. Зростаюча ділянка $C_M(T)$ у $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ зі зростанням магнітного поля зсувається в ділянку більш високих температур, що збігається з тим, що раніше спостерігалось в сполуці $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$. Вищеописана особливість поведінки C_M нижче 4 К у $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ так само, як і у $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$, можна пояснити появою магнітного фазового переходу та додатковим внеском від ядерної аномалії Шоткі за низьких температур.

Для більш точного з'ясування природи низькотемпературної аномалії в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$, необхідне обчислення магнітного вкладу в теплоємність (шляхом вилучення від теплоємності магнітних сполук

теплоємності немагнітних ізоструктурних компаундів). Такі сполуки поки що не синтезовано, проте їхнє приготування планується в майбутньому.

7.4. Анізотропія електричного опору та верхнього критичного поля в магнітному надпровіднику $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ [11, 14]

Вимірювання електроопору зразків $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ проводили на автоматизованому комплексі Quantum Design PPMS-9T з використанням стандартної чотирьохзондової схеми на змінному струмі ($I = 8 \text{ мА}$, $f = 97 \text{ Гц}$) в інтервалі температур 2–12 К і магнітних полях до 3,6 Тл. Постійне магнітне поле створювалося надпровідним соленоїдом.

Вставку було оснащено системою автоматичного обертання підкладки з зразком навколо горизонтальної осі за допомогою високоточного крокового двигуна, що дало змогу здійснити вимірювання температурної залежності опору $R(T)$ при кутах нахилу магнітного поля $\varphi = 0^\circ$, 45° та 90° (φ — кут між напрямками електричного струму та зовнішнього магнітного поля, $\varphi = 0^\circ$ — $I \parallel H$, $\varphi = 90^\circ$ — $I \perp H$). Для $\varphi = 0^\circ$ та $\varphi = 45^\circ$ вимірювання проводилися в магнітних полях 0–9 кЕ, тоді як для $\varphi = 90^\circ$ в 0–36 кЕ.

На рис. 7.5 зображено температурні залежності електроопору $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ у магнітних полях 0–36 кЕ для трьох орієнтацій поля — $\varphi = 0^\circ$ (рис. 7.5а); $\varphi = 45^\circ$ (рис. 7.5б); $\varphi = 90^\circ$ (рис. 7.5в). Залежності $R(T)$ в діапазоні полів 0–6 кЕ мають вигляд, типовий для переходу в надпровідний стан (різкий спад електроопору нижче за T_c і його зникнення за нижчих температур). Інша поведінка $R(T)$ спостерігається в полях, більших за 6 кЕ, для випадку $\varphi = 45^\circ$. На відміну від інших орієнтацій магнітного поля, у цьому випадку вже в полі 8 кЕ спад електроопору спостерігається лише до деякого кінцевого значення $R_{\min} \approx 0,45 R_N$, а потім при подальшому зниженні

температури електроопір різко зростає. З подальшим зростанням поля до 9 кЕ, спостережуваний мінімум на $R(T)$ зміщується в ділянку нижчих температур і сильно зменшується за глибиною ($R_{\min} \approx 0,9 R_N$). Таким чином, можна стверджувати, що надпровідність за орієнтації магнітного поля $\varphi = 45^\circ$ (рис. 7.5б) починає руйнуватися в полях, набагато менших, ніж для орієнтацій $\varphi = 0^\circ$ та $\varphi = 90^\circ$.

Достатньо сильна анізотропія залежностей $R(T)$ може бути зумовлена наявністю текстури (переважної орієнтації окремих кристалітів) у полікристалічному зразку, неколінеарного магнітовпорядкованого стану, який співіснує з надпровідним, а також триплетного надпровідного спарювання, для якого характерні занулення параметра порядку вздовж деяких напрямків. Беручи це до уваги, наявність мінімуму на $R(T)$ при $\varphi = 45^\circ$ можна пояснити, по-перше, сильнішим зростанням величини магнітного моменту вздовж цього напрямку порівняно з іншими орієнтаціями, що характерно для неколінеарної магнітної структури типу конічного гелікоїда або іншого різновиду спірального порядку. Зростання магнітного моменту до певної величини може призводити до істотного пригнічення надпровідного стану вже в полях > 6 кЕ для $\varphi = 45^\circ$ в той час як, для інших орієнтацій за цих полів величини обмінної взаємодії недостатньо для придушення надпровідності і спостерігається звичайний спад електроопору до нуля. По-друге, не можна виключати і наявність триплетного спарювання, параметр порядку в якому може мати має різну величину вздовж певних напрямків. Щілина дорівнює нулю вздовж нодального напрямку та має максимальне значення вздовж антинодального. Схематично це зображено на рисунку 7.6.

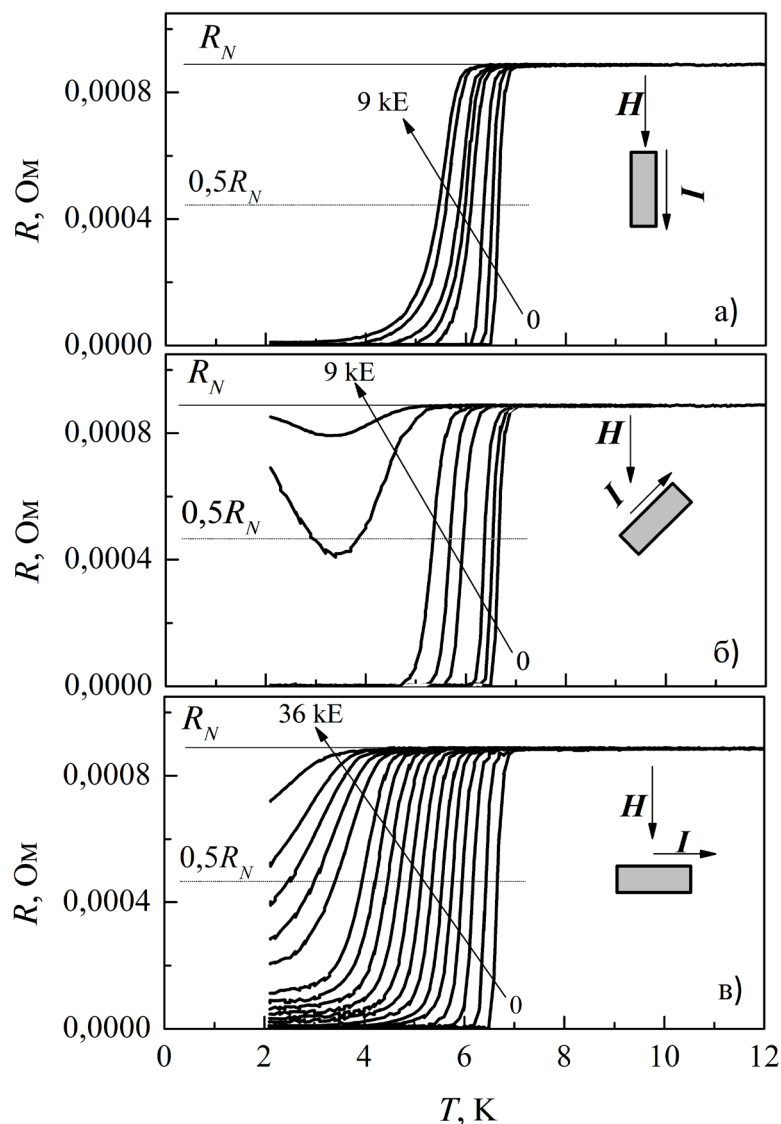


Рис. 7.5. Температурні залежності електроопору $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ для трьох орієнтацій магнітного поля відносно зразка: $\varphi = 0^\circ$, $I \parallel H$ (а); $\varphi = 45^\circ$ (б); $\varphi = 90^\circ$ $I \perp H$ (в) у магнітних полях 0, 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9 кЕ для $\varphi = 0^\circ$ (а), $\varphi = 45^\circ$ (б) та 0–36 кЕ з кроком 2 кЕ для $\varphi = 90^\circ$ (в).

Мінімум на $R(T)$ у магнітному полі спостерігався раніше і в інших магнітних надпровідниках, наприклад, NdRh_4B_4 [191] та $\text{Dy}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ [192], та був пов'язаний з індукованим магнітним полем впорядкуванням іонів Nd або Dy за $T_M < T_c$, що руйнувало надпровідний стан. Водночас наш випадок вирізняється тим, що надпровідність та магнітне впорядкування, яке

з'являється за $T_M > T_c$, співіснують і нижче T_c , а мінімум є наслідком зміни вже наявної магнітної структури під дією магнітного поля певної орієнтації. Крім того, в зазначених вище сполуках існування мінімуму на $R(T)$ не залежало від напрямку магнітного поля.

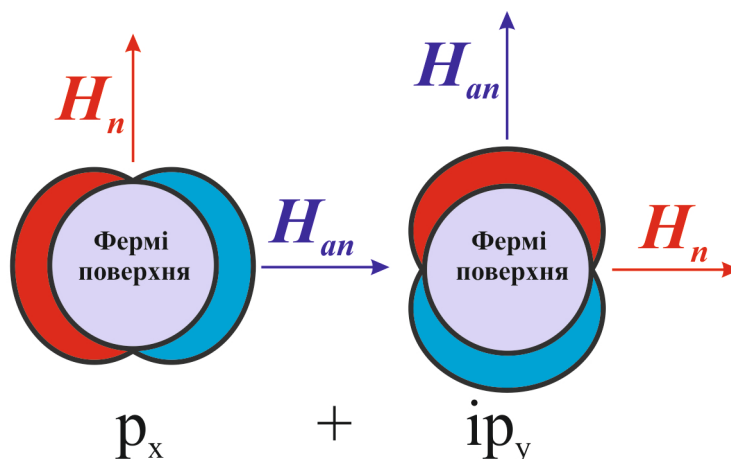


Рис. 7.6. Схематичне зображення симетрії надпровідної щілини в триплетному надпровіднику. Червоними стрілочками зображене магнітне поле H_n вздовж нодального напрямку, а блакитними стрілочками — магнітне поле H_{an} вздовж антинодального напрямку.

Використовуючи дані рис. 7.5, були знайдені експериментальні значення верхніх критичних полів і побудовано температурні залежності $H_{c2}(T)$, рис. 7.7. В якості $H_{c2}(T)$ приймалися значення магнітного поля, за яких $R = 0,5R_N$ (R_N — електричний опір зразка в нормальному стані). На рис. 7.7 показано пунктиром криві, які побудовані з розрахункових даних, отриманих у рамках ВГХ теорії [193]. Вирази, застосовані для припасування експериментальних даних, наведено в розділі 4 (вирази (4.1), (4.2) та (4.3)).

У розрахунках як параметри припасування застосовували: α — параметр Макі, що характеризує відносний внесок спінових парамагнітних та орбітальних ефектів за відсутності спин-орбітального розсіювання та λ_{so} — параметр спин-орбітального розсіювання. Було знайдено, що для

$\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 90^\circ$ — $\alpha = 0$, $\lambda_{so} = 0$, тобто присутній тільки орбітальний внесок, а для $\varphi = 45^\circ$ — $\alpha = 4,2$, $\lambda_{so} = 0$, тобто є присутнім суттєвий внесок від спінових парамагнітних ефектів.

З рис. 7.7 видно, що для $\varphi = 0^\circ$ експериментальні значення $H_{c2}(T)$ при температурах, нижчих за $0,8 T_c$, виявляються більшими за розрахункові. Це можна пояснити різними причинами, серед яких: наявність анізотропії (може призводити до збільшення критичного поля на 20–30 %) [283], присутність сильного зв'язку в надпровідному конденсаті (H_{c2} може зростати в 1,3 рази) [196]. Крім того, не виключається й причина, пов'язана з присутністю в цій сполуці триплетної надпровідності, залежність $H_{c2}(T)$ для якої відрізняється від тієї, що спостерігається в синглетних надпровідниках. Можлива присутність в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ сильного зв'язку та/або триплетної надпровідності впливає з даних по дослідженню надпровідної щілини цієї сполуки, що буде детально розглянуто в наступному підрозділі цієї роботи. Згідно з даними з мікроконтактних досліджень відношення $2\Delta/k_B T_c$ в даному матеріалі може досягати 4 і навіть більш високих значень, що вище значення 3,52 для традиційних надпровідників зі слабким зв'язком.

Оцінювання значень орбітального критичного поля проводилося за формулою з теорії ВГХ [193] (вираз (4.4) в розділі 4).

Розрахункове значення $H_{c2}^{\text{orb}} \approx 38 \text{ kE}$ для $\varphi = 0^\circ, 45^\circ$ та 90° , що пояснюється приблизно рівним початковим кутом нахилу кривих $H_{c2}(T)$ поблизу T_c .

У випадку $\varphi = 0^\circ$ та 90° , як зазначалося вище, параметр Маке $\alpha = 0$ і, отже, спінові парамагнітні ефекти несуттєві. Оцінку величини критичного

парамагнітного поля $H_{c2}^p(0)$ можна провести, скориставшись межею Чандрасекара-Клогстона $\mu_0 H_{c2}^p(0) = 1,84 T_c$ [Тл] [194, 195]. Значення $H_{c2}^p(0) \approx 12,25$ Тл $\approx 122,5$ кЕ.

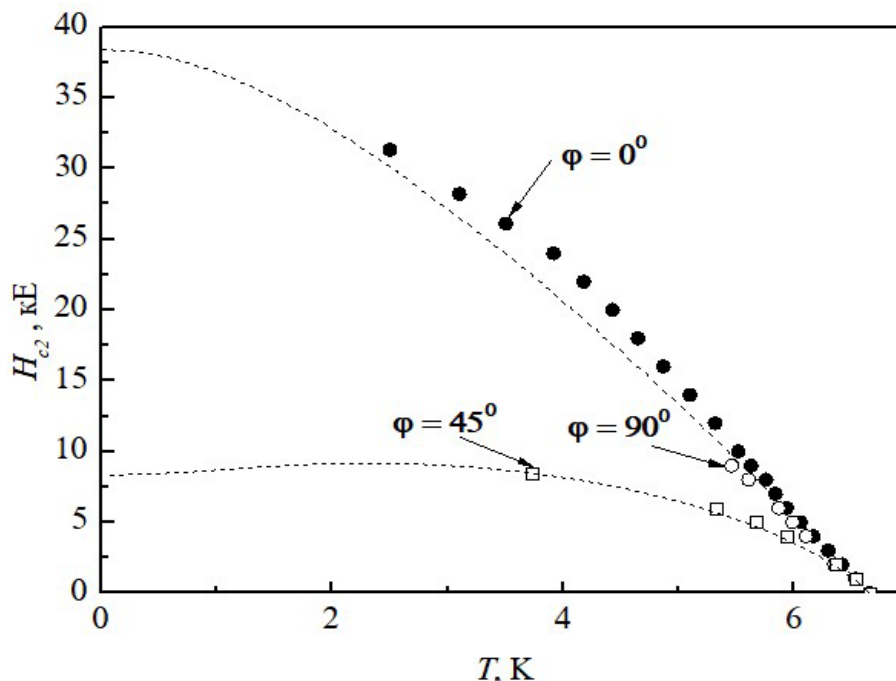


Рис. 7.7. Залежності верхнього критичного магнітного поля від температури $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ для $\varphi = 0^\circ$ ($\bullet$), $\varphi = 45^\circ$ ($\square$) и $\varphi = 90^\circ$ ($\circ$). Пунктиром позначено криві, побудовані з розрахункових даних, отриманих у рамках теорії ВГХ.

Для $\varphi = 45^\circ$ — параметр Макі $\alpha = 4,2$ тобто спостерігається дуже сильне зростання внеску від спінових парамагнітних ефектів порівняно з випадками $\varphi = 0^\circ$ та $\varphi = 90^\circ$.

Для значень $\alpha > 0$ для розрахунку критичного поля можна скористатися формулою з [284]:

$$H_{c2}(0) = \frac{H_{c2}^{orb}(0)}{\sqrt{1 + \alpha^2}} \quad (7.1)$$

$H_{c2}(0) \approx 8,8$ кЕ, тобто значення критичного поля знижується приблизно в 4,3 раза порівняно з випадком, коли $\varphi = 0^\circ$ та 90° .

Враховуючи, що, згідно з Макі [284]:

$$\alpha = \sqrt{2} \frac{H_{c2}^{orb}(0)}{H_{c2}^p(0)} \quad (7.2)$$

Для випадку $\varphi = 45^\circ$ розрахункове значення критичного парамагнітного поля за виразом (7.2) становить $H_{c2}^p(0) \approx 12$ кЕ, що на порядок менше, ніж для випадків $\varphi = 0^\circ$ та $\varphi = 90^\circ$. Істотне зниження величини критичного поля може бути наслідком, як йшлося вище, існування в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ неколінеарної магнітної структури з просторово неоднорідним розподілом магнітного моменту. У магнітному полі певної орієнтації магнітовпорядкований стан починає більш ефективно руйнувати надпровідність, що, зокрема, знаходить відображення в істотному зниженні парамагнітного критичного поля, відповідального за руйнування надпровідності в результаті розвороту спінів електронів куперівських пар під дією магнітного поля. Водночас, не можна виключати і наявність триплетного спарювання, параметр порядку в якому має різну величину вздовж певних напрямків. Щілина дорівнює нулю вздовж нодального напрямку та має максимальне значення вздовж антинодального, як це відображено на рисунку 7.6.

Для додаткового вивчення впливу нахилу магнітного поля на придушення надпровідності було побудовано залежності електроопору від кута $R(\varphi)$ в інтервалі $0-360^\circ$ рисунок 7.8. Залежність $R(\varphi)$ побудована при фіксованому значенні температури та магнітного поля. Зафарбованим кружечком (●) позначено кутову залежність $R(\varphi)$ за температури 5,75 К, що відповідала середині надпровідного переходу на $R(T)$ в полі 8 кЕ. Зі збільшенням кута нахилу омічні втрати зростають до максимального значення, що дорівнює R_N за умови $\varphi = 45^\circ$, потім ідуть на спад із мінімумом при $\varphi = 90^\circ$. Усі мінімуми повторюються через 180° , а максимуми через 90° . Величина електроопору в мінімумах при 0° , 180° та 360° відрізняється від 90° и 270° . Мінімальні омічні втрати спостерігаються при кутах 90° та 270° .

Таким чином надпровідність найбільш сильно пригнічується в магнітних полях, які мають кут нахилу кратний 45° , а поля з нахилами кратними 90° мають найслабший вплив на руйнування надпровідності.

На рис. 7.8 пунктирною лінією позначено експериментальні дані, отримані за температури 9 К у полі 8 кЕ. За цієї температури зразок перебував у нормальному стані. Добре видно, що в цьому випадку електроопір не залежить від кута нахилу магнітного поля. З цього випливає, що нахилені магнітні поля помітно впливають на резистивні властивості надпровідного стану, але не нормального.

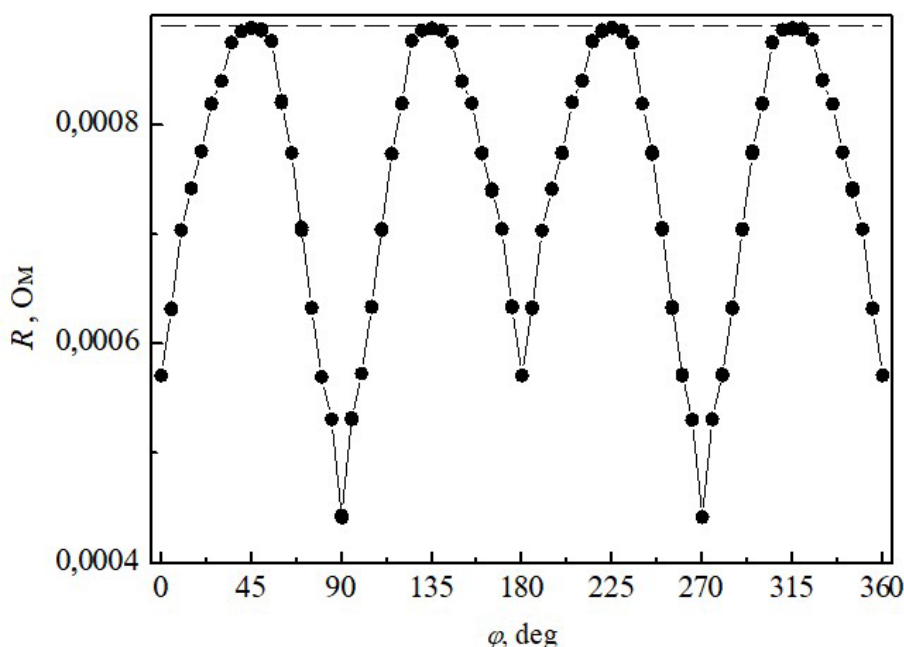


Рис. 7.8. Залежності електроопору $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ від кута φ в діапазоні $0-360^\circ$ для температури 5,75 К, що відповідає середині надпровідного переходу на $R(T)$ у полі 8 кЕ (●). Пунктиром позначено дані при 9 К у полі 8 кЕ (нормальний стан).

Поведінка кутових залежностей електроопору в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ корелює з тією, що спостерігалась у роботі [285], в якій досліджувалися кутові залежності електронного вкладу в теплоємність триплетного надпровідника Sr_2RuO_4 нижче переходу у надпровідний стан за фіксованих

температур та магнітних полів. У цій сполуці також спостерігалися осциляції, які могли бути пов'язані з наявною триплетною симетрією параметра порядку в цій сполуці.

7.5. Мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Особливості поведінки магнітопольових залежностей надпровідного параметру порядку [8, 10]

В даному підрозділі досліджено надпровідний стан в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ за допомогою аналізу поведінки магнітопольових залежностей надпровідного параметру порядку, який було знайдено зі спектрів, отриманих за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреєвського відбиття.

Досліджувалися мікроконтактні спектри андреєвського відбиття ($dI/dV(V)$ -характеристики) N–S контактів у широкому інтервалі напруг, що значно перевищували щільні значення. Це дозволяло контролювати поведінку надлишкового (андреєвського) струму та виключати з розгляду нестабільні контакти. Спектри реєструвалися на свіжих зламах невеликих (2–3 мм у поперечнику) зразків, відламаних від масивного злитка. Як контр-електрод використовували тонкий золотий дріт (Au) діаметром $\sim 0,1$ мм, який попередньо механічно загострювали, а потім хімічно травили.

Більшість вимірювань було виконано при 1,6 та 4,2 К у магнітних полях, що варіюються від нульового до критичних значень. Також, з метою визначення критичної температури початку надпровідного переходу було виміряно кілька температурних наборів спектрів в інтервалі від 1,6 К і до критичної температури. Прийнятна електрична та механічна стабільність контактів досягалася тільки на контактах з опором R_N , що не перевищує кілька десятків Ом (R_N — опір контакту в нормальному стані). Визначення розміру точкових контактів на основі досліджуваного з'єднання ускладнене через відсутність у літературі відомостей про його основні електронні

характеристики. Судячи зі значної величини надлишкового струму I_{exc} у відібраних для аналізу контактах, можна стверджувати про реалізацію спектроскопічного режиму в даних експериментах, коли розмір контакту менший або хоча б порівнянний з непружною довжиною вільного пробігу електронів.

Мікроконтактні спектри $dI/dI(V)$ вимірювалися із застосуванням стандартного модуляційного методу та синхронного детектування й одночасно записувалися на комп'ютері. Обробка спектрів проводили на основі модифікованої теорії Блондера–Тінкема–Клапвіка (БТК) [53, 56, 227], яку широко використовують для параметризації точкових N–S контактів. Незважаючи на низку серйозних спрощень, прийнятих у цій теорії, її використання дає змогу адекватно описувати надпровідні характеристики звичайних синглетних надпровідників з ізотропною щільною функцією $\Delta(k)$. Крім того, для анізотропних надпровідників у монокристалічній або, принаймні, грубозернистій модифікації ця теорія дає змогу якісно оцінити кутову залежність $\Delta(k)$ у режимі спрямованої мікроконтактної спектроскопії за умови значної відмінності фермівських імпульсів у контактуючих електродах. Це пов'язано з тим, що растр квазічастинок, які інжектуються з нормального металу, значно звужується в міру відношення фермівських імпульсів k_{FN} / k_{FS} [52, 286]. Такому ефекту звуження сприяє і передбачувана геометрія зони контакту у вигляді подовженого каналу, що зумовлено методикою приготування контактів. У модифікованій теорії БТК окрім двох основних параметрів щільного Δ та бар'єрного Z , що характеризує прозорість N–S границі, додатково вводять параметр розмиття спектрів Γ , що описує як процеси руйнування куперівських пар, так і неоднорідний розподіл Δ в ділянці контакту.

На рис. 7.9 представлено типовий магнітно-польовий набір мікроконтактних спектрів, $dI/dV(V)$, для $\text{Au-Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ контакту з нормальним опором $R_N \approx 3,7$ Ом, записаний у різних магнітних полях ($0-H_{c2}$) за температури 1,6 К. Подібні магнітно-польові набори спектрів реєструвалися на всіх без винятку стабільних контактах, на яких вдавалося провести повний цикл вимірювань, у температурному інтервалі приблизно від 1,6 до 2 К. Загалом їх виявилось понад десять із R_N , що досягає ~ 20 Ом. Подібна поведінка спектрів проявлялася і на численних нестабільних контактах, що зазнавали електричних або механічних впливів, унаслідок чого повного набору спектрів для них не вдавалося виміряти.

Про високу якість досліджених контактів свідчить значна величина надлишкового (андреєвського) струму I_{exc} , який мало змінюється в защілинній області напруг ($V \gg \Delta/e$). Для контактів, спектри яких представлено на рис. 7.9 та 7.11 ця величина становить відповідно близько 50 % та 80 % від теоретично очікуваного значення.

Очевидно, що з урахуванням тривимірної структури контакту, ці значення виявилися б дещо завищеними, хоча і не набагато, з огляду на різницю фермівських імпульсів у електродах, що контактують, та передбачувану форму зони контакту у вигляді подовженого каналу.

Температура початку надпровідного переходу, яка визначається за початком появи помітного максимуму при нульовій напрузі зміщення на $dI/dV(V)$ кривій, виявилася в межах 6,7–6,9 К, що мало відрізняється від значень, виміряних на масивному зразку за допомогою теплоємності, електроопору та намагніченості. Цей факт ще раз підтверджує досить високу якість точкових контактів, які досліджувались. В порівнянні з раніше дослідженою сполукою $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (розділ 6) критична температура виявилася приблизно на 1 К вищою. Це підвищення може бути зумовлене меншим вмістом магнітного Dy.

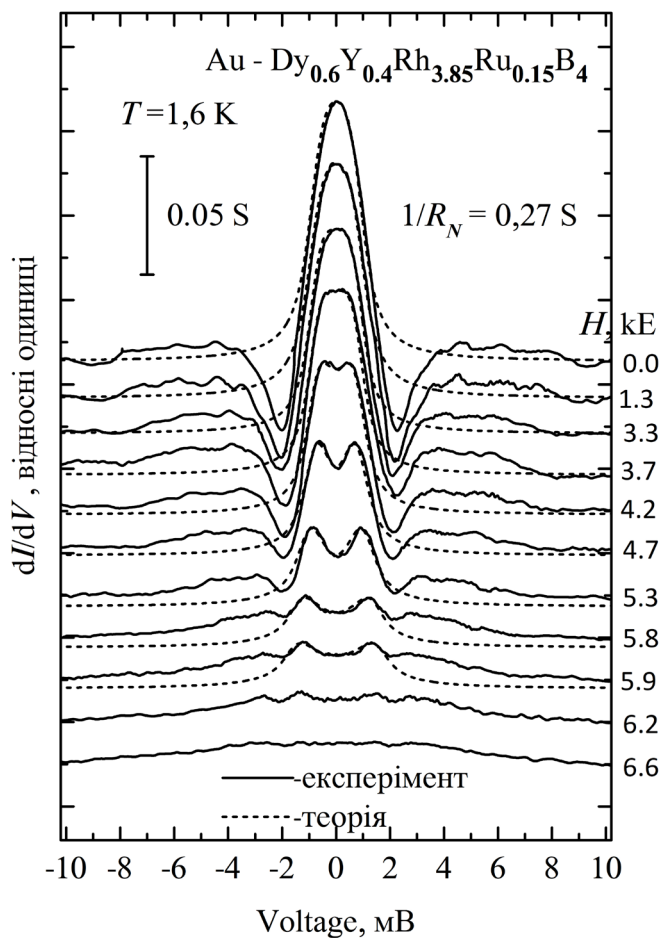


Рис.7.9 Набір андреєвських спектрів $dI/dV(V)$ для типового контакту з опором у нормальному стані $R_N \approx 3,7$ Ом за температури $T = 1,6$ К. Апроксимація спектрів за моделлю БТК наведена штриховими кривими. Значення магнітного поля зазначено біля кожної кривої. У результаті припасування було виявлено зростання безрозмірного бар'єрного параметра Z зі збільшенням поля, кЕ: 0,10 (0); 0,13 (2,63); 0,16 (3,29); 0,26 (3,95); 0,34 (4,48); 0,42 (5,21); 0,34 (6,06), тоді як параметр розмиття $\Gamma \approx 0,1$ меВ залишався незмінним. Для наочності криві довільно зміщено по вертикалі.

Візуально було важко виявити суттєві відхилення температурних залежностей мікроконтактних спектрів, що реєструвалися в нульовому магнітному полі, від тих, які властиві традиційним надпровідникам. Водночас під час вимірювань у магнітному полі поблизу 1,6 К поведінка

спектрів (рис. 7.9) ставала різко відмінною від тривіальної. Один із прикладів тривіальної поведінки мікроконтактних спектрів у магнітному полі для танталу наведено на рис. 7.10 з роботи [287]. Магнітопольові спектри точкових контактів на основі $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ мають дві суттєві відмінності. По-перше, у нульовому магнітному полі на спектрах поблизу $V = 0$ немає подвійних щілинних максимумів, які повинні виникати за розбіжності фермівських імпульсів у межуючих електродах або за появи тонкого діелектричного шару на N–S границі [53], що є цілком справедливим для звичайних надпровідників.

Однак, у разі нетрадиційних надпровідників, таких як купрати та важкоферміонні сполуки, а також пніктиди та халькогеніди заліза, що контактують із N–електродом із набагато більшим значенням k_{FN} , інтенсивність щілинних максимумів дуже слабо або зовсім не корелює з величиною відношення $k_{\text{FN}}/k_{\text{FS}}$, що аж ніяк не узгоджується з класичною теорією. Така сама ситуація спостерігалася й у сполуки $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, мікроконтактні спектри якої описано в **розділі 5** цієї роботи, де фермівські швидкості v_{F} у контактуючих електродах відрізнялися щонайменше у 8 разів, і відповідно мав би реалізовуватися тунельний режим із глибокими щілинними максимумами та практично повною відсутністю андреєвського струму. Проте, спектри виявилися чисто андреєвського типу зі слабкими щілинними максимумами або зовсім без них. Уперше на цю розбіжність звернули увагу й запропонували пояснення в роботі [232]. Автори припустили, що в ділянці N–S контакту перенормування електронної маси, що визначає ефективну фермівську швидкість v_{F} , набагато слабкіше, ніж у масивному матеріалі, що й призводить до істотного відхилення щілинної структури екзотичних надпровідників від очікуваних результатів згідно теорії БТК [53].

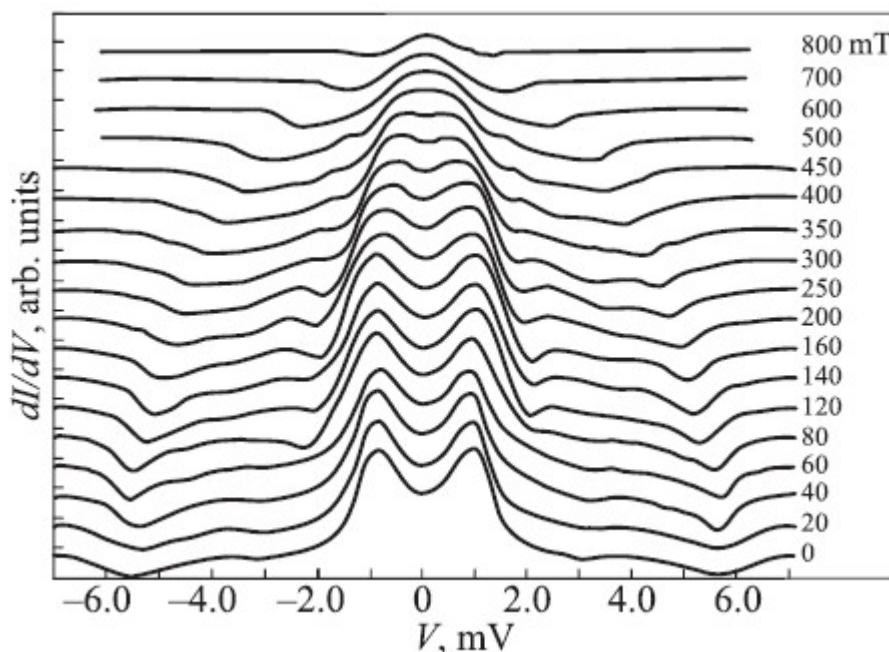


Рис. 7.10. Залежність динамічної провідності від прикладеної напруги для точкового контакту Та–Аг ($R = 3,56$ Ом, $T = 1,5$ К) у різних магнітних полях (0–899 мТл) з роботи [287].

Друга, суттєвіша, відмінність мікроконтактних спектрів андреєвського відбиття $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$, які були виміряні при 1,6 К (рис. 7.9), від класичного вигляду виявляється в посиленні щільної структури при збільшенні магнітного поля. Спочатку, ще за відносно малих значень напруженості магнітного поля спостерігається розширення центрального максимуму, зумовленого андреєвським відбиттям. Починаючи з деяких магнітних полів, на спектрах починають формуватися класичні подвійні максимуми, як у N–S контактах на основі традиційних надпровідників. Особливо незвичайним є те, що за подальшого зростання поля відбувається збільшення їхньої інтенсивності до певного рівня, після чого процес іде у зворотному напрямі, закінчуючись майже повним придушенням зазначених максимумів. Відповідно зростають і електричні напруги, що відповідають

максимумам енергетичної щільності доти, доки не досягнуть деякої стабільної величини, яка зберігається аж до критичного значення поля H_{c2} .

Також слід звернути увагу ще на одні особливості не спектроскопічного характеру, що реєструються на мікроконтактних спектрах андреевського відбиття у вигляді провалів диференціальної провідності в ділянці напруг, які трохи перевищують щільності. Ці провали відображають надлишковий опір N–S границі, який раніше неодноразово спостерігався різними дослідниками впродовж кількох попередніх десятиліть, починаючи з праць [288] та [289]. Існує кілька пояснень виникнення цих особливостей. Одна з найпоширеніших та найпростіших тлумачень появи провалів диференціальної провідності наведено в роботі [290]. Автори цієї роботи стверджують, що ці особливості можуть з'являтися в дифузійному режимі та пов'язані з досягненням критичного струму в надпровідному електроді. Разом з тим необхідно зазначити, що в нашому зразку надлишковий андреевський струм спостерігається й при напругах в кілька разів вищих за ті при яких спостерігаються провали на диференціальній провідності. Ще одне пояснення представлено в роботі [291], де причину виникнення провалів диференціальної провідності в ділянці напруг, які трохи перевищують щільності, пояснювали порушенням рівноваги між хімпотенціалами куперівських пар і нормальних квазічастинок за умов значної струмової інжекції в N–S структуру, що потім підтвердилося багатьма незалежними дослідженнями. Процес вирівнювання цих потенціалів зазвичай описують через час релаксації розбалансу заряду τ_Q між квазіелектронною та квазідірковою гілками енергетичного спектра збуджень у надпровідниках (див., наприклад, [292]). Здебільшого це вирівнювання здійснюється через взаємодію нерівноважних квазічастинок із фононами, яких за низьких температур і малих енергій збудження $eV \ll \hbar\omega_D$ (ω_D — дебаєвська частота) вкрай мало, що й зумовлює відносно великий час енергетичної релаксації

квазічастинок τ_E , аж до 10^{-8} сек. Оскільки в ієрархії різних характеристичних часів релаксації в надпровідниках час τ_Q значно перевищує τ_E , стає очевидним існування надлишкового опору N–S границі. Стосовно точкових N–S контактів цей предмет аналізували в [293], де й було отримано відповідний вираз для надлишкового опору таких структур.

Магнітопольову залежність щілинного параметра $\Delta(H)$ визначали за результатами припасування в рамках модифікованої теорії БТК [227], що містить параметр розмиття Γ до експериментальних спектрів (рис. 7.9 та 7.12). При цьому слід зазначити одну суттєву відмінність у застосуванні цієї процедури до досліджуваних спектрів $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Якщо для більшості інших матеріалів параметр Z , визначений із найнижчої за температурою гілки $dI/dV(V)$, вимірюної за відсутності зовнішнього поля, надалі майже не змінювався і для кривих, отриманих при вищих магнітних полях, то для дослідженої сполуки це правило не виконувалося. Магнітне поле спричиняло суттєві перетворення структури енергетичної щілини, значною мірою визначеної параметром Z (приклад зміни Z наведено в підписі до рис. 7.9). Потрібно зазначити, що зростання Z все ще не знайшло адекватного пояснення. Разом з цим слід зазначити, що подібна поведінка Z спостерігається за температури, при якій відбувається перехід від феримагнітного до антиферомагнітного стану. Цей перехід супроводжується змінами величини та знака РКІ-обмінної взаємодії й може впливати на спектр андреєвського відбиття. За температури 4,2 К, при якій магнітний порядок є стабільним, параметр Z не змінюється зі зростанням магнітного поля. Таким чином скоріше за все теорія БТК потребує подальшої модифікації для адекватного опису спектрів андреєвського відбиття в сполуках в яких спостерігається співіснування надпровідності та магнетизму з введенням додаткових параметрів пов'язаних з магнітним впорядкуванням.

Залежність параметра порядку від поля $\Delta(H)$ для $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ при 1,6 К представлені на рис.7.11. Тут же для порівняння представлені дві можливі теоретичні залежності $\Delta(H)$, які зазвичай використовуються для порівняння з експериментальними результатами, розраховані для звичайних надпровідників другого роду: одна для масивного стану [294, 295], а друга для тонкої плівки в паралельному магнітному полі [296]. Залежно від геометрії (взаємної орієнтації осі контакту та магнітного поля) в мікроконтактних дослідженнях прийнятною для опису може бути будь-яка з цих двох теоретичних залежностей. Цілком очевидно, що можливий якийсь проміжний тип залежності.

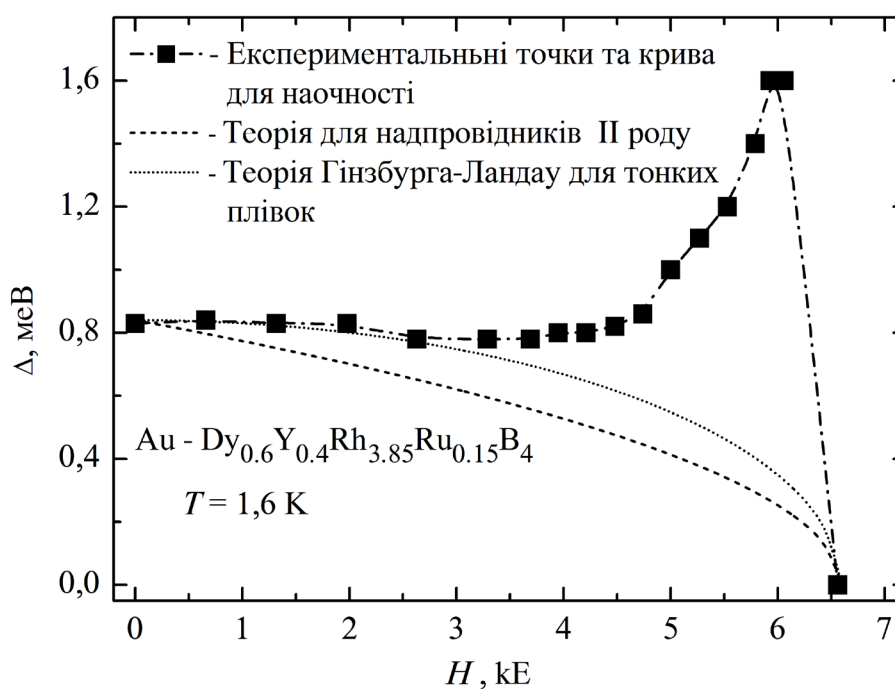


Рис. 7.11. Залежність параметра порядку Δ від магнітного поля за температури $T = 1,6 \text{ K}$ для контакту, спектри якого наведено на рис. 7.9. Для порівняння подано дві теоретичні залежності (штрихові лінії), які можливі для контактів на основі звичайних надпровідників у випадку, коли вісь контакту орієнтована вздовж або перпендикулярно до напрямку магнітного поля.

Величина щілини була отримана з результатів аналізу мікроконтактних спектрів для ряду точкових контактів $\text{Au-Du}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$, виміряних у нульовому магнітному полі при $\sim 1,6$ К, знаходиться в інтервалі 0,6–1,2 меВ (відношення $2\Delta/k_{\text{B}}T_{\text{c}} = 2,0\text{--}4,0$). У звичайних надпровідниках це відношення близьке до значення 3,52 згідно з БКШ теорією і тільки в речовинах з сильною електрон-фононою взаємодією (наприклад, Hg та Pb) воно досягає 4. Слід врахувати, що завищені значення характеристичного відношення $2\Delta/k_{\text{B}}T_{\text{c}}$ у звичайних надпровідниках спостерігалися в немагнітних матеріалах, тоді як досліджена сполука містить рідкісноземельний елемент Ду з великою величиною магнітного моменту $\sim 8 \mu_{\text{B}}$. Важливо також підкреслити, що у разі появи внутрішніх магнітних моментів або зовнішнього поля величина щілини у звичайних надпровідниках швидко зменшується, тоді як в $\text{Du}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ спостерігається протилежний ефект.

Аномальна поведінка мікроконтактних спектрів $\text{Du}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ у магнітному полі спостерігалася у всьому вимірюваному температурному інтервалі від 1,6 і до 4,2 К (рис. 7.9 та 7.12) (вище цієї температури магнітопольові спектри не вивчалися). Як видно з рис. 7.12, за температури 4,2 К магнітне поле не індукує появи щілинних максимумів у спектрах, тоді як при 1,6 К такі максимуми спостерігались постійно. Втім, відсутність звуження центрального максимуму зі зростанням поля, ширина якого безпосередньо корелює з Δ , а також його подальше різке падіння поблизу $H_{\text{c}2}$ принципово узгоджуються з даними, отриманими за 1,6 К. Більш наочно вплив магнітного поля при 4,2 К простежується на залежності $\Delta(H)$ (рис. 7.13), яка була обчислена з БТК-аналізу спектрів $\text{Du}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ на рис. 7.12. Порівняння рис. 7.11 та 7.13 свідчить, що виявлений нами ефект послаблюється зі зростанням температури.

Не виключено, що аномальна поведінка мікроконтактних спектрів в магнітному полі зумовлена триплетним характером куперівського спарювання в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. За паралельної орієнтації магнітних спінів у триплетних куперівських парах накладання поля чинить суттєво менший вплив на руйнування надпровідності ніж у звичайних синглетних надпровідниках. Водночас механізм стимуляції надпровідності у $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ поблизу H_{c2} залишається малозрозумілим. Якби цей ефект спостерігався лише в слабких полях, його можна було б пояснити навіть у межах синглетної моделі спаровування — через пригнічення можливих порушень магнітного порядку за $H \ll H_{c2}$. Таке пригнічення підвищило б стійкість конденсату і, відповідно, певною мірою збільшило б величину надпровідної щільності. Однак широкий інтервал полів, у якому проявляється досліджуваний ефект, а також відсутність плавного зменшення Δ поблизу H_{c2} свідчать про неспроможність цього припущення. Інші можливі чинники — зокрема потрапляння у мікроконтактну область сторонніх включень (із відмінним фазовим складом) або діелектричних прошарків — також малоімовірні, оскільки критичні параметри всіх досліджених контактів залишалися практично незмінними. Крім того, надлишковий струм I_{exc} у деяких випадках становив $\approx 80\%$ від теоретично максимально можливого та жодного разу не опускався нижче $\approx 25\%$.

Слід зауважити, що в раніше дослідженій спорідненій сполуці $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ (**розділ 6** даної роботи) у надпровідних характеристиках було також виявлено певні особливості. Проте настільки виразних аномалій у мікроконтактних спектрах $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ там не зареєстровано, хоча елементарний склад обох сполук відрізняється несуттєво. Зменшений вміст Dy у дослідженій сполуці лише послаблює вплив магнітного фактора, а часткова заміна (з технічних міркувань) Rh на Ru не може істотно вплинути на її властивості. Це пояснюється тим, що обидва елементи належать до

платинової підгрупи та відрізняються лише одним електроном у $4d$ -оболонці. Таким чином, пояснення особливостей на залежностях $\Delta(H)$ не може бути тільки за рахунок внутрішнього магнетизму, а можливе існування триплетного механізму надпровідного спарювання в даному типі магнітних надпровідників набуває більших доказів.

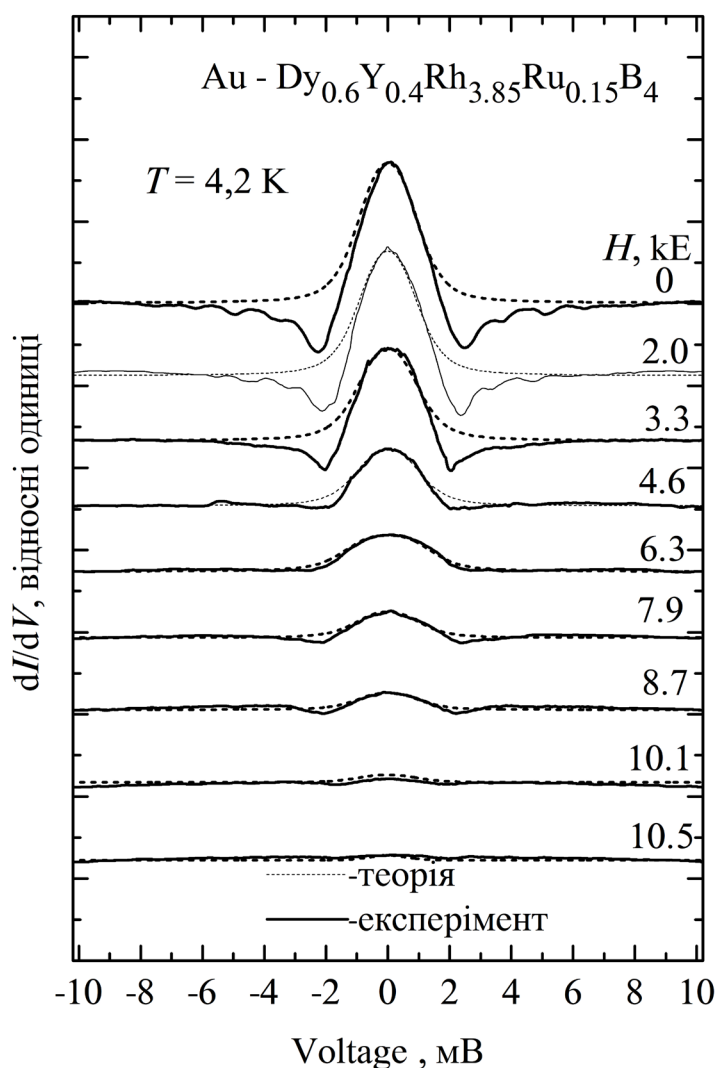


Рис. 7.12 Типовий набір мікроконтактних спектрів у магнітному полі для одного з контактів із опором у нормальному стані $R_N \approx 5,5 \text{ Ом}$ (суцільні лінії). Задовільна відповідність між експериментальними спектрами та розрахунками за моделлю БТК (штрихові лінії) була отримана за умови використання фіксованих параметрів припасування: $Z = 0,1$ та $\Gamma = 0,1 \text{ меВ}$. Для наочності криві довільно зміщено по вертикалі.

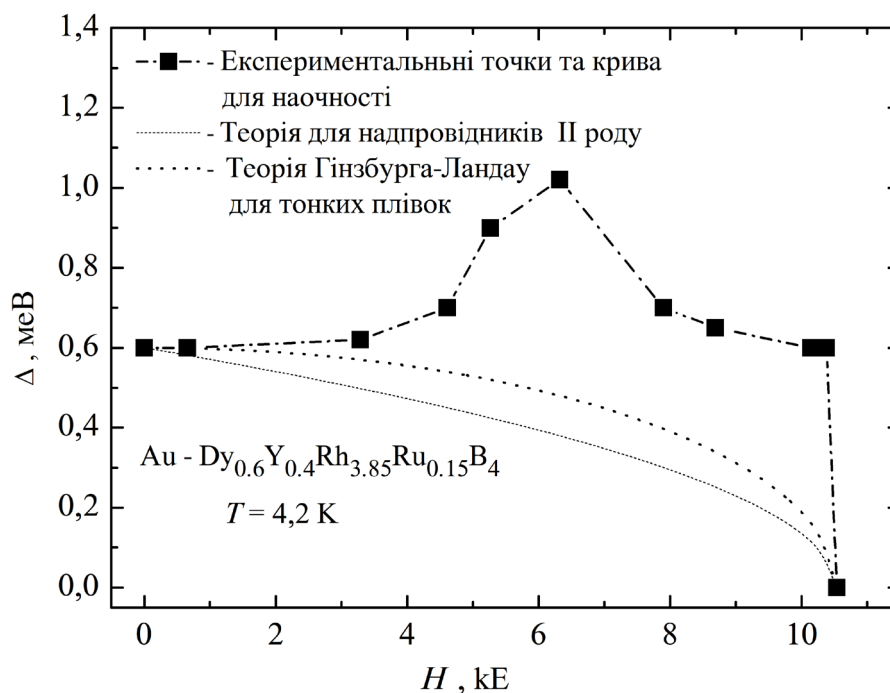


Рис. 7.13 Залежність параметра порядку Δ від магнітного поля за температури $T = 4,2$ К для контакту, спектри якого наведено на рис. 7.12. Для порівняння подано дві теоретичні залежності (штрихові лінії), які можливі для контактів на основі звичайних надпровідників у випадку, коли вісь контакту орієнтована вздовж або перпендикулярно до напрямку магнітного поля.

7.6. Надпровідність рідкісноземельних боридів $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x=0, 0,2, 0,4$) [21, 22]

В розділі 6 та перебільшою частиною розділі 7 досліджується надпровідність рідкісноземельних боридів родію в яких в якості магнітного елементу виступає диспрозій, який частково заміщується немагнітним ітрієм. В цьому підрозділі буде приділено увагу надпровідності рідкісноземельного бориду родію в якому один магнітний елемент — Dy частково заміщується на інший Er. Це цікаво вперш за все тим що в звичайних синглетних надпровідниках така заміна дуже сильно впливає на надпровідність, в багатьох випадках навіть призводить до її зникнення.

В даному підрозділі будуть розглянуто тільки електроопір сполук $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$) без магнітного поля та в полях до 17 кЕ, побудовані та проаналізовані температурні залежності верхнього критичного поля в рамках теорії Вертхамера–Гельфанда–Хохенберга (ВГХ).

Резистивні вимірювання проводилися за стандартною чотиризондовою схемою на автоматизованій установці для дослідження фізичних властивостей (PPMS) виробництва Quantum Design. У якості струмових і потенціальних контактів використовувалися золоті дроти діаметром 25 мкм, закріплені срібною пастою. Вимірювання здійснювали змінним струмом ($I = 100$ мкА, $f = 178$ Гц), напрямленим уздовж більшого розміру зразка, у температурному діапазоні 2,5–7 К. Зчитування сигналу здійснювалося за допомогою зовнішньої електроніки (фазочутливі підсилювачі SRS lock-in 2124 та 124).

На рис. 7.14. представлено температурні залежності електроопору в наведених одиницях для $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ з $x = 0, 0,2, 0,4$ та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Це зроблено для наочності, оскільки значення електроопору в абсолютних одиницях відрізняються у зразках з різними x . Усі зразки нижче деякої температури переходять у надпровідний стан (спостерігається різкий спад електроопору). За температуру надпровідного переходу беруть температуру T_c^{onset} , за якої тільки починається відхилення від слабкої лінійної залежності, характерної для нормального стану. $T_c^{\text{onset}} \approx 3,7$ К, 5,2 К та 6 К для сполук $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ з $x = 0, 0,2, 0,4$ відповідно. Добре видно, що температура надпровідного переходу зростає зі збільшенням вмісту Er і відповідно зменшенням Dy (вставка до рис. 7.14а). При цьому зростання сповільнюється при $x = 0,4$. З цього можна зробити висновок, що магнітний рідкоземельний елемент Dy пригнічує надпровідність сильніше, ніж Er.

Порівняємо температури надпровідного переходу двох ізоструктурних сполук: з європієм $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ та з ітрієм $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. При цьому $T_c^{\text{onset}} \approx 7$ К для сполуки з Y — $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $T_c^{\text{onset}} \approx 6$ К для сполуки з Er — $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$. Таким чином, можна констатувати той факт, що заміна немагнітного Y на магнітний Er у такій системі не призводить до істотного пригнічення надпровідності.

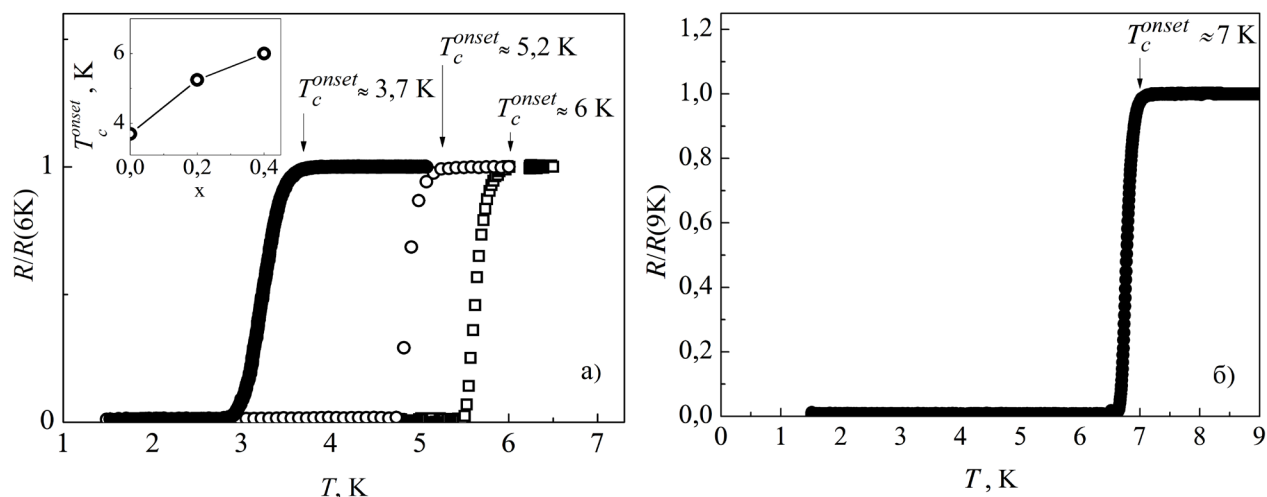


Рис. 7.14. Температурні залежності електроопору $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ з $x = 0$ (●), 0.2 (○), 0.4 (□) (а) та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ (б). На вставці до рис. 7.14а наведено залежність T_c^{onset} від концентрації ербію та диспрозію.

На рис. 7.14 видно, що пригнічення надпровідного стану магнетизмом рідкісноземельних елементів не спостерігаються аж до найменшої доступної в експерименті температури — $1,5$ К.

Таким чином можна стверджувати, що заміна немагнітного Y на магнітний Er в ізоструктурних сполуках $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ не призводить до істотної зміни температури надпровідного переходу, а пригнічення надпровідності не спостерігається в усьому дослідженому інтервалі температур. Це в свою чергу може вказувати на можливість існування в досліджених бориди родію нетрадиційного

механізму надпровідного спарювання менш схильного до впливу магнітного впорядкування ніж звичайний механізм БКШ.

На рис. 7.15 представлено температурні залежності електричного опору сполук $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (рис. 7.15а), $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (рис. 7.15б) та $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (рис. 7.15в) в магнітних полях 0–17 кЕ в умовних одиницях $R/R(7\text{ K})$. Залежності електроопору за відсутності магнітного поля

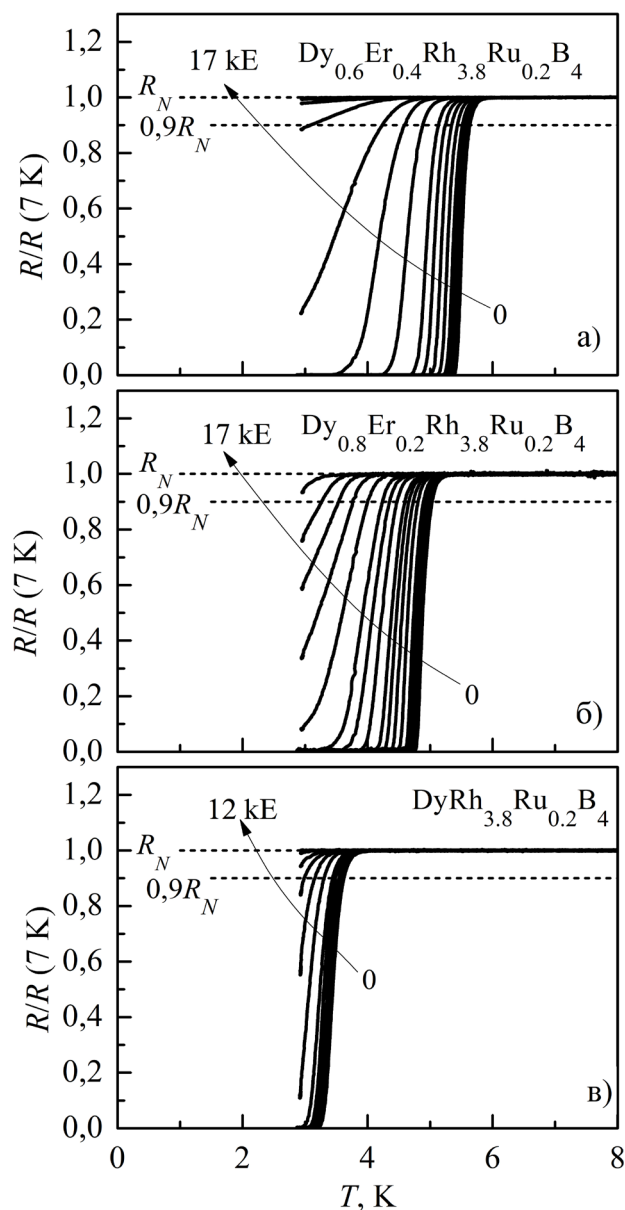


Рис. 7.15. Температурні залежності електричного опору в відносних одиницях для боридів $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (рис. 7.15а), $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (рис. 7.15б) та $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (рис. 7.15в) в магнітних полях до 17 кЕ.

та в слабких магнітних полях (до 6 кЕ) мають форму, типову для переходу в надпровідний стан — різке зниження електричного опору нижче температури критичного переходу в надпровідний стан T_c та його зникнення при подальшому зниженні температури. У полях понад 6 кЕ спостерігається суттєве розширення області надпровідного переходу, яке зростає зі збільшенням концентрації ербію. Це може бути пов'язано з тим, що при зниженні температури нижче 2,5 К появляється магнітний перехід, пов'язаний з магнітною підсистемою рідкісноземельного елемента, який пригнічує надпровідність. Водночас описана поведінка температурних залежностей електричного опору в магнітних полях, як вже обговорювалось для інших рідкісноземельних боридів, також може бути пов'язана з наявністю нетрадиційного нефононного механізму надпровідності, зокрема триплетного спарювання електронів за рахунок спінових флуктуацій. З метою глибшого вивчення особливостей надпровідного стану в цьому класі боридів нижче наведено температурні залежності верхнього критичного поля, які проаналізовано в межах теорії ВГХ [193].

Використовуючи дані з рис. 7.15 та приймаючи за $H_{c2}(T)$ ті значення зовнішнього магнітного поля та температури, за яких $R/R(7\text{ К})(H, T) = 0,9R_N$ (де R_N — електроопір зразка в нормальному стані, в відносних одиницях $R / R(7\text{ К}) = 1$), було побудовано експериментальні температурні залежності верхнього критичного поля (рис. 7.16).

На рис. 7.16 пунктирною лінією показано лінійну апроксимацію. Лінійна залежність добре описує поведінку $H_{c2}(T)$ для всіх сполук у слабких магнітних полях до 500 Е. Для сполуки проміжного складу Dy та Er — $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ — експериментальна залежність $H_{c2}(T)$ суттєво відрізняється від відповідних залежностей для $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ та $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$. Для цієї сполуки $H_{c2}(T)$ зростає швидше зі зниженням температури (тобто надпровідність пригнічується при вищих магнітних

полях), ніж у двох інших сполуках, і приблизно в діапазоні 2,5–3,5 кЕ спостерігається вигин, який відсутній для решти сполук. Чи можливо, що вигин на залежності $H_{c2}(T)$ для $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ зумовлений низькотемпературним магнітним упорядкуванням? Таке пояснення є цілком ймовірним. Надпровідність у цих сполуках пов'язана з $4d$ -елекtrонами перехідних металів (Rh, Ru), які дуже слабо взаємодіють з упорядкованою підґраткою магнітних іонів рідкісноземельних елементів.

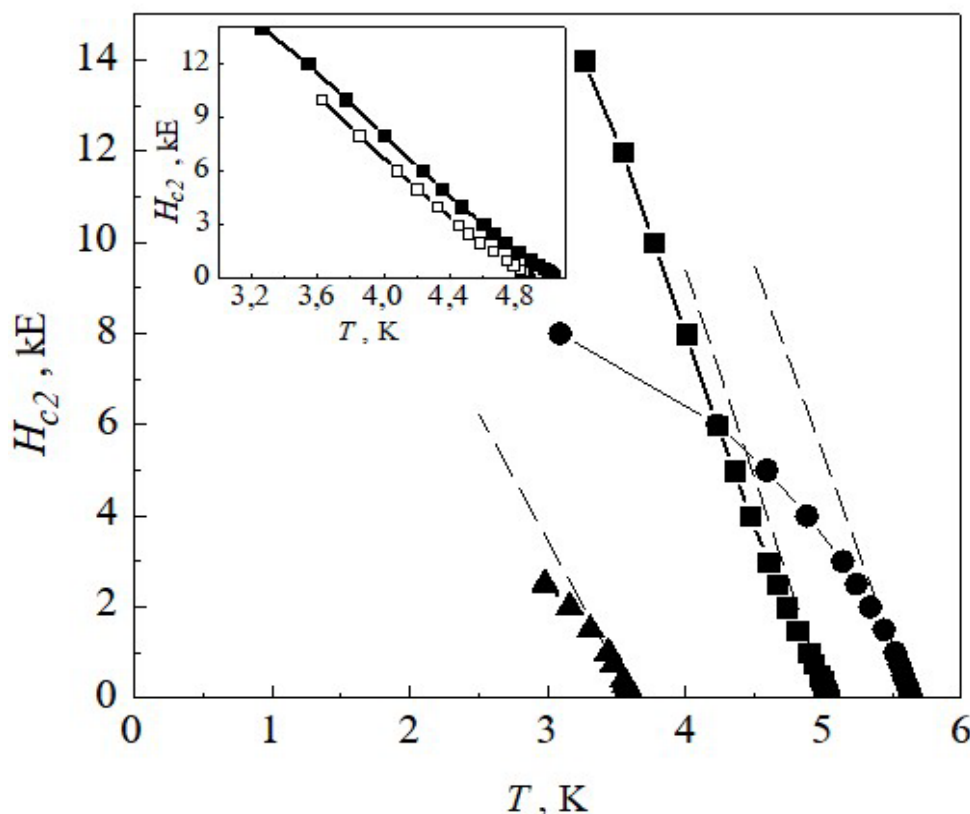


Рис. 7.16. Температурні залежності верхнього критичного поля H_{c2} для сполук $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($\bullet$), $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($\blacksquare$) та $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($\blacktriangle$). Пунктирні лінії відображають лінійну апроксимацію. На вставці до рис. 7.16 представлені залежності $H_{c2}(T)$ для $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, побудовані за даними залежностей $R/R(7\text{ K})(H, T)$ на рівні $0,9R_N$ ($\blacksquare$) та $0,5R_N$ ($\square$).

Магнетизм між цими іонами зумовлений наявністю опосередкованої обмінної взаємодії Рудермана–Кіттеля–Касуя–Йосиди (РККІ) між іонами

рідкісноземельних елементів, яка реалізується за участі провідних електронів Rh та Ru. Абсолютне значення параметра цієї обмінної взаємодії для сполук типу RERh_4B_4 становить лише близько 0,01 eV/атом, що принаймні на порядок менше порівняно з іншими магнітними сполуками [163]. Пригнічення надпровідності магнетизмом може добре проявлятися на залежностях надпровідних параметрів від температури, зокрема верхнього критичного поля $H_{c2}(T)$ або надпровідної щілини $\Delta(T)$, на яких можливе виникнення особливостей, пов'язаних із впливом магнітного упорядкування на надпровідність. Ще одним можливим поясненням вигину на залежності $H_{c2}(T)$ є перехід від звичайної синглетної до триплетної надпровідності, що теоретично передбачено в роботах [163, 297].

З метою з'ясування особливостей надпровідності в досліджуваних боридах рідкісноземельних елементів проведено обробку експериментальних залежностей $H_{c2}(T)$ у межах теорії Вертхамера–Гельфанда–Хохенберга (ВГХ) [193]. На рис. 7.17 показано пунктиром криві, які побудовані з розрахункових даних, отриманих у рамках теорії ВГХ. Вирази, використані для припасування експериментальних даних, наведено в **розділі 4** (вирази (4.1), (4.2) та (4.3)).

Під час розрахунків було використано такі припасувальні параметри: α — параметр Макі, який описує відносний внесок спінових-парамагнітних ефектів (магнітне поле може розвернути спін одного з електронів у синглетній куперівській парі, вирівнюючи обидва спіни за напрямком поля, що призводить до руйнування пари) та орбітальних ефектів (сила Лоренца, індукована магнітним полем, може перевищити силу зв'язку між електронами, спричиняючи розпад куперівської пари) за відсутності спин-орбітального розсіяння, де λ_{so} — параметр спин-орбітального розсіяння. У звичайних надпровідниках БКШ типу є лише орбітальний внесок, тобто

$\alpha = 0$, $\lambda_{so} = 0$. Значення $\alpha \neq 0$ вказує на наявність внеску спін-парамагнітних ефектів. Із зростанням α відповідно зростає і внесок таких ефектів.

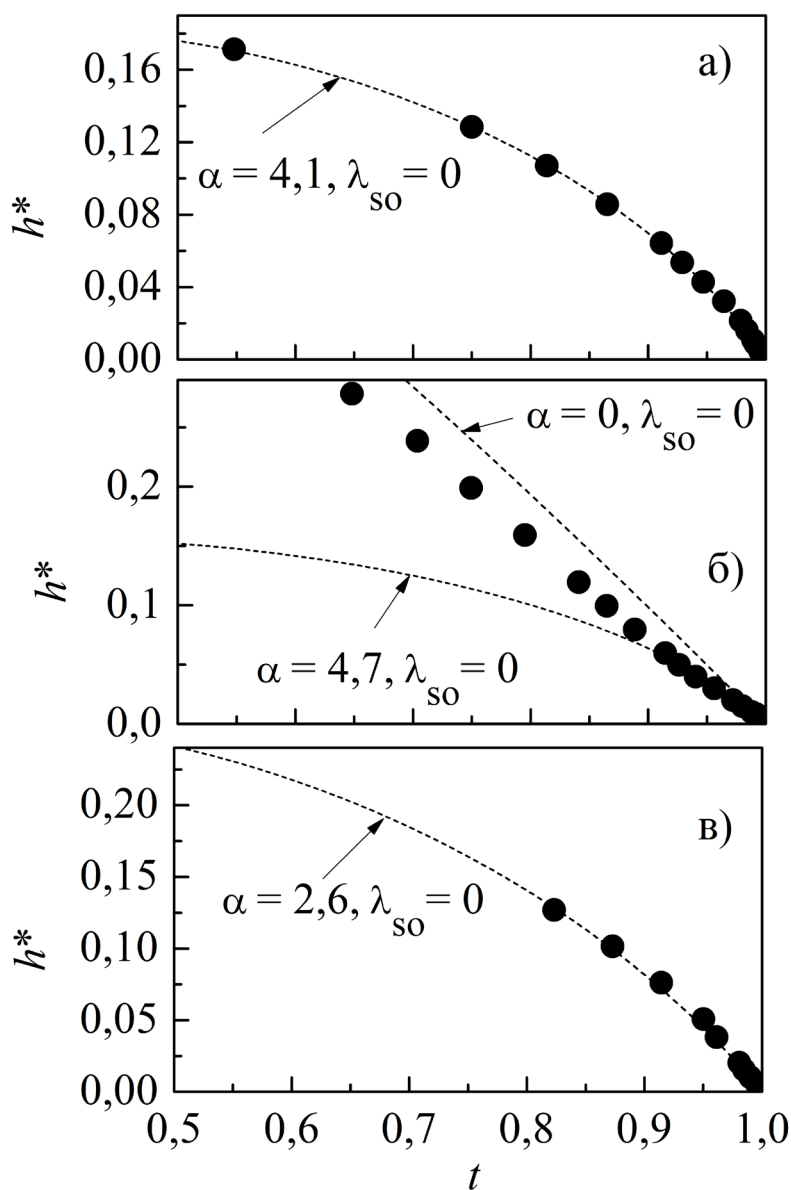


Рис. 7.17 Безрозмірне верхнє критичне магнітне поле h^* як функція безрозмірної температури $t = T/T_c$ для сполук $\text{Dy}_{0,6}\text{Er}_{0,4}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (а), $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (б) та $\text{DyRh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ (в). Пунктирні криві розраховані згідно з теорією Вертхамера–Гельфанда–Хохенберга (ВГХ).

У нашому випадку припасування експериментальних значень температурної залежності другого критичного поля у безрозмірних одиницях $h^*(t)$ у межах

теорії ВГХ для всіх досліджених сполук дає значення параметра Макі $\alpha > 0$, що свідчить про суттєвий внесок спин-парамагнітних ефектів, які зазвичай не проявляються у традиційних синглетних надпровідниках БКШ типу (рис. 7.17). Максимальне значення $\alpha = 4,7$ спостерігається для сполуки проміжного складу $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$. Відповідно, внесок парамагнітних ефектів у цій сполуці є найбільшим. Водночас характер залежності $h^*(t)$ для $\text{Dy}_{0,8}\text{Er}_{0,2}\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, як і $H_{c2}(T)$, відрізняється від аналогічних залежностей для інших складів (рис. 7.17б). Теорія ВГХ добре описує експериментальну залежність лише до магнітних полів ~ 3 кЕ (що відповідає $h^* = 0,0596$ на рис. 7.17б). Це може бути пов'язано з низькотемпературним магнітним упорядкуванням у підгратці Dy та Er. Таке магнітне впорядкування характеризується слабкішою обмінною взаємодією (ймовірно, антиферомагнітною), унаслідок чого надпровідність у магнітному полі слабше пригнічується спин-парамагнітними ефектами. Отже, при полях понад 3 кЕ коефіцієнт Макі α може суттєво зменшуватися, так само як і вплив парамагнітних ефектів. На рис. 7.17б для порівняння наведено залежність $h^* = 0,0596$ при $\alpha = 0$, з якої видно, що дійсно, для полів понад 3 кЕ крива $h^*(t)$ може відповідати меншому значенню α . Водночас не виключається й пояснення, пов'язане з переходом від звичайної синглетної до триплетної надпровідності, що було теоретично передбачено в роботах [163, 297].

7.7. Висновки до Розділу 7

1. Вперше наведено докази, що рідкісноземельний борид родію $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ належить до сімейства магнітних надпровідників, в яких перехід в надпровідний стан відбувається з феромагнітного. Показано, що ці два стани співіснують в широкому інтервалі температур.

2. Вперше проведені вимірювання теплоємності $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ в інтервалі температур 1,8–9 К в магнітних полях

0–10 кЭ, які порівнюється з теплоємністю ізоструктурної сполуки без заміщення родію рутенієм — $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$. В обох сполуках виявлено існування λ -аномалії, яка пов'язана з переходом в надпровідний стан. Виявлене нижче 4 К зростання теплоємності в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та пагорбоподібна аномалія з максимумом при 1,5 К в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_4\text{B}_4$, які змінюються під впливом зовнішнього магнітного поля та можуть бути пояснені в рамках появи низькотемпературного магнітного переходу та аномалії Шотки.

3. Вперше проведено вимірювання температурних залежностей електроопору у нахилених магнітних полях ($\varphi = 0^\circ, 45^\circ$ та 90°) нижче температури надпровідного переходу та побудовано залежності $H_{c2}(T)$ в $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Виявлено анізотропію температурних залежностей електричного опору $R(T)$ та верхнього критичного поля $H_{c2}(T)$ при різних орієнтаціях зразка у магнітному полі. Показано, що найсильніше пригнічення надпровідності спостерігається при куті $\varphi = 45^\circ$. Поведінку $H_{c2}(T)$ проаналізовано в межах теорії ВГХ. Встановлено, що у випадку $\varphi = 45^\circ$ значення параметра Макі $\alpha = 4,2$, що свідчить про зростання внеску спінового парамагнітного ефекту. Висунуто припущення, що виявлені особливості поведінки $R(T)$ та $H_{c2}(T)$ можуть бути пов'язані з низькотемпературним магнетизмом та/або триплетним механізмом надпровідного спарювання.

4. Вперше досліджено мікроконтактні спектри Андреевського відбиття $dI/dV(V)$ у N–S контактах на основі магнітного надпровідника $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$. Виявлено аномальну поведінку на магнітопольових залежностях надпровідного параметру Δ . Встановлено, що відношення $2\Delta/k_B T_c \approx 4$, що більше значення 3,52 для надпровідників для синглетних БКШ надпровідників зі слабим зв'язком. Описана вище поведінка надпровідного параметра порядку може бути зумовлена наявністю

нетрадиційного механізму надпровідного спарювання, цілком імовірно, триплетної природи.

5. Вперше проведено аналіз поведінки температурних залежностей електроопору та верхніх критичних полів $H_{c2}(T)$ у сполуках $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$) при частковому заміщенні одного магнітного рідкісноземельного елементу Dy іншим — Er. Виявлено, що $H_{c2}(T)$ має точку перегину при 3 кЕ. Показано, що для всіх сполук параметр Макі — α , який визначався з теорії ВГХ, більше нуля, що вказує на те, що спін-парамагнітні ефекти відіграють істотну роль у пригніченні надпровідності в цих сполуках. Висунуто припущення, що виявлені особливості поведінки $R(T)$ та $H_{c2}(T)$, можуть бути пов'язані з низькотемпературним магнітним упорядкуванням або переходом від звичайної синглетної до триплетної надпровідності.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було вирішено важливу проблему фізики твердого тіла, а саме: **встановлено вплив внутрішнього магнетизму та багатозонної електронної структури на походження аномальних електричних властивостей та нетрадиційних механізмів надпровідності у мультифункціональних матеріалах на основі перехідних і рідкісноземельних елементів в залежності від температури та магнітного поля.**

Для вирішення існуючої проблеми було використано комплекс експериментальних та розрахункових методів. Отримані результати формують основу для прогнозування та конструювання новітніх перспективних матеріалів із керованими властивостями для наноелектроніки, спінтроніки, створення чутливих сенсорів й реалізації квантових обчислень.

Серед результатів, отриманих в ході виконання роботи, найбільш пріоритетними є наступні:

1. Вперше виявлено аномальну поведінку температурних залежностей електроопору, гігантський додатний магнітоопір до 3033% у полі 140 кЕ та сильну анізотропію електричного транспорту в твердому розчині $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, що пояснено в рамках багатозонної теорії впливом внутрішнього магнетизму фази $\alpha\text{-BiMn}$ на електропровідність вісмутової матриці.
2. Вперше встановлено аномальну поведінку температурної залежності верхнього критичного поля для сполуки з високим вмістом гадолінію $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,9$), яка є непритаманною надпровідникам з ізотропним s-хвильовим куперівським спарюванням та слабкою електрон-фононою взаємодією.

3. Вперше методом мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття встановлено, що в $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ реалізується нетрадиційний механізм надпровідного спарювання, відмінний від характерного для звичайних (s-хвильових) надпровідників.
4. Вперше спостережено аномальну температурну залежність верхнього критичного поля для $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ у слабких полях, яка принципово відрізняється від залежностей в класичних надпровідниках, вказуючи на специфічний механізм надпровідності в цьому матеріалі.
5. Вперше встановлено наявність одно- та двощілинних спектрів андреевського відбиття в точкових контактах $\text{Au-EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, що обумовлено наявністю анізотропної $s\pm$ -симетрії надпровідного параметра порядку в цій сполуці.
6. Вперше доведено, що в рідкісноземельних боридах родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$) та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ перехід в надпровідний стан відбувається з феримагнітного або феромагнітного, а зі зниженням температури відбувається перехід в антиферомагнітний стан без руйнування надпровідності.
7. Вперше виявлено аномальну поведінку верхнього критичного поля та надпровідної щільності від температури і магнітного поля в рідкісноземельних боридах родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$), $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2$ та $0,4$), непритаманну звичайним синглетним надпровідникам, що свідчить про існування нетрадиційного механізму надпровідного спарювання.
8. Вперше виявлено ефект Воллебена (“парамагнітний” ефект Мейснера) нижче температури надпровідного переходу в рідкісноземельних боридах родію, як в магнітних сполуках $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0,2, 0,3, 0,4$ та $0,6$), так і в немагнітному матеріалі — YRh_4B_4 .

9. У дибориді магнію MgB_2 виявлено перехід від піппардівської нелокальної межі при $T \ll T_c$ до лондонівської локальної межі поблизу T_c .

ПОДЯКИ

На завершення хочу висловити свою щирю вдячність:

- науковому консультанту член-кореспонденту НАН України Найдюку Юрію Георгійовичу за цінні поради, обговорення результатів та постійну увагу на всіх етапах підготовки дисертації;
- член-кореспонденту НАН України, в.о. директора ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України Долбину Олександрю Вітольдовичу за постійну увагу до роботи та підтримку при виконанні дисертації;
- рецензентам: професору Колесніченко Ю.О., професору Бондаренко С.І., професору Сіренко В.А., та опонентам: д.ф.-м.н. Соколенко В.І., д.ф.-м.н. Таренкову В.Ю., д.ф.-м.н. Касаткіну О.Л. та д.ф.-м.н. Грибу О.М. за слухні поради по вдосконаленню доповіді та тексту дисертаційної роботи.
- д.ф.-м.н. Золочевському І.В., професору Колесніченко Ю.О, к.ф.-м.н. Христенко Є. В., к.ф.-м.н. Башлакову Д.Л, к.ф.-м.н. Боброву М.Л., к.ф.-м.н. Біляєву Є.Ю. та всім іншим співробітникам відділу мікроконтактної спектроскопії ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАН України за допомогу та підтримку в процесі роботи над дисертацією;
- професору Залеському А. з Інституту низьких температур та структурних досліджень Польської академії наук (м. Вроцлав, Польща) за надану допомогу в проведенні експериментів.
- вченому секретарю ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України Калиненко О.М., д.ф.-м.н. Богдану М.М., секретарю спеціалізованої Вченої ради ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України Сагану В.В. за допомогу в оформленні документів.

Окремо хочу вшанувати світлу пам'ять професора Дмитрієва, В.М. к.ф.-м.н. Гуревич А.М., к.ф.-м.н. Пренцлау М.М., к.ф.-м.н. Рибальченко Л.Ф., інженера Єропкіна В.М., чия роль в моєму науковому становленні важко переоцінити.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. V. M. Dmitriev, N. N. Prentslau, V. N. Baumer, N. N. Galtsov, L. A. Ishchenko, A. L. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, **A. V. Terekhov**, A. I. Bykov, V. I. Liashenko, Y. B. Paderno, V. N. Paderno, “Structural and high-frequency (0–110 MHz) resistive characteristics of MgB_2 in the temperature range 5–300 K,” *Low Temperature Physics*, vol. 30, no. 4, pp. 284–291, 2004.
<https://doi.org/10.1063/1.1704614> (Q3)
2. V. M. Dmitriev, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, “Superconductivity and magnetism of $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$: Candidate for spin-triplet cooper pairing,” *Acta Physica Polonica A*, vol. 114, no. 1, pp. 83–90, 2008. (Q3)
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.114.83>
3. V. M. Dmitriev, A. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, I. E. Kostyleva, S. A. Lachenkov, “Magnetic phase transformations and superconductivity in $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 34, no. 11, pp. 909–917, 2008. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.3009586>
4. V. M. Dmitriev, A. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, “Enhancement of the superconducting order parameter in the compound $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ at the phase transition of its magnetic subsystem from the antiferromagnetic to the ferrimagnetic state,” *Low Temperature Physics*, vol. 35, no. 5, pp. 424–425, 2009. (Q2)
<https://doi.org/10.1063/1.3132765>
5. V. M. Dmitriev, I. E. Kostyleva, E. P. Khlybov, A. J. Zaleski, **A. V. Terekhov**, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, O. E.

- Omel'yanovskiy, A. V. Sadakov, "Superconducting and magnetic properties of a new superconductor: $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$," *Low Temperature Physics*, vol. 35, no. 7, pp. 517–520, 2009. (Q2)
<https://doi.org/10.1063/1.3168636>
6. V. M. Dmitriev, E. P. Khlybov, D. S. Kondrashov, **A. V. Terekhov**, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, I. E. Kostyleva, A. J. Zaleski, "Andreev reflection spectroscopy of the new Fe-based superconductor $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$: Evidence of strong anisotropy in the order parameter," *Low Temperature Physics*, vol. 37, no.4, pp. 280–286, 2011. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.3590753>
 7. V. M. Dmitriev, **A. V. Terekhov**, A. Zaleski, E. N. Khatsko, P. S. Kalinin, A. I. Rykova, A. M. Gurevich, S. A. Glagolev, E. P. Khlybov, I. E. Kostyleva, S. A. Lachenkov, "The Volleben effect in magnetic superconductors $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.6)," *Low Temperature Physics*, vol. 38, no. 2, pp. 191–194, 2012. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.3681903>
 8. L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochevskii, T. V. Salenkova, E. P. Khlybov, A. J. Zaleski, "Point-contact Andreev reflection spectroscopy of a magnetic superconductor $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$," *Low Temperature Physics*, vol. 38, no. 12, pp. 1106–1111, 2012. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4769209>
 9. **A. V. Terekhov**, "Wohlleben effect in YRh_4B_4 ," *Low Temperature Physics*, vol. 39, no. 7, pp. 640–641, 2013. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4813705>
 10. **А. В. Терехов**, И. В. Золочевский, Е. В. Христенко, Л. А. Ищенко, В. Н. Светлов, А. Залеский, Е. П. Хлыбов, С. А. Лаченков, "Увеличение

сверхпроводящего параметра порядка в $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ в широком интервале магнитных полей,” *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, Серія «Фізика»*, vol. 18, no. 1075, pp. 35–39, 2013.

https://physics.karazin.ua/doc/v_18_2013/pdf/1075/35-39.pdf

11. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, E. V. Bezuglyi, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Suppression of superconductivity of $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ in inclined magnetic fields,” *Low Temperature Physics*, vol. 41, no. 4, pp. 350–354, 2015. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4918570>
12. V. N. Svetlov, **A. V. Terekhov**, V. B. Stepanov, A. L. Solovjov, E. V. Khristenko, O. M. Ivasishin, A. D. Shevchenko, Z. D. Kovalyuk, “Anisotropy of resistivity in $\text{Bi}_{93.99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0.01}$,” *Low Temperature Physics*, vol. 41, no. 4, pp. 314–316, 2015. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4918575>
13. V. N. Svetlov, V. B. Stepanov, **A. V. Terekhov**, E. V. Khristenko, A. D. Shevchenko, O. M. Ivasishin, Z. D. Kovalyuk, A. L. and Solovjov, “Comparison between magnetoresistivity and magnetothermopower in $\text{Bi}_{93.99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0.01}$,” *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, Серія «Фізика»*, vol. 24, pp. 17–19, 2016.
<https://periodicals.karazin.ua/physics/article/view/9199/8715>
14. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, E. V. Bezuglyi, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Anisotropy of electric resistance and upper critical field in magnetic superconductor $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 524, no. 5, pp. 1–4, 2016. (Q2)
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.02.024>
15. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, L. A. Ishchenko, A. Zaleski, E. P.

- Khlybov, S. A. Lachenkov, “Low-temperature specific heat of magnetic superconductors $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ and $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 42, no. 3, pp. 232–234, 2016. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4943151>
16. **A. V. Terekhov**, A. L. Solovjov, A. I. Prokhvatilov, V. V. Meleshko, I. V. Zolocheskii, J. Ćwik, A. Los, A. D. Shevchenko, O. M. Ivasishin, Z. D. Kovalyuk, “Anomalous anisotropic magnetoresistance and magnetization in $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$,” *East Eur. J. Phys.*, vol. 4, no. 4, pp. 12–17, 2017. (Q3)
<https://doi.org/10.26565/2312-4334-2017-4-02>
 17. **A. V. Terekhov**, K. Rogacki, A. L. Solovjov, A. N. Bludov, A. I. Prokhvatilov, V. V. Meleshko, I. V. Zolocheskii, E. V. Khristenko, J. Cwik, A. Los, A. D. Shevchenko, Z. D. Kovalyuk, O. M. Ivasishin, “Features of magnetoresistance and magnetic properties in $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$,” *Low Temperature Physics*, vol. 44, no. 11, pp. 1153–1160, 2018. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.5060969>
 18. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, L. A. Ischenko, A. N. Bludov, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Magnetic ordering and specific features of its coexistence with superconductivity in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 45, no. 12, pp. 1241–1245, 2019. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0000202>
 19. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, L. A. Ischenko, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Features of the electrical resistivity as a function of temperature in $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5, 0.7$, and 0.9) superconductors,” *Low Temperature Physics*, vol. 46, no. 10, pp. 1004–1009, 2020. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0001911>
 20. **A. V. Terekhov**, D. L. Bashlakov, I. V. Zolocheskii, E. V. Khristenko, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Superconducting properties of

- Gd_xPb_{1-x}Mo₆S₈ ($x = 0.5, 0.7, 0.9$) compounds,” *Low Temperature Physics*, vol. 47, no. 2, pp. 110–115, 2021. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0003170>
21. **A. V. Terekhov**, V. M. Yarovyi, I. V. Zolocheskii, L. O. Ishchenko, E. V. Khrystenko, “Superconductivity of rare-earth borides Dy_{1-x}Er_xRh_{3.8}Ru_{0.2}B₄ ($x = 0, 0.2, 0.4$) and Dy_{0.6}Y_{0.4}Rh_{3.85}Ru_{0.15}B₄,” *Low Temperature Physics*, vol. 49, no. 8, pp. 1087–1090, 2023. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0020168>
 22. **A. V. Terekhov**, A. P. Kazakov, P. M. Fesenko, V. M. Yarovyi, I. V. Zolocheskii, L. O. Ishchenko, “Anomalous behaviour of the temperature dependencies of the upper critical fields in Dy_{1-x}Er_xRh_{3.8}Ru_{0.2}B₄ ($x = 0, 0.2, 0.4$),” *Low Temperature Physics*, vol. 51, no. 7, pp. 902–906, 2025. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.003703323>
 23. V. M. Dmitriev, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khrystenko, L. A. Ishchenko, and **A. V. Terekhov**, “Superconductivity and magnetism of Dy_{1-x}Y_xRh₄B₄ : candidate for spin-triplet Cooper pairing”, 13 Krajowa Szkoła Nadprzewodnictwa (KSN13), Poland, Ładek Zdrój, November 6–10, 2007, book of abstracts, P. 43.
 24. **A. V. Terekhov**, A. I. Rykova, D. S. Kondrashev, J. Ćwik, “Observation of Wohllleben effect in magnetic superconductors Dy_xY_{1-x}Rh₄B₄ ($x = 0.4, 0.6, 0.7$ and 0.8)”, 1ST International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2010”, Ukraine, Kharkiv June 7–11, 2010, book of abstracts, P. 49.
 25. **A. V. Terekhov**, S. A. Glagolev, A. S. Stepanov, J. Cwik, “Electrical transport in superconductors Pb_{1-x}Gd_xMo₆S₈ ($x=0.5, 0.7$ and 0.9) in the temperature range 4.2-300K and magnetic fields up to 14T” 2-nd Intern. Conf. for Y. Scientists “Low Temperature Physics”, Ukraine, Kharkiv, June 6–10, 2011, book of abstracts, P. 57.

26. **A. V. Terekhov**, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov, I. V. Zolochevskii, L. F. Rybaltchenko, A. S. Los, “Superconductivity and magnetism in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ compound”, 3-rd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics-2012”, Ukraine, Kharkiv, May 14–18, 2012, book of abstracts, P. 73.
27. **A.V. Terekhov**, E.V. Khristenko, E.P. Khlybov, and A.J. Zaleski, “Wohllleben effect in YRh_4B_4 ”, 4-th International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics-2013”, Ukraine, Kharkiv, June 3–7, 2013, book of abstracts, P. 19.
28. **А. В. Терехов**, И. В. Золочевский, Е. В. Христенко, Л. А. Ищенко, А. Залеский, Е. П. Хлыбов, С. А. Лаченков, “Увеличение сверхпроводящей щели в магнитном сверхпроводнике $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ в широком интервале магнитных полей”, XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 3–6 грудня, 2013, Збірка тез доповідей, С. 84.
29. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochevskii, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov and S. A. Lachenkov, “Unusual behavior of the temperature and magnetic-field dependencies of the superconducting critical parameters in the $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, III International Workshop on Point-Contact Spectroscopy “PCS-2014”, Ukraine, Kharkiv, September 8–11, 2014, book of abstracts. P. 19.
30. O. V. Mezhenka, **A. V. Terekhov**, “The upper critical field of $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ superconductor”, VI International Conference for Young Scientists “ICYS–LTP–2015”, Ukraine, Kharkiv, June 1–5, 2015, book of abstracts, P. 15.
31. **А. В. Терехов**, И. В. Золочевский, Л. А. Ищенко, А. Залеский, Е. П. Хлыбов, С. А. Лаченков, “Сверхпроводимость и магнетизм в $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні

- явища в твердих тілах», Україна, Харків, 1–4 грудня, 2015, тези доповідей, С. 47.
32. В. Н. Светлов, В. Б. Степанов, А. Л. Соловьев, **А. В. Терехов**, А. Д. Шевченко, О. М. Ивасишин, З. Д. Ковалюк, “Сравнение температурной зависимости магнетосопротивления и магнетотермоэдс в $\text{Bi}_{93,99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0,01}$ ”, XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 1–4 грудня, 2015, тези доповідей, С. 43.
 33. Е. В. Меженская, **А. В. Терехов**, “Особенности поведения температурных зависимостей верхнего критического поля в магнитном сверхпроводнике $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, XV Регіональна наукова студентська конференція «Актуальні проблеми фізики та їх інформаційне забезпечення», Україна, Харків, 22–23 квітня, 2015, тези доповідей, С. 42.
 34. **A. V. Terekhov**, O. M. Bludov, I. V. Zolocheskii, E. V. Khristenko, J. Cwik, A. Los, A. D. Shevchenko, O. M. Ivasishin, Z. D. Kovalyuk, “Huge positive magnetoresistance in polycrystalline $\text{Mn}_{11.92}\text{Bi}_{88.08}$ ”, XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 5–8 грудня, 2017, тези доповідей, С. 42.
 35. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, A. Zaleski, “Coexistence superconductivity and magnetism in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, XIV Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 1–4 грудня, 2019, тези доповідей, С. 97.
 36. **A. V. Terekhov**, D. L. Bashlakov, I. V. Zolocheskii and A. Zaleski, “Resistivity properties of $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5, 0.7, 0.9$) at 2–300 K and in magnetic fields up to 9 T. Superconducting properties.”, International Advanced Study Conference Condensed Matter & Low

- Temperature Physics 2020 “CM & LTP 2020”, Ukraine, Kharkiv, June 8–14, 2020, book of abstracts, P. 49.
37. **Andrii Terekhov**, Pavlo Fesenko, Ivan Zolocheskii, Eugene Khrystenko, “Superconductivity of rare-earth borides $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) and $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА-2022”, Україна, Львів, 18–20 жовтня, 2022, тези доповідей, С. А9.
 38. **A. V. Terekhov**, V. M. Yarovyi, P. Fesenko, I. V. Zolocheskii, E. V. Khrystenko, “Effect of Dy substitution by Eu on superconductivity in $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4$)”, III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics “CM & LTP 2023”, Ukraine, Kharkiv, June 5–11, 2023, book of abstracts, P. 56.
 39. **A. V. Terekhov**, V. B. Stepanov, Yu. A. Kolesnichenko, E. Löhderanta, K. Rogacki, A. L. Solovjov, “Possibility of Dirac fermions existence in $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$ ”, IV міжнародна конференція FMIE-2023, Україна, Київ, 20–21 вересня, 2023, тези доповідей, 2023, С. 36.
 40. **A. V. Terekhov**, V. M. Yarovyi, I. V. Zolocheskii, L. O. Ishchenko, and E. V. Khrystenko, “Unusual superconductivity in rare earth borides $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Rh}, \text{Ru})_4\text{B}_4$ ”, The International Conference “Theoretical physics in Transcarpathia” (devoted to the Centennial Birthday Anniversary of Prof. Yu. M. Lomsadze), Ukraine, Uzhhorod, December 17–19, 2024, book of abstracts, 2024, P.282-284.
 41. М. Н. Офицеров, Н. Н. Пренцлау, Н. А. Кучерявенко, А. П. Бескорсый, Н. М. Левченко, Система регулирования и стабилизации температуры с цифровым управлением. *Препринт ФТИНТ АН УССР* **47**, 88 (1988).
 42. В.М. Дмитриев, М. Н. Офицеров, Н. Н. Пренцлау, Определение поверхностного сопротивления материалов резонаторным методом.

- Радиотехника* **87**, 91–96 (1993).
43. В. А. Двинских, Ю. П. Науменко, Измерение добротности резонаторов С.В.Ч. диапазона. *ИТЭ* **1**, 5–12 (1969).
 44. Y. G. Naidyuk, I. K. Yanson, *Point-Contact Spectroscopy* (Springer, New York, USA, 2005).
 45. Б.И. Веркин, И. К. Янсон, И. О. Кулик, О. И. Шкляревский, А. А. Лысых, Ю. Г. Найдюк, Модуляционная температурная спектроскопия элементарных возбуждений в ферромагнетиках с помощью микроконтактов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **44**, 1330–1338 (1980).
 46. I. O. Kulik, On the determination of $\alpha^2F(\omega)$ in metals by measuring I-V characteristics of “wide” (non-ballistic) point-contact junctions. *Physics Letters A* **106**, 187–190 (1984).
 47. B. I. Verkin, I. K. Yanson, I. O. Kulik, O. I. Shklyarevski, A. A. Lysykh, Y. G. Naidyuk, Singularities in d^2V/dI^2 dependences of point contacts between ferromagnetic metals. *Solid State Communications* **30**, 215–218 (1979).
 48. Y. G. Naidyuk, K. Gloos, Anatomy of point-contact Andreev reflection spectroscopy from the experimental point of view. *Low Temperature Physics* **44**, 257–268 (2018).
 49. A. F. Andreev, The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors. *Sov. Phys. JETP*. **19**, 1228–1231 (1964).
 50. A. F. Andreev, Electrodynamics of the Intermediate State. *Sov. Phys. JETP*. **24**, 1019–1026 (1967).
 51. G. E. Blonder, M. Tinkham, T. M. Klapwijk, Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. *Physical Review B* **25**, 4515–4532 (1982).
 52. A. V. Zaitsev, Quasiclassical equations of the theory of superconductivity for contiguous metals and the properties of constricted microcontacts. *Sov. Phys.*

- JETP* **59**, 1015–1024 (1984).
53. G. E. Blonder, M. Tinkham, Metallic to tunneling transition in Cu-Nb point contacts. *Physical Review B* **27**, 112–118 (1983).
 54. H. Srikanth, A. K. Raychaudhuri, Modeling tunneling data of normal metal-oxide superconductor point contact junctions. *Physica C: Superconductivity and its applications* **190**, 229–233 (1992).
 55. A. Pleceník, M. Grajcar, A. Beňačka, P. Seidel, A. Pfuch, Finite-quasiparticle-lifetime effects in the differential conductance of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Au}$ junctions. *Physical Review B* **49**, 10016–10019 (1994).
 56. R. C. Dynes, V. Narayanamurti, J. P. Garno, Direct measurement of quasiparticle-lifetime broadening in a strong-coupled superconductor. *Physical Review Letters* **41**, 1509–1512 (1978).
 57. A. Jauho, Angle dependence of andreev scattering at semiconductor–superconductor interfaces. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **59**, 10176–10182 (1999).
 58. D. Daghero, R. S. Gonnelli, Probing multiband superconductivity by point-contact spectroscopy. *Superconductor Science and Technology* **23**, 043001 (2010).
 59. A. V Zaitsev, Theory of pure short S-c-S and S-c-N microjunctions. *Sov. Phys. JETP* **51**, 111–118 (1980).
 60. S. N. Artemenko, A. F. Volkov, A. V. Zaitsev, On the excess current in microbridges S-c-S and S-c-N. *Solid State Communications* **30**, 771–773 (1979).
 61. A. G. M. Jansen, F. M. Mueller, P. Wyder, Direct measurement of electron-phonon coupling $\alpha^2F(\omega)$ using point contacts: Noble metals. *Physical Review B* **16**, 1325–1328 (1977).
 62. E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press Inc., New York, 1985).

63. *Quantum Design. PPMS Overview: Basic Function of Hardware, Firmware, and Software* (Quantum Design, San Diego, USA, 2002).
64. *Quantum Design. Physical Property Measurement System, Heat Capacity Option User's Manual* (Quantum Design, San Diego, USA, 2007).
65. R. Bachmann, F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, R. B. Zubeck, Heat capacity measurements on small samples at low temperatures. *Review of Scientific Instruments* **43**, 205–214 (1972).
66. R. E. Schwall, R. E. Howard, G. R. Stewart, Automated small sample calorimeter. *Review of Scientific Instruments* **46**, 1054–1059 (1975).
67. G. R. Stewart, Measurement of low-temperature specific heat. *Review of Scientific Instruments* **54**, 1–11 (1983).
68. J. P. Shepherd, Analysis of the lumped τ_2 effect in relaxation calorimetry. *Review of Scientific Instruments* **56**, 273–277 (1985).
69. J. S. Hwang, K. J. Lin, C. Tien, Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter. *Review of Scientific Instruments* **68**, 94–101 (1997).
70. R. W. Newsome, E. Y. Andrei, Relaxation calorimetry technique for measuring low temperature specific heat. *Review of Scientific Instruments* **75**, 104–110 (2004).
71. *Quantum Design. Physical Property Measurement System, Horizontal Rotator Option User's Manual* (Quantum Design, San Diego, USA, 2000).
72. *Quantum Design. Physical Property Measurement System, Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual* (Quantum Design, San Diego, USA, 2008).
73. *Quantum Design. Physical Property Measurement System, AC Measurement System (ACMS) Option User's Manual* (Quantum Design, San Diego, USA, 2003).

74. *Quantum Design. Magnetic Property Measurement System XL, MPMS MultiVu Application User's Manual* (Quantum Design, San Diego, USA, 1999).
75. J. Clarke, A. I. Braginski, Eds., *The SQUID Handbook. Vol. II: Application of SQUIDS and SQUID Systems* (Weinheim: Wiley–VCH Verlag, 2006).
76. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, *Бориды* (Атомиздат, Москва, 1975).
77. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **410**, 63–64 (2001).
78. C. Buzea, T. Yamashita, Review of the superconducting properties of MgB_2 . *Superconductor Science and Technology* **14**, R115–R146 (2001).
79. Л. Я. Марковский, Ю. Д. Кондрашев, Г. В. Капутовская, О составе и химических свойствах боридов магния. *Журнал общей химии* **25**, 433–444 (1955).
80. V. Russell, R. Hirst, F. A. Kanda, A. J. King, An X-ray study of the magnesium borides. *Acta Crystallographica* **6**, 870–870 (1953).
81. M. E. Jones, R. E. Marsh, The Preparation and Structure of Magnesium Boride, MgB_2 . *Journal of the American Chemical Society* **76**, 1434–1436 (1954).
82. Н. В. Векшина, Л. Я. Марковский, Ю. Д. Кондрашев, Т. К. Воеводская, *Журнал Аналитической Химии* **44**, 970 (1971).
83. J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, S. Short, Lattice properties of MgB_2 versus temperature and pressure. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **63**, 224522 (2001).
84. K. Uehara, M. Takata, J. Akimitsu, K. Prassides, Y. Iwasa, D. H. Chi, T. Ito, M. Sakata, E. Nishibori, Y. Ohishi, O. Shimomura, T. Muranaka, Compressibility of the MgB_2 superconductor. *Physical Review B –*

- Condensed Matter and Materials Physics* **64**, 012509 (2001).
85. T. Vogt, G. Schneider, J. A. Hriljac, G. Yang, J. S. Abell, Compressibility and electronic structure of MgB_2 up to 8 GPa. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **63**, 2205051–2205053 (2001).
 86. N. G. Schmahl, G. F. Eikerling, Über Kryptomodifikationen des Cu(II)-Oxids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **62**, 268–279 (1968).
 87. J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Physics of Condensed Matter* **192**, 55–69 (1993).
 88. H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* **22**, 151–152 (1967).
 89. H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65–71 (1969).
 90. A. J. Millis, K. M. Rabe, Superconductivity and lattice distortions in high- T_c superconductors. *Physical Review B* **38**, 8908–8919 (1988).
 91. A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Pressure dependence of the Raman spectrum, lattice parameters and superconducting critical temperature of MgB_2 : Evidence for pressure-driven phonon-assisted electronic topological transition. *Physica C: Superconductivity and its Applications* **385**, 117–130 (2003).
 92. H. D. Yang, J. Y. Lin, H. H. Li, F. H. Hsu, C. J. Liu, S. C. Li, R. C. Yu, C. Q. Jin, Order parameter of MgB_2 : A fully gapped superconductor. *Physical Review Letters* **87** (2001).
 93. A. Plecenik, L. Satrapinsky, P. Kúš, Š. Gaži, Š. Beňačka, I. Vávra, I. Kostič, MgB_2 superconducting thin films on Si and Al_2O_3 substrates. *Physica C: Superconductivity and its Applications* **363**, 224–230 (2001).
 94. V. P. Galaiko, Electron scattering on impurities in the two-band model of a superconductor with a narrow band near the Fermi level. *Low Temperature*

- Physics* **19**, 87–96 (1993).
95. A. Y. Liu, I. I. Mazin, J. Kortus, Beyond eliasberg superconductivity in MgB_2 : Anharmonicity, two-phonon scattering, and multiple gaps. *Physical Review Letters* **87**, 87005-1-87005-4 (2001).
 96. С. Рамо, Д. Уиннери, *Поля и Волны в Современной Радиотехнике* (ОГИЗ, Москва—Ленинград, 1948).
 97. H. Fischer, Y. H. Kao, Direct determination of skin depth by a radio-frequency size effect. *Solid State Communications* **7**, 275–277 (1969).
 98. A. Dulčić, D. Paar, M. Požek, G. V. M. Williams, S. Krämer, C. U. Jung, M. S. Park, S. I. Lee, Magnetization and microwave study of superconducting MgB_2 . *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **66**, 145051–145057 (2002).
 99. B. B. Jin, N. Klein, W. N. Kang, H. J. Kim, E. M. Choi, S. I. Lee, T. Dahm, K. Maki, Energy gap, penetration depth, and surface resistance of MgB_2 thin films determined by microwave resonator measurements. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **66**, 1045211–1045216 (2002).
 100. S. E. Lofland, S. D. Tyagi, K. V. Ramanujachary, M. Botsford, High-frequency properties of superconductors: A comparison between MgB_2 and high-temperature superconductors. *Physica C: Superconductivity and its Applications* **370**, 27–30 (2002).
 101. P. G. De Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys* (New York–Amsterdam, 1966).
 102. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. М. Халатников, Сверхпроводник в высокочастотном поле. *ЖЭТФ* **35**, 265 (1958).
 103. Ф. Ф. Менде, А. И. Спицын, *Поверхностный Импеданс Сверхпроводников* (Наукова Думка, Киев, 1985).
 104. J. R. Waldram, The surface impedance of superconductors. *Advances in Physics* **13**, 1–88 (1964).

105. M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (Intern. Series in Pure and Appl. Physics, McGraw–Hill Book Company, 1975).
106. Y. G. Naidyuk, I. K. Yanson, L. V. Tyutrina, N. L. Bobrov, P. N. Chubov, W. N. Kang, H.-J. Kim, and S.-J. L. Eun-Mi Choi, Superconducting energy gap distribution in c-axis oriented MgB₂ thin film from point-contact study. *Pis'ma v ZhETF* **75**, 283 (2002).
107. B. Mühlshlegel, Die thermodynamischen Funktionen des Supraleiters. *Zeitschrift für Physik* **155**, 313–327 (1959).
108. L. A. Fal'kovskii, Physical properties of bismuth. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **94**, 3–41 (1968).
109. V. S. Édel'man, Properties of electrons in bismuth. *Soviet Physics – Uspekhi* **20**, 819–835 (1977).
110. O. Prakash, A. Kumar, A. Thamizhavel, S. Ramakrishnan, Evidence for bulk superconductivity in pure bismuth single crystals at ambient pressure. *Science* **355**, 52–55 (2016).
111. P. Lejay, P. de Rango, A. Sulpice, B. Giordanengo, R. Tournier, R. Retoux, S. Deslandes, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, Superconductivity up to 110 K in Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ compounds. *Revue de Physique Appliquée* **24**, 485–488 (1989).
112. N. B. Brandt, E. A. Svistova, Y. G. Kashirskii, L. V. and Lyn'ko, Anomalies of the Magnetoresistance in Bi-Sb Semiconducting Alloys in Strong Magnetic Fields at Low Temperatures. *Sov. Phys. JETP* **29**, 35 (1969).
113. Y. S. Liu, J. C. Zhang, Z. M. Ren, M. A. Gu, J. J. Yang, S. X. Cao, Z. L. Yang, Fabrication, structural and magnetic properties for aligned MnBi. *Chinese Physics Letters* **27**, 097502 (2010).
114. N. V. Rama Rao, A. M. Gabay, G. C. Hadjipanayis, Anisotropic fully dense MnBi permanent magnet with high energy product and high coercivity at elevated temperatures. *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 062001

- (2013).
115. J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, M. Kornecki, S. Roy, N. Ali, P. L'Heritier, Crystal structure, magnetic properties and electronic structure of the MnBi intermetallic compound. *Journal of Physics Condensed Matter* **14**, 6509–6519 (2002).
 116. Y. W. Getahun, A. A. El-Gendy, *Synthesis of Mn-Based Rare-Earth-Free Permanent Nanomagnets* (Springer, Cham, 2022).
 117. J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, D. Sellmyer, Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets. *Acta Materialia* **158**, 118–137 (2018).
 118. F. YIN, N. GU, T. Shigematsu, N. and Nakanishi, Sintering Formation of Low Temperature Phase MnBi and Its Disorder in Mechanical Milling. *J. Mater. Sci. Technol.* **12**, 335–341 (1996).
 119. K. Binder, A. P. Young, Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern Physics* **58**, 801–976 (1986).
 120. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, Спиновые стекла и неэргодичность. *УФН* **157**, 267–310 (1989).
 121. H. H. Kawamura, T. and Taniguchi, *Spin Glasses* (Elsevier, Amsterdam, 2015).
 122. I. G. Deac, J. F. Mitchell, P. Schiffer, Phase separation and low-field bulk magnetic properties of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **63**, 1724081–1724085 (2001).
 123. Y. Wang, H. J. Fan, Magnetic phase diagram and critical behavior of electron-doped $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanoparticles. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **83**, 224409 (2011).
 124. P. E. Jönsson, Superparamagnetism and Spin Glass Dynamics of Interacting Magnetic Nanoparticle Systems. *Advances in Chemical Physics* **128**, 191–

- 248 (2004).
125. V. A. Desnenko, A. I. Rykova, V. A. Sirenko, A. V. Fedorchenko, A. S. Cherny, E. N. Khatsko, A. V. Eremenko, Magnetic phase segregation and glass nature of $\text{Pr}_{0.4}\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite. *Low Temperature Physics* **38**, 206–209 (2012).
 126. A. I. Rykova, A. V. Terekhov, A. S. Cherny, E. N. Khatsko, A. V. Yeremenko, A. Zaleski, Phase magnetic segregation and magnetoresistive properties in the manganite nanocompound $\text{p-La}_{0.8}\text{Mn}_{1.04}\text{O}_{3.5}$. *Low Temperature Physics* **38**, 529–533 (2012).
 127. J. Dho, W. S. Kim, N. H. Hur, Reentrant Spin Glass Behavior in Cr-Doped Perovskite Manganite. *Physical Review Letters* **89**, 027202 (2002).
 128. B. W. Roberts, Neutron diffraction study of the structures and magnetic properties of manganese bismuthide. *Physical Review* **104**, 607–616 (1956).
 129. T. Chen, W. E. Stutius, The phase transformation and physical properties of the MnBi and $\text{Mn}_{1.08}\text{Bi}$ compounds. *IEEE Transactions on Magnetics* **10**, 581–586 (1974).
 130. A. Halder, K. G. Suresh, A. K. Nigam, Observation of re-entrant spin glass behavior in $(\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Fe}_2$ compounds. *Epl* **91**, 67006 (2010).
 131. P. Kapitza, The study of the specific resistance of bismuth crystals and its change in strong magnetic fields and some allied problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **119**, 358–443 (1928).
 132. A. B. Focke, J. R. Hill, The electrical resistivity of bismuth single crystals. *Physical Review* **50**, 179–184 (1936).
 133. G. K. White, S. B. Woods, The thermal and electrical resistivity of bismuth and antimony at low temperatures. *Philosophical Magazine* **3**, 342 (1958).
 134. V. Chopra, R. K. Ray, S. M. Bhagat, Low-temperature resistivity of Bi and its alloys. *Physica Status Solidi (a)* **4**, 205–214 (1971).

135. C. A. Kukkonen, K. F. Sohn, The low-temperature electrical resistivity of bismuth. *Journal of Physics F: Metal Physics* **7**, L193 (1977).
136. G. W. C. Kaye, The thermal and electrical resistance of bismuth single crystals. The effects of temperature and magnetic fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **170**, 561–583 (1939).
137. N. Thompson, The Electrical Resistance of Bismuth Alloys. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **155**, 111 (1936).
138. W. J. de Haas, J. de Boer, G. J. van den Berg, The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures. *Physica* **1**, 1115 (1934).
139. J. Kondo, Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37–49 (1964).
140. А. А. Абрикосов, *Основы Теории Металлов* (Наука, 1987).
141. E. H. Sondheimer, The Thermal Conductivity of Metals at Low Temperatures. *Proc. Phys. Soc A* **65**, 562 (1952).
142. Y. Kopelevich, J. C. M. Pantoja, R. R. Da Silva, S. Moehlecke, Universal magnetic-field-driven metal-insulator-metal transformations in graphite and bismuth. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **73**, 165128 (2006).
143. F. B. Jewett, The effect of high temperatures on the change of resistance of bismuth in a magnetic field. *Physical Review (Series I)* **16**, 51–59 (1903).
144. P. B. Alers, R. T. Webber, The magnetoresistance of bismuth crystals at low temperatures. *Physical Review* **91**, 1060–1065 (1953).
145. Y. A. Bogod, E. E. Eremenko, Magnetoresistance of Bismuth in Strong Magnetic Fields. *JETP Letters* **3**, 114–115 (1966).
146. Е. А. Туров, Электропроводность ферромагнитных металлов при низких температурах. II. *ФММ* **6**, 203–213 (1958).
147. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Наука, 1971).

148. J. Xu, D. E. Bugaris, Z. L. Xiao, Y. L. Wang, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, W. K. Kwok, Reentrant metallic behavior in the Weyl semimetal NbP. *Physical Review B* **96**, 115152 (2017).
149. A. Iwasa, A. Kondo, S. Kawachi, K. Akiba, Y. Nakanishi, M. Yoshizawa, M. Tokunaga, K. Kindo, Thermodynamic evidence of magnetic-field-induced complete valley polarization in bismuth. *Scientific Reports* **9**, 1672 (2019).
150. Z. Zhu, A. Collaudin, B. Fauqué, W. Kang, K. Behnia, Field-induced polarization of Dirac valleys in bismuth. *Nature Physics* **8**, 89–94 (2012).
151. Z. Zhu, J. Wang, H. Zuo, B. Fauqué, R. D. McDonald, Y. Fuseya, K. Behnia, Emptying Dirac valleys in bismuth using high magnetic fields. *Nature Communications* **8**, 15297 (2017).
152. Z. Zhu, B. Fauqué, K. Behnia, Y. Fuseya, Magnetoresistance and valley degree of freedom in bulk bismuth. *Journal of Physics Condensed Matter* **30**, 313001 (2018).
153. R. K  chler, L. Steinke, R. Daou, M. Brando, K. Behnia, F. Steglich, Thermodynamic evidence for valley-dependent density of states in bulk bismuth. *Nature Materials* **13**, 461–465 (2014).
154. P. A. Wolff, Matrix elements and selection rules for the two-band model of bismuth. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **25**, 1057–1068 (1964).
155. H. Fukuyama, R. Kubo, Interband Effects on Magnetic Susceptibility. II. Diamagnetism of Bismuth. *Journal of the Physical Society of Japan* **28**, 570–581 (1970).
156. K. Hiruma, N. Miura, Magnetoresistance Study of Bi and Bi–Sb Alloys in High Magnetic Fields. II. Landau Levels and Semimetal-Semiconductor Transition. *Journal of the Physical Society of Japan* **52**, 2118–2127 (1983).
157. G. A. Baraff, Magnetic energy levels in the bismuth conduction band. *Physical Review* **137**, A842 (1965).
158. M. P. Vecchi, J. R. Pereira, M. S. Dresselhaus, Anomalies in the

- magnetoreflexion spectrum of bismuth in the low-quantum-number limit. *Physical Review B* **14**, 298–317 (1976).
159. N. Miura, K. Hiruma, G. Kido, S. Chikazumi, Observation of the magnetic-field-induced semimetal-semiconductor transition in Bi under megagauss fields. *Physical Review Letters* **49**, 1339–1342 (1982).
 160. X. Du, S. W. Tsai, D. L. Maslov, A. F. Hebard, Metal-insulator-like behavior in semimetallic bismuth and graphite. *Physical Review Letters* **94**, 166601 (2005).
 161. Y. Kopelevich, J. H. S. Torres, R. R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, P. Esquinazi, Reentrant Metallic Behavior of Graphite in the Quantum Limit. *Physical Review Letters* **90**, 156402 (2003).
 162. S. Doniach, D. Das, Bose metal: Gauge-field fluctuations and scaling for field-tuned quantum phase transitions. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **64** (2001).
 163. M. B. Maple, Ø. Fischer, Eds., *Superconductivity in Ternary Compounds II* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1982) vol. 34 of *Topics in Current Physics*.
 164. K. Machida, Coexistence problem of magnetism and superconductivity. *Applied Physics A Solids and Surfaces* **35**, 193–217 (1984).
 165. A. I. Buzdin, L. N. Bulaevskii, M. L. Kulich, S. V. Panyukov, Magnetic superconductors. *Soviet Physics - Uspekhi* **27**, 927–953 (1984).
 166. V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov, S. R. Plissard, E. P. A. M. Bakkers, L. P. Kouwenhoven, Signatures of majorana fermions in hybrid superconductor-semiconductor nanowire devices. *Science* **336**, 1003–1007 (2012).
 167. S. Nadj-Perge, I. K. Drozdov, J. Li, H. Chen, S. Jeon, J. Seo, A. H. MacDonald, B. A. Bernevig, A. Yazdani, Observation of Majorana fermions in ferromagnetic atomic chains on a superconductor. *Science* **346**, 602–607 (2014).

168. L. Tewordt, Collective Modes and Spin Fluctuations for Spin-Triplet Superconducting State in Sr_2RuO_4 . *Journal of Low Temperature Physics* **117**, 1–14 (1999).
169. I. Eremin, D. Manske, C. Joas, K. H. Bennemann, Electronic theory for superconductivity in Sr_2RuO_4 : Triplet pairing due to spin-fluctuation exchange. *Europhysics Letters* **58**, 871–877 (2002).
170. M. Ogata, Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 : Anisotropic antiferromagnetic spin-fluctuation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 1329–1332 (2002).
171. T. Hattori, Y. Ihara, K. Karube, D. Sugimoto, K. Ishida, K. Deguchi, N. K. Sato, T. Yamamura, Spin-triplet superconductivity induced by longitudinal ferromagnetic fluctuations in UCoGe probed by ^{59}Co NMR measurement. *Journal of the Physical Society of Japan* **83**, 061012 (2014).
172. E. Levi, D. Aurbach, O. Isnard, Bond-valence model for metal cluster compounds. I. Common lattice strains. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **69**, 419–425 (2013).
173. R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, Un nouveau sulfure de molybdene : Mo_3S_4 preparation, proprietes et structure cristalline. *Materials Research Bulletin* **9**, 1487–1498 (1974).
174. S. Quézel, F. Tchéou, J. Rossat-Mignod, R. Chevrel, M. Sergent, Neutron diffraction study of the magnetic order in the ternary superconductor GdMo_6S_8 . *Solid State Communications* **38**, 1003–1006 (1981).
175. H. D. Ramsbottom, D. P. Hampshire, Flux penetration measurements and the harmonic magnetic response of hot isostatically pressed $(\text{Pb},\text{Gd})\text{Mo}_6\text{S}_8$. *Journal of Applied Physics* **85**, 3732–3739 (1999).
176. H. J. Niu, D. P. Hampshire, Disordered Nanocrystalline Superconducting PbMo_6S_8 with a Very Large Upper Critical Field. *Physical Review Letters* **91**, 027002 (2003).

177. H. J. Niu, D. P. Hampshire, Critical parameters of disordered nanocrystalline superconducting Chevrel-phase PbMo_6S_8 . *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **69**, 174503 (2004).
178. H. Adrian, G. Hertel, J. Bieger, G. Saemann-Ischenko, L. Söldner, Superconductivity and electrical resistivity of PbMo_6S_8 thin films after low temperature ion irradiation. *Physica B+C* **107**, 647–648 (1981).
179. O. Laborde, R. Lepetit, R. Chevrel, O. Pena, M. Sergent, Resistivity and magnetoresistivity of GdMo_6S_8 and EuMo_6S_8 . *Journal de physique Paris* **46**, 95–100 (1985).
180. J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, Low temperature structural distortion in the high T_c Chevrel-phase superconductors PbMo_6S_8 and SnMo_6S_8 . *Solid State Communications* **53**, 289–292 (1985).
181. J. Kondo, Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics* **32**, 37–49 (1964).
182. F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov, O. V. Petrenko, S. M. Chudinov, R. I. Yasnitskii, Electrical and magnetic properties of the compounds $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_2\text{Si}_2$ ($0 < x < 1$). *Sov. Phys. JETP* **59**, 145–154 (1984).
183. A. V. Vedyayev, V. A. Cherenkov, Characteristic properties of Cu-Fe alloys as spin glasses. *Fiz. Nizk. Temp.* **6**, 1402–1406 (1980).
184. A. V. Vedyayev, V. A. Cherenkov, Characteristic properties of spin glasses-manganese and cobalt doped copper alloys. *Fiz. Nizk. Temp.* **7**, 777–786 (1981).
185. G. Adrian, H. Adrian, Variation of electronic properties and evidence for a reversible defect induced metal to semiconductor transition in PbMo_6S_8 observed by ion irradiation and subsequent annealing of thin films. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **67**, 75–87 (1987).
186. D. W. Bullett, Relation between electronic structure and T_c in binary and ternary molybdenum chalcogenides. *Physical Review Letters* **39**, 664–666

- (1977).
187. L. F. Mattheiss, C. Y. Fong, Cluster model for the electronic structure of the Chevrel-phase compound PbMo_6S_8 . *Physical Review B* **15**, 1760–1768 (1977).
 188. O. K. Andersen, W. Klose, H. Nohl, Electronic structure of Chevrel-phase high-critical-field superconductors. *Physical Review B* **17**, 1209–1237 (1978).
 189. A. Perrin, M. Sergent, O. Fischer, New compounds of the type $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{X}_8$ ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}$) containing octahedral Mo_2Re_4 clusters. *Materials Research Bulletin* **13**, 259–264 (1978).
 190. Fischer, Chevrel phases: Superconducting and normal state properties. *Applied Physics* **16**, 1–28 (1978).
 191. H. C. Hamaker, L. D. Woolf, H. B. MacKay, Z. Fisk, M. B. Maple, Possible observation of the coexistence of superconductivity and long-range magnetic order in NdRh_4B_4 . *Solid State Communications* **31**, 139–144 (1979).
 192. M. Ishikawa, Fischer, Magnetic ordering in the superconducting state of rare earth molybdenum sulphides, $(\text{RE})_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}$ and Er). *Solid State Communications* **24**, 747–751 (1977).
 193. N. R. Werthamer, E. Helfand, P. C. Hohenberg, Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2} . III. Electron spin and spin-orbit effects. *Physical Review* **147**, 295–302 (1966).
 194. A. Gurevich, Enhancement of the upper critical field by nonmagnetic impurities in dirty two-gap superconductors. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **67**, 184515 (2003).
 195. J. Luo, Y. Li, J. Zhang, H. Ji, H. Wang, J. Y. Shan, C. Zhang, C. Cai, J. Liu, Y. Wang, Y. Zhang, J. Wang, Possible unconventional two-band superconductivity in MoTe_2 . *Physical Review B* **102**, 064502 (2020).
 196. D. Rainer, G. Bergmann, U. Eckhardt, Strong-coupling calculation of the

- upper critical field of amorphous lead. *Physical Review B* **8**, 5324–5325 (1973).
197. Y. Xing, Z. Shao, J. Ge, J. Luo, J. Wang, Z. Zhu, J. Liu, Y. Wang, Z. Zhao, J. Yan, D. Mandrus, B. Yan, X. J. Liu, M. Pan, J. Wang, Surface superconductivity in the type II Weyl semimetal TaIrTe₄. *National Science Review* **7**, 579–587 (2020).
 198. B. S. Chandrasekhar, A note on the maximum critical field of high-field superconductors. *Applied Physics Letters* **1**, 7–8 (1962).
 199. A. M. Clogston, Upper limit for the critical field in hard superconductors. *Physical Review Letters* **9**, 266–267 (1962).
 200. X. Zhu, H. Yang, L. Fang, G. Mu, H. H. Wen, Upper critical field, Hall effect and magnetoresistance in the iron-based layered superconductor LaFeAsO_{0.9}F_{0.1-8}. *Superconductor Science and Technology* **21**, 105001 (2008).
 201. A. D. Bortolozzo, G. Serrano, A. Serquis, D. Rodrigues, C. A. M. Dos Santos, Z. Fisk, A. J. S. MacHado, Superconductivity at 7.3 K in Ti₂InN. *Solid State Communications* **150**, 1364–1366 (2010).
 202. V. P. S. Awana, R. S. Meena, A. Pal, A. Vajpayee, K. V. R. Rao, H. Kishan, Physical property characterization of single step synthesized NdFeAsO_{0.80}F_{0.20} bulk 50 K superconductor. *European Physical Journal B* **79**, 139–146 (2011).
 203. R. Sultana, P. Rani, A. K. Hafiz, R. Goyal, V. P. S. Awana, An Intercomparison of the Upper Critical Fields (H_{c2}) of Different Superconductors—YBa₂Cu₃O₇, MgB₂, NdFeAsO_{0.8}F_{0.2}, FeSe_{0.5}Te_{0.5} and Nb₂PdS₅. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **29**, 1399–1404 (2016).
 204. A. P. Petrović, R. Lortz, G. Santi, C. Berthod, C. Dubois, M. Decroux, A. Demuer, A. B. Antunes, A. Paré, D. Salloum, P. Gougeon, M. Potel, Fischer,

- Multiband superconductivity in the Chevrel phases SnMo_6S_8 and PbMo_6S_8 . *Physical Review Letters* **106**, 017003 (2011).
205. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 3296–3297 (2008).
 206. G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo, N. L. Wang, Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Physical Review Letters* **100**, 247002-1-247002-4 (2008).
 207. X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, D. F. Fang, Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Nature* **453**, 761–762 (2008).
 208. Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, F. Zhou, Z. X. Zhao, Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Nd}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Epl* **82**, 57002-p1-57002-p2 (2008).
 209. Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao, Superconductivity at 55K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215–2216 (2008).
 210. H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Nature* **453**, 376–378 (2008).
 211. J. D. Fletcher, A. Serafin, L. Malone, J. G. Analytis, J. H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher, A. Carrington, Evidence for a nodal-line superconducting state in LaFePO . *Physical Review Letters* **102**, 147001-1–147001-4 (2009).
 212. Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Terashima, ^{31}P and ^{75}As NMR evidence for a residual density of

- states at zero energy in superconducting $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})_2$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **81**, 020503-1–020503-4 (2010).
213. J. K. Dong, S. Y. Zhou, T. Y. Guan, H. Zhang, Y. F. Dai, X. Qiu, X. F. Wang, Y. He, X. H. Chen, S. Y. Li, Quantum criticality and nodal superconductivity in the FeAs-based superconductor KFe_2As_2 . *Physical Review Letters* **104**, 087005-1–087005-4 (2010).
 214. K. Hashimoto, M. Yamashita, S. Kasahara, Y. Senshu, N. Nakata, S. Tonegawa, K. Ikada, A. Serafin, A. Carrington, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, Y. Matsuda, Line nodes in the energy gap of superconducting $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ single crystals as seen via penetration depth and thermal conductivity. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **81**, 220501-1–220501-4 (2010).
 215. Y. Zhang, Z. R. Ye, Q. Q. Ge, F. Chen, J. Jiang, M. Xu, B. P. Xie, D. L. Feng, Nodal superconducting-gap structure in ferropnictide superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$. *Nature Physics* **8**, 371–375 (2012).
 216. T. Y. Chen, Z. Tesanovic, R. H. Liu, X. H. Chen, C. L. Chien, A BCS-like gap in the superconductor $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$. *Nature* **453**, 1224–1227 (2008).
 217. P. Samuely, P. Szabó, Z. Pribulov, M. E. Tillman, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, Possible two-gap superconductivity in $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ probed by point-contact Andreev-reflection spectroscopy. *Superconductor Science and Technology* **22**, 014003-1–014003-6 (2009).
 218. R. S. Gonnelli, D. Daghero, M. Tortello, G. A. Ummarino, V. A. Stepanov, J. S. Kim, R. K. Kremer, Coexistence of two order parameters and a pseudogaplike feature in the iron-based superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **79**, 184526-1–184526-11 (2009).
 219. P. Samuely, Z. Pribulová, P. Szabó, G. Pristáš, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield,

- Point contact Andreev reflection spectroscopy of superconducting energy gaps in 122-type family of iron pnictides. *Physica C: Superconductivity and its Applications* **469**, 507–511 (2009).
220. Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, Z. X. Zhao, Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Materials Research Innovations* **12**, 105–106 (2008).
 221. I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. H. Du, Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Physical Review Letters* **101**, 057003-1–057003-4 (2008).
 222. D. J. Singh, M. H. Du, Density functional study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A low carrier density superconductor near itinerant magnetism. *Physical Review Letters* **100**, 237003-1–237003-4 (2008).
 223. F. Hunte, J. Jaroszynski, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, R. Jin, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. K. Christen, D. Mandrus, Two-band superconductivity in $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ at very high magnetic fields. *Nature* **453**, 903–905 (2008).
 224. Y. Jia, P. Cheng, L. Fang, H. Luo, H. Yang, C. Ren, L. Shan, C. Gu, H. H. Wen, Critical fields and anisotropy of $\text{NdFeAsO}_{0.82}\text{F}_{0.18}$ single crystals. *Applied Physics Letters* **93**, 032503-1–032503-3 (2008).
 225. Z. Gao, L. Wang, Y. Qi, D. Wang, X. Zhang, Y. Ma, H. Yang, H. Wen, Superconducting properties of granular $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ wires with $T_c = 52\text{K}$ prepared by the powder-in-tube method. *Superconductor Science and Technology* **21**, 112001-1–112001-4 (2008).
 226. Ю. В. Шарвин, Об одном возможном методе исследования поверхности Ферми. *ЖЭТФ* **48**, 984–985 (1965).
 227. Y. De Wilde, T. M. Klapwijk, A. G. M. Jansen, J. Heil, P. Wyder, Quasi-particle lifetime broadening in normal-superconductor junctions with UPt_3 .

- Physica B: Condensed Matter* **218**, 165–168 (1996).
228. X. G. Luo, M. A. Tanatar, J. P. Reid, H. Shakeripour, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, H. Luo, Z. Wang, H. H. Wen, R. Prozorov, L. Taillefer, Quasiparticle heat transport in single-crystalline $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$: Evidence for a k -dependent superconducting gap without nodes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **80**, 140503-1–140503-4 (2009).
 229. K. A. Yates, L. F. Cohen, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, X. L. Dong, Z. X. Zhao, Point contact Andreev reflection spectroscopy of $\text{NdFeAsO}_{0.85}$. *Superconductor Science and Technology* **21**, 092003-1–092003-4 (2008).
 230. P. Szabó, Z. Pribulová, G. Pristáš, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, P. Samuely, Evidence for two-gap superconductivity in $\text{Ba}_{0.55}\text{K}_{0.45}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from directional point-contact Andreev-reflection spectroscopy. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **79**, 012503-1–012503-4 (2009).
 231. X. Lu, W. K. Park, H. Q. Yuan, G. F. Chen, G. L. Luo, N. L. Wang, A. S. Sefat, M. A. McGuire, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, J. Gillett, S. E. Sebastian, L. H. Greene, Point-contact spectroscopic studies on normal and superconducting AFe_2As_2 -type iron pnictide single crystals. *Superconductor Science and Technology* **23**, 054009-1–054009-7 (2010).
 232. G. Deutscher, P. Nozières, Cancellation of quasiparticle mass enhancement in the conductance of point contacts. *Physical Review B* **50**, 13557–13562 (1994).
 233. W. Malaeb, T. Yoshida, T. Kataoka, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, Electronic structure and electron correlation in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$. *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 093714-1–093714-4 (2008).
 234. T. Terashima, M. Kimata, N. Kurita, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama,

- M. Imai, A. Sato, K. Kihou, C. H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, H. Harima, S. Uji, Fermi surface and mass enhancement in KFe_2As_2 from de Haas-van Alphen effect measurements. *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 053702-1–053702-4 (2010).
235. P. Szabó, P. Samuely, J. Kačmarčík, T. Klein, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, C. Marcenat, A. G. M. Jansen, Evidence for two superconducting energy gaps in MgB_2 by point-contact spectroscopy. *Physical Review Letters* **87**, 137005-1–137005-4 (2001).
236. R. Khasanov, D. V. Evtushinsky, A. Amato, H. H. Klauss, H. Luetkens, C. Niedermayer, B. Büchner, G. L. Sun, C. T. Lin, J. T. Park, D. S. Inosov, V. Hinkov, Two-gap superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$: A complementary study of the magnetic penetration depth by muon-spin rotation and angle-resolved photoemission. *Physical Review Letters* **102**, 187005-1–187005-4 (2009).
237. C. Ren, Z. S. Wang, H. Q. Luo, H. Yang, L. Shan, H. H. Wen, Evidence for two energy gaps in superconducting $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystals and the breakdown of the uemura plot. *Physical Review Letters* **101**, 257006-1–257006-4 (2008).
238. K. Matano, Z. A. Ren, X. L. Dong, L. L. Sun, Z. X. Zhao, G. Q. Zheng, Spin-singlet superconductivity with multiple gaps in $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$. *Epl* **83**, 57001-p1–57001-p4 (2008).
239. D. V. Evtushinsky, D. S. Inosov, V. B. Zabolotnyy, A. Koitzsch, M. Knupfer, B. Büchner, M. S. Viazovska, G. L. Sun, V. Hinkov, A. V. Boris, C. T. Lin, B. Keimer, A. Varykhalov, A. A. Kordyuk, S. V. Borisenko, Momentum dependence of the superconducting gap in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **79**, 054517-1–054517-13 (2009).
240. Y. Nagai, N. Hayashi, N. Nakai, H. Nakamura, M. Okumura, M. Machida,

- Nuclear magnetic relaxation and superfluid density in Fe-pnictide superconductors: An anisotropic $\pm$ s-wave scenario. *New Journal of Physics* **10**, 103026-1–103026-17 (2008).
241. T. A. Maier, S. Graser, D. J. Scalapino, P. J. Hirschfeld, Origin of gap anisotropy in spin fluctuation models of the iron pnictides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **79**, 224510-1–224510-6 (2009).
 242. N. Nakai, H. Nakamura, Y. Ota, Y. Nagai, N. Hayashi, M. Machida, First-principles-based $s\pm$ -wave modeling for iron-based superconductors: Specific heat and nuclear magnetic relaxation rate. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **82**, 094501-1–094501-5 (2010).
 243. H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Epl* **83**, 47001-p1–47001-p4 (2008).
 244. D. Daghero, R. S. Gonnelli, Probing multiband superconductivity by point-contact spectroscopy. *Superconductor Science and Technology* **23**, 043001-1–043001-37 (2010).
 245. K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, H. Aoki, Pnictogen height as a possible switch between high- T_c nodeless and low- T_c nodal pairings in the iron-based superconductors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **79**, 224511-1–224511-16 (2009).
 246. H. Fukazawa, Y. Yamada, K. Kondo, T. Saito, Y. Kohori, K. Kuga, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, H. Kito, P. M. Shirage, K. Kihou, N. Takeshita, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, Possible multiple gap superconductivity with line nodes in heavily hole-doped superconductor KFe_2As_2 studied by ^{75}As nuclear quadrupole resonance and specific heat. *Journal of the Physical Society of*

- Japan* **78**, 083712-1–083712-4 (2009).
247. D. E. Moncton, D. B. McWhan, P. H. Schmidt, G. Shirane, W. Thomlinson, M. B. Maple, H. B. MacKay, L. D. Woolf, Z. Fisk, D. C. Johnston, Oscillatory magnetic fluctuations near the superconductor-to-ferromagnet transition in ErRh_4B_4 . *Physical Review Letters* **45**, 2060–2063 (1980).
 248. D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J. P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen, Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhRe . *Nature* **413**, 613–616 (2001).
 249. S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2 . *Nature* **406**, 587–592 (2000).
 250. A. Grüttner, K. Yvon, Lanthanum ruthenium boride, LaRu_4B_4 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **35**, 451–453 (1979).
 251. С. Крупичка, *Физика Ферритов и Родственных Им Магнитных Окислов* (МИР., 1976).
 252. M. L. Néel, Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annales de Physique* **12**, 137–198 (1948).
 253. К. П. Белов, *Эффекты Парапроцесса в Ферромагнетиках и Антиферромагнетиках* (Физматлит., 2001).
 254. M. S. Li, Paramagnetic Meissner effect and related dynamical phenomena. *Physics Reports* **376**, 133–223 (2003).
 255. H. Sözeri, L. Dorosinskii, U. Topal, I. Ercan, Paramagnetic Meissner effect in MgB_2 . *Physica C: Superconductivity and its Applications* **408–410**, 109–110 (2004).
 256. L. He, M. Jin, P. Zhuang, Paramagnetic Meissner effect and finite spin

- susceptibility in an asymmetric superconductor. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **73**, 024511 (2006).
257. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Наука., 1971).
 258. V. M. Dmitriev, L. F. Rybaltchenko, L. A. Ishchenko, E. V. Khristenko, Z. Bukowski, R. Troć, Andreev reflection study of the new magnetic superconductor Mo_3Sb_7 in magnetic field. *Low Temperature Physics* **33**, 1009–1014 (2007).
 259. L. F. Rybaltchenko, A. G. M. Jansen, P. Wyder, L. V. Tjutrina, P. C. Canfield, C. V. Tomy, D. M. Paul, Point-contact study of the magnetic superconductor $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$. *Physica C: Superconductivity and its Applications* **319**, 189–196 (1999).
 260. J. Ashkenazi, C. G. Kuper, A. Ron, Microscopic theory of coexistence of superconductivity and antiferromagnetism. *Physical Review B* **28**, 418–421 (1983).
 261. K. Machida, K. Nokura, T. Matsubara, Theory of antiferromagnetic superconductors. *Physical Review B* **22**, 2307–2317 (1980).
 262. P. Svedlindh, K. Niskanen, P. Norling, P. Nordblad, L. Lundgren, B. Lönnberg, T. Lundström, Anti-Meissner effect in the BiSrCaCuO -system. *Physica C: Superconductivity and its applications* **162–164**, 1365–1366 (1989).
 263. W. H. Lee, Y. T. Huang, S. W. Lu, K. Chen, P. T. Wu, Induced paramagnetism by low-field-cooled trapped flux in $(\text{Er}_{0.2}\text{Ca}_{0.8})\text{Sr}_2(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_y$. *Solid State Communications* **74**, 97–100 (1990).
 264. M. D. Lan, J. Z. Liu, R. N. Shelton, Effects of Cu substitution by Fe on the magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ single crystals. *Physical Review B* **43**, 12989–12993 (1991).
 265. W. Braunisch, N. Knauf, V. Kataev, S. Neuhausen, A. Gritz, A. Kock, B.

- Roden, D. Khomskii, D. Wohlleben, Paramagnetic Meissner effect in Bi high-temperature superconductors. *Physical Review Letters* **68**, 1908–1911 (1992).
266. D. J. Thompson, M. S. M. Minhaj, L. E. Wenger, J. T. Chen, Observation of paramagnetic meissner effect in niobium disks. *Physical Review Letters* **75**, 529–532 (1995).
267. F. V. Kusmartsev, Destruction of the Meissner effect in granular high-temperature superconductors. *Physical Review Letters* **69**, 2268–2271 (1992).
268. W. Braunisch, N. Knauf, G. Bauer, A. Kock, A. Becker, B. Freitag, A. Grütz, V. Kataev, S. Neuhausen, B. Roden, D. Khomskii, D. Wohlleben, J. Bock, E. Preisler, Paramagnetic Meissner effect in high-temperature superconductors. *Physical Review B* **48**, 4030–4042 (1993).
269. M. Sigrist, T. M. Rice, Paramagnetic Effect in High T_c Superconductors A Hint for d-Wave Superconductivity. *Journal of the Physical Society of Japan* **61**, 4283–4286 (1992).
270. M. Sigrist, T. M. Rice, Unusual paramagnetic phenomena in granular high-temperature superconductors-A consequence of d-wave pairing? *Reviews of Modern Physics* **67**, 503–513 (1995).
271. D. X. Chen, A. Hernando, Paramagnetic meissner effect and $0-\pi$ josephson junctions. *Epl* **26**, 365–370 (1994).
272. A. E. Koshelev, A. I. Larkin, Paramagnetic moment in field-cooled superconducting plates: Paramagnetic Meissner effect. *Physical Review B* **52**, 13559–13562 (1995).
273. A. E. Khalil, Inversion of Meissner effect and granular disorder in superconductors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **55**, 6625–6630 (1997).
274. V. Moshchalkov, X. Qiu, V. Bruyndoncx, Paramagnetic Meissner effect from the self-consistent solution of the Ginzburg-Landau equations. *Physical*

- Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **55**, 11793–11801 (1997).
275. D. Khomskii, Wohleben Effect (Paramagnetic Meissner Effect) in High-Temperature superconductors. *Journal of Low Temperature Physics* **95**, 205–223 (1994).
 276. V. A. Khlus, A. V. Dyomin, AC magnetic susceptibility and flux noise in simple Josephson-coupled superconducting clusters. *Physica C: Superconductivity and its applications* **212**, 352–364 (1993).
 277. F. T. Dias, P. Pureur, P. Rodrigues, X. Obradors, Paramagnetic Meissner effect at high fields in melt-textured YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Physica C: Superconductivity and its Applications* **354**, 219–222 (2001).
 278. N. V. Kudrevatykh, A. S. Valegov, *Magnetism of Rare-Earth Metals and Their Intermetallic Compounds* (Ural University Publishing House, 2005).
 279. B. D. Dunlap, L. N. Hall, F. Behrooz, G. W. Crabtree, D. G. Niarchos, Crystal-field effects and the magnetic properties of rare-earth rhodium borides. *Physical Review B* **29**, 6244–6251 (1984).
 280. E. I. Blount, C. M. Varma, Electromagnetic effects near the superconductor-to-Ferromagnet transition. *Physical Review Letters* **42**, 1079–1082 (1979).
 281. P. W. Anderson, H. Suhl, Spin alignment in the superconducting state. *Physical Review* **116**, 898–900 (1959).
 282. H. C. Hamaker, M. B. Maple, Ferromagnetism, antiferromagnetism and superconductivity in the pseudoternary system Dy(Ru_xRh₁₋₄)₄B₄. *Physica B+C* **108**, 757–758 (1981).
 283. P. C. Hohenberg, N. R. Werthamer, Anisotropy and temperature dependence of the upper critical field of type-II superconductors. *Physical Review* **153**, 493–497 (1967).
 284. K. Maki, Effect of pauli paramagnetism on magnetic properties of high-field superconductors. *Physical Review* **148**, 362–369 (1966).

285. Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa, K. Ishida, Evaluation of spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 . *Journal of the Physical Society of Japan* **81**, 011009 (2012).
286. H. U. Baranger, A. H. MacDonald, C. R. Leavens, Heterocontact effects in point-contact electron-phonon spectroscopy of the alkali metals. *Physical Review B* **31**, 6197–6206 (1985).
287. M. Asen, K. Keck, Spectroscopy of N-S and S-S point contacts. *Φ HT* **18**, 602–605 (1992).
288. I. L. Landau, Temperature Dependence of the Reflection Coefficient of Electrons on the Interface Between Superconducting and Normal Phases. *JETP Lett.* **11**, 295 (1970).
289. A. B. Pippard, J. G. Shepherd, D. A. Tindall, Resistance of Superconducting-Normal Interfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **324**, 17–35 (1971).
290. G. Sheet, S. Mukhopadhyay, P. Raychaudhuri, Role of critical current on the point-contact Andreev reflection spectra between a normal metal and a superconductor. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **69** (2004).
291. T. J. Rieger, D. J. Scalapino, J. E. Mercereau, Charge conservation and chemical potentials in time-dependent Ginzburg-Landau theory. *Physical Review Letters* **27**, 1787–1790 (1971).
292. M. L. Yu, J. E. Mercereau, Nonequilibrium quasiparticle current at superconducting boundaries. *Physical Review B* **12**, 4909–4916 (1975).
293. M. A. Peshkin, R. A. Buhrman, Nonequilibrium effects and subgap structure in superconducting contacts. *Physical Review B* **28**, 161–171 (1983).
294. D. Aoki, T. D. Matsuda, F. Hardy, C. Meingast, V. Taufour, E. Hassinger, I. Sheikin, C. Paulsen, G. Knebel, H. Kotegawa, J. Flouquet, Superconductivity reinforced by magnetic field and the magnetic instability in uranium

- ferromagnets. *Journal of the Physical Society of Japan* **80**, SA008 (2011).
295. A. L. Fetter, P. C. Hohenberg, *Superconductivity* (Marcel Dekker, New York, 1969).
296. H. Kusunose, Quasiclassical theory of superconducting states under magnetic fields: Thermodynamic properties. *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* **70**, 054509 (2004).
297. M. Mierzejewski, M. Mańska, B. Andrzejewski, Upper critical field for cobalt oxide superconductors. *Acta Physica Polonica A* **106**, 603–608 (2004).

Додаток А.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. V. M. Dmitriev, N. N. Prentslau, V. N. Baumer, N. N. Galtsov, L. A. Ishchenko, A. L. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, **A. V. Terekhov**, A. I. Bykov, V. I. Liashenko, Y. B. Paderno, V. N. Paderno, “Structural and high-frequency (0–110 MHz) resistive characteristics of MgB_2 in the temperature range 5–300 K,” *Low Temperature Physics*, vol. 30, no. 4, pp. 284–291, 2004.
<https://doi.org/10.1063/1.1704614> (Q3)
2. V. M. Dmitriev, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, “Superconductivity and magnetism of $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$: Candidate for spin-triplet cooper pairing ,” *Acta Physica Polonica A*, vol. 114, no. 1, pp. 83–90, 2008. (Q3)
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.114.83>
3. V. M. Dmitriev, A. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, I. E. Kostyleva, S. A. Lachenkov, “Magnetic phase transformations and superconductivity in $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 34, no. 11, pp. 909–917, 2008. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.3009586>
4. V. M. Dmitriev, A. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, “Enhancement of the superconducting order parameter in the compound $\text{Dy}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Rh}_4\text{B}_4$ at the phase transition of its magnetic subsystem from the antiferromagnetic to the ferrimagnetic state,” *Low Temperature Physics*, vol. 35, no. 5, pp. 424–425, 2009. (Q2)
<https://doi.org/10.1063/1.3132765>

5. V. M. Dmitriev, I. E. Kostyleva, E. P. Khlybov, A. J. Zaleski, **A. V. Terekhov**, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, O. E. Omel'yanovskiy, A. V. Sadakov, "Superconducting and magnetic properties of a new superconductor: $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$," *Low Temperature Physics*, vol. 35, no. 7, pp. 517–520, 2009. (Q2)
<https://doi.org/10.1063/1.3168636>
6. V. M. Dmitriev, E. P. Khlybov, D. S. Kondrashov, **A. V. Terekhov**, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, I. E. Kostyleva, A. J. Zaleski, "Andreev reflection spectroscopy of the new Fe-based superconductor $\text{EuAsFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$: Evidence of strong anisotropy in the order parameter," *Low Temperature Physics*, vol. 37, no.4, pp. 280–286, 2011. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.3590753>
7. V. M. Dmitriev, **A. V. Terekhov**, A. Zaleski, E. N. Khatsko, P. S. Kalinin, A. I. Rykova, A. M. Gurevich, S. A. Glagolev, E. P. Khlybov, I. E. Kostyleva, S. A. Lachenkov, "The Volleбен effect in magnetic superconductors $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.6)," *Low Temperature Physics*, vol. 38, no. 2, pp. 191–194, 2012. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.3681903>
8. L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, T. V. Salenkova, E. P. Khlybov, A. J. Zaleski, "Point-contact Andreev reflection spectroscopy of a magnetic superconductor $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$," *Low Temperature Physics*, vol. 38, no. 12, pp. 1106–1111, 2012. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4769209>
9. **A. V. Terekhov**, "Wohlleben effect in YRh_4B_4 ," *Low Temperature Physics*, vol. 39, no. 7, pp. 640–641, 2013. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4813705>

10. **А. В. Терехов**, И. В. Золочевский, Е. В. Христенко, Л. А. Ищенко, В. Н. Светлов, А. Залеский, Е. П. Хлыбов, С. А. Лаченков, “Увеличение сверхпроводящего параметра порядка в $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ в широком интервале магнитных полей,” *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, Серія «Фізика»*, vol. 18, no. 1075, pp. 35–39, 2013.
https://physics.karazin.ua/doc/v_18_2013/pdf/1075/35-39.pdf
11. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochevskii, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, E. V. Bezuglyi, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Suppression of superconductivity of $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ in inclined magnetic fields,” *Low Temperature Physics*, vol. 41, no. 4, pp. 350–354, 2015. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4918570>
12. V. N. Svetlov, **A. V. Terekhov**, V. B. Stepanov, A. L. Solovjov, E. V. Khristenko, O. M. Ivasishin, A. D. Shevchenko, Z. D. Kovalyuk, “Anisotropy of resistivity in $\text{Bi}_{93.99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0.01}$,” *Low Temperature Physics*, vol. 41, no. 4, pp. 314–316, 2015. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4918575>
13. V. N. Svetlov, V. B. Stepanov, **A. V. Terekhov**, E. V. Khristenko, A. D. Shevchenko, O. M. Ivasishin, Z. D. Kovalyuk, A. L. and Solovjov, “Comparison between magnetoresistivity and magnetothermopower in $\text{Bi}_{93.99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0.01}$,” *Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, Серія «Фізика»*, vol. 24, pp. 17–19, 2016.
<https://periodicals.karazin.ua/physics/article/view/9199/8715>
14. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochevskii, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, E. V. Bezuglyi, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Anisotropy of electric resistance and upper critical field in magnetic superconductor $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 524, no. 5, pp. 1–4, 2016. (Q2)

<https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.02.024>

15. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochetskii, L. A. Ishchenko, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Low-temperature specific heat of magnetic superconductors $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ and $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 42, no. 3, pp. 232–234, 2016. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.4943151>
16. **A. V. Terekhov**, A. L. Solovjov, A. I. Prokhvatilov, V. V. Meleshko, I. V. Zolochetskii, J. Ćwik, A. Los, A. D. Shevchenko, O. M. Ivasishin, Z. D. Kovalyuk, “Anomalous anisotropic magnetoresistance and magnetization in $\text{Mn}_{3.69}\text{Bi}_{95.69}\text{Fe}_{0.62}$,” *East Eur. J. Phys.*, vol. 4, no. 4, pp. 12–17, 2017. (Q3)
<https://doi.org/10.26565/2312-4334-2017-4-02>
17. **A. V. Terekhov**, K. Rogacki, A. L. Solovjov, A. N. Bludov, A. I. Prokhvatilov, V. V. Meleshko, I. V. Zolochetskii, E. V. Khristenko, J. Cwik, A. Los, A. D. Shevchenko, Z. D. Kovalyuk, O. M. Ivasishin, “Features of magnetoresistance and magnetic properties in $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$,” *Low Temperature Physics*, vol. 44, no. 11, pp. 1153–1160, 2018. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/1.5060969>
18. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochetskii, L. A. Ischenko, A. N. Bludov, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Magnetic ordering and specific features of its coexistence with superconductivity in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 45, no. 12, pp. 1241–1245, 2019. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0000202>
19. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochetskii, L. A. Ischenko, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Features of the electrical resistivity as a function of temperature in $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5, 0.7$, and 0.9) superconductors,” *Low Temperature Physics*, vol. 46, no. 10, pp. 1004–1009, 2020. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0001911>

20. **A. V. Terekhov**, D. L. Bashlakov, I. V. Zolochevskii, E. V. Khristenko, A. Zaleski, E. P. Khlybov, S. A. Lachenkov, “Superconducting properties of $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5, 0.7, 0.9$) compounds,” *Low Temperature Physics*, vol. 47, no. 2, pp. 110–115, 2021. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0003170>
21. **A. V. Terekhov**, V. M. Yarovyi, I. V. Zolochevskii, L. O. Ishchenko, E. V. Khristenko, “Superconductivity of rare-earth borides $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) and $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$,” *Low Temperature Physics*, vol. 49, no. 8, pp. 1087–1090, 2023. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.0020168>
22. **A. V. Terekhov**, A. P. Kazakov, P. M. Fesenko, V. M. Yarovyi, I. V. Zolochevskii, L. O. Ishchenko, “Anomalous behaviour of the temperature dependencies of the upper critical fields in $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$),” *Low Temperature Physics*, vol. 51, no. 7, pp. 902-906, 2025. (Q3)
<https://doi.org/10.1063/10.003703323>
23. V. M. Dmitriev, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov, L. F. Rybaltchenko, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, and **A. V. Terekhov**, “Superconductivity and magnetism of $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$: candidate for spin-triplet Cooper pairing”, 13 Krajowa Szkoła Nadprzewodnictwa (KSN13), Poland, Ładek Zdrój, November 6–10, 2007, book of abstracts, P. 43.
24. **A. V. Terekhov**, A. I. Rykova, D. S. Kondrashev, J. Ćwik, “Observation of Wohllleben effect in magnetic superconductors $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0.4, 0.6, 0.7$ and 0.8)”, 1ST International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics – 2010”, Ukraine, Kharkiv June 7–11, 2010, book of abstracts, P. 49.
25. **A. V. Terekhov**, S. A. Glagolev, A. S. Stepanov, J. Cwik, “Electrical transport in superconductors $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x=0.5, 0.7$ and 0.9) in the temperature range 4.2-300K and magnetic fields up to 14T” 2-nd Intern. Conf. for Y.

- Scientists “Low Temperature Physics”, Ukraine, Kharkiv, June 6–10, 2011, book of abstracts, P. 57.
26. **A. V. Terekhov**, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov, I. V. Zolochevskii, L. F. Rybaltchenko, A. S. Los, “Superconductivity and magnetism in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_4\text{B}_4$ compound”, 3-rd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics-2012”, Ukraine, Kharkiv, May 14–18, 2012, book of abstracts, P. 73.
 27. **A.V. Terekhov**, E.V. Khristenko, E.P. Khlybov, and A.J. Zaleski, “Wohllleben effect in YRh_4B_4 ”, 4-th International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics-2013”, Ukraine, Kharkiv, June 3–7, 2013, book of abstracts, P. 19.
 28. **А. В. Терехов**, И. В. Золочевский, Е. В. Христенко, Л. А. Ищенко, А. Залеский, Е. П. Хлыбов, С. А. Лаченков, “Увеличение сверхпроводящей щели в магнитном сверхпроводнике $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ в широком интервале магнитных полей”, XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 3–6 грудня, 2013, Збірка тез доповідей, С. 84.
 29. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolochevskii, E. V. Khristenko, L. A. Ishchenko, A. J. Zaleski, E. P. Khlybov and S. A. Lachenkov, “Unusual behavior of the temperature and magnetic-field dependencies of the superconducting critical parameters in the $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, III International Workshop on Point-Contact Spectroscopy “PCS-2014”, Ukraine, Kharkiv, September 8–11, 2014, book of abstracts. P. 19.
 30. O. V. Mezhenka, **A. V. Terekhov**, “The upper critical field of $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ superconductor”, VI International Conference for Young Scientists “ICYS–LTP–2015”, Ukraine, Kharkiv, June 1–5, 2015, book of abstracts, P. 15.

31. **А. В. Терехов**, И. В. Золочевский, Л. А. Ищенко, А. Залеский, Е. П. Хлыбов, С. А. Лаченков, “Сверхпроводимость и магнетизм в $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 1–4 грудня, 2015, тези доповідей, С. 47.
32. В. Н. Светлов, В. Б. Степанов, А. Л. Соловьев, **А. В. Терехов**, А. Д. Шевченко, О. М. Ивасишин, З. Д. Ковалюк, “Сравнение температурной зависимости магнетосопротивления и магнетотермоэда в $\text{Bi}_{93.99}\text{Mn}_6\text{Fe}_{0.01}$ ”, XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 1–4 грудня, 2015, тези доповідей, С. 43.
33. Е. В. Меженская, **А. В. Терехов**, “Особенности поведения температурных зависимостей верхнего критического поля в магнитном сверхпроводнике $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, XV Регіональна наукова студентська конференція «Актуальні проблеми фізики та їх інформаційне забезпечення», Україна, Харків, 22–23 квітня, 2015, тези доповідей, С. 42.
34. **A. V. Terekhov**, O. M. Bludov, I. V. Zolocheskii, E. V. Khristenko, J. Cwik, A. Los, A. D. Shevchenko, O. M. Ivasishin, Z. D. Kovalyuk, “Huge positive magnetoresistance in polycrystalline $\text{Mn}_{11.92}\text{Bi}_{88.08}$ ”, XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 5–8 грудня, 2017, тези доповідей, С. 42.
35. **A. V. Terekhov**, I. V. Zolocheskii, A. Zaleski, “Coexistence superconductivity and magnetism in $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, XIV Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», Україна, Харків, 1–4 грудня, 2019, тези доповідей, С. 97.
36. **A. V. Terekhov**, D. L. Bashlakov, I. V. Zolocheskii and A. Zaleski, “Resistivity properties of $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0.5, 0.7, 0.9$) at 2–300 K

and in magnetic fields up to 9 T. Superconducting properties.”, International Advanced Study Conference Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020 “CM & LTP 2020”, Ukraine, Kharkiv, June 8–14, 2020, book of abstracts, P. 49.

37. **Andrii Terekhov**, Pavlo Fesenko, Ivan Zolocheskii, Eugene Khrystenko, “Superconductivity of rare-earth borides $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) and $\text{Dy}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Rh}_{3.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_4$ ”, Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2022", Україна, Львів, 18–20 жовтня, 2020, тези доповідей, С. А9.
38. **A. V. Terekhov**, V. M. Yarovyi, P. Fesenko, I. V. Zolocheskii, E. V. Khrystenko, “Effect of Dy substitution by Eu on superconductivity in $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Rh}_{3.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4$)”, III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics "CM & LTP 2023", Ukraine, Kharkiv, June 5–11, 2023, book of abstracts, P. 56.
39. **A. V. Terekhov**, V. B. Stepanov, Yu. A. Kolesnichenko, E. Löhderanta, K. Rogacki, A. L. Solovjov, “Possibility of Dirac fermions existence in $\text{Bi}_{95.69}\text{Mn}_{3.69}\text{Fe}_{0.62}$ ”, IV міжнародна конференція FMIE-2023, Україна, Київ, 20–21 вересня, 2023, тези доповідей, 2023, С. 36.
40. **A. V. Terekhov**, V. M. Yarovyi, I. V. Zolocheskii, L .O. Ishchenko, and E. V. Khrystenko, “Unusual superconductivity in rare earth borides $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Rh}, \text{Ru})_4\text{B}_4$ ”, The International Conference “Theoretical physics in Transcarpathia” (devoted to the Centennial Birthday Anniversary of Prof. Yu.M. Lomsadze), Ukraine, Uzhhorod, December 17–19, 2024, book of abstracts, 2024, P. 282–284.

Додаток Б.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- 13 Krajowa Szkola Nadprzewodnictwa (KSN13) (Ladek Zdroj, Poland, November 6–10, 2007);
- 1st International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics (Kharkov, Ukraine, June 7–11, 2010);
- 2-nd Intern. Conf. for Y. Scientists “Low Temperature Physics” (Kharkiv, Ukraine, June 6–10, 2011);
- 3-rd International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics-2012” (Kharkiv, Ukraine, May 14–18, 2012);
- 4-th International Conference for Young Scientist “Low Temperature Physics-2013” (Kharkiv, Ukraine, June 3–7, 2013);
- XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 3–6 грудня, 2013);
- III International Workshop on Point-Contact Spectroscopy “PCS-2014” (Kharkiv, Ukraine, September 8–11, 2014);
- VI International Conference for Young Scientists “ICYS–LTP–2015” (Kharkiv, Ukraine, June 1–5, 2015);
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 1–4 грудня, 2015);
- XV Регіональна наукова студентська конференція «Актуальні проблеми фізики та їх інформаційне забезпечення» (Харків, Україна, 22–23 квітня, 2015);
- XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 5–8 грудня, 2017);
- XIV Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 1–4 грудня, 2019);
- International Advanced Study Conference Condensed Matter & Low

Temperature Physics 2020 “CM & LTP 2020” (Kharkiv, Ukraine, June 8–14, 2020).

- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2022" (Львів, Україна, 18–20 жовтня, 2020).
- III International Advanced Study Conference Condensed Matter and Low Temperature Physics "CM & LTP 2023" (Kharkiv, Ukraine, June 5–11, 2023).
- IV міжнародна конференція «FMIE-2023», (Київ, Україна, 20–21 вересня, 2023).
- The International Conference “Theoretical physics in Transcarpathia” (devoted to the Centennial Birthday Anniversary of Prof. Yu.M. Lomsadze) (Kharkiv, Uzhhorod, December 17–19, 2024).