Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 5, с. 280 – 289

Каскадный переход на фазовой диаграмме Fe(Se,Te)

Д. А. Чареев[a,b,c], *А. А. Гиппиус*[d,e], *Е. А. Овченков*[d,f 1)], *Д. Е. Преснов*[d], *И. Г. Пузанова*[a,c,g], *А. В. Ткачев*[e], *О. С. Волкова*[d], *С. В. Журенко*[e], *А. Н. Васильев*[d]

[a] *Институт экспериментальной минералогии им. Коржинского РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[b] *Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия*

[c] *Государственный университет "Дубна", 141980 Дубна, Россия*

[d] *Физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[e] *Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН 199991 Москва, Россия*

[f] *МИРЭА – Российский технологический университет, 119454 Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 24 июня 2025 г.
После переработки 21 июля 2025 г.
Принята к публикации 25 июля 2025 г.

В исследованных кристаллах $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ структурный фазовый переход происходит в два этапа. При более высоких температурах электронная подсистема претерпевает перестройку, приводящую к значительному увеличению эластосопротивления. Данные ядерного магнитного резонанса ^{77}Se показывают резкое изменение скорости релаксации во время этого перехода. Последующий переход происходит при температуре на несколько градусов ниже и также сопровождается аномалиями в электронных свойствах. Таким образом, на фазовой диаграмме Fe(Se,Te), а также на фазовых диаграммах FeSe под давлением существует область, где структурные переходы происходят в две последовательные стадии. Мы объясняем это сходство между соответствующими фазовыми диаграммами одинаковой деформацией окружения железа в соединениях Fe(Se,Te) и в FeSe под давлением. Наши результаты предоставляют новую и важную информацию о фазовой диаграмме соединений Fe(Se,Te) и, в частности, свидетельствуют о существовании специфической орбитальной или структурной нестабильности в базовом структурном элементе сверхпроводников на основе железа.

DOI: 10.31857/S0370274X25090062, EDN: ADPLDN

1. Введение. Изучение фазовых диаграмм сверхпроводящих материалов, идентификация всех возможных основных состояний и определение фазовых границ между ними необходимы для понимания того, как возникает сверхпроводимость. В железосодержащих сверхпроводниках (ЖСП) [1] существуют магнитные упорядочения и структурные фазовые переходы, которые происходят без магнитного упорядочения, что может соответствовать орбитальному упорядочению. Конкуренция между различными типами упорядочения и их связь с возникновением сверхпроводимости все еще обсуждается. Большой интерес вызвали "каскадные" или двухэтапные фазовые переходы, которые происходят в 122 и других сериях [2–5]. Эти переходы происходят, когда структурному переходу предшествует особое нематическое состояние, которое существует в довольно узком температурном диапазоне.

В этой статье мы сообщаем о наблюдении двухэтапного (каскадного) фазового перехода в квазибинарном составе $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$. Для ЖСП квазибинарные соединения серии 11 являются самыми простыми. Эти соединения позволяют изучать электронные свойства основного структурного элемента семейства в почти идеальных структурах. В этой серии FeSe представляет особый интерес, поскольку при воздействии гидростатического давления он демонстрирует переход к высокотемпературной сверхпроводимости [6–8].

Прогресс в синтезе высококачественных образцов соединений Fe(Se,Te) в области составов с низким содержанием теллура [9–14] позволил детально изучить новую область фазовой диаграммы, где наблюдается подавление структурного перехода. Фазовая диаграмма для этого диапазона демонстрирует сход-

1) e-mail: ovtchenkov@mig.phys.msu.ru

ство с фазовой диаграммой FeSe под давлением, воспроизводя многие ее детали [15, 16]. При этом анизотропная слоистая структура FeSe имеет особенность в том, что деформация локального окружения железа под изотропным внешним давлением происходит в том же направлении, что и при замещении селена теллуром. Таким образом, сходство этих фазовых диаграмм может означать, что симметрия локального окружения железа играет доминирующую роль в обоих случаях. Этот вывод хорошо согласуется с другими исследованиями, посвященными роли локального окружения железа в свойствах ЖСП [17]. Также интересно, что изменения электронных свойств FeSe под давлением, которые приводят к высокотемпературной сверхпроводимости, вероятно, также реализуются в некоторых составах Fe(Se,Te).

Для исследованных кристаллов $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ существуют две близкие температуры, при которых наблюдаются аномалии физических свойств. Более низкая температура, T_{N1}, равна приблизительно 35 К и, по-видимому, соответствует структурному переходу, поскольку пьезорезистивный эффект достигает максимума. Между сверхпроводящим переходом и точкой T_{N1} сопротивление пропорционально T^2. Выше T_{N1} наблюдается еще одна аномалия в температурной зависимости сопротивления, примерно при 42 К. Эту точку мы будем обозначать как T_{N2}. При T_{N2} в электронной подсистеме происходят некоторые существенные изменения, вызывающие излом на температурной зависимости постоянной Холла. Ниже этой температуры величина пьезорезистивного эффекта значительно растет, что мы объясняем изменением типа орбитальных состояний, расположенных на уровне Ферми. Исследования ядерного магнитного резонанса (ЯМР) выявили резкий скачок скорости релаксации $1/T_1$ вблизи T_{N2}, сопоставимый которому никогда не наблюдался при других фазовых переходах в серии 11. Этот скачок также свидетельствует о перестройке электронной подсистемы при температуре T_{N2}.

Каскадный фазовый переход в составах Fe(Se,Te) является еще одной особенностью, которая также присутствует на фазовой диаграмме FeSe под давлением. Такой переход на этих фазовых диаграммах предшествует существенному росту критической температуры сверхпроводимости. Это может быть особенностью соответствующей квантовой критической точки (ККТ), которая заслуживает дальнейшего изучения.

2. Эксперимент. Кристаллы $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ были выращены с использованием смеси солей $AlCl_3/AlBr_3/KBr$, в вакуумированных кварцевых ампулах, при постоянном градиенте температуры [18, 19, 20]. Кварцевые ампулы с загрузкой $Fe_{1.3}Te_{0.5}Se_{0.5}$ и максимальным количеством смеси солей помещали в печь таким образом, чтобы поддерживать их горячий конец при температуре 435 °C и холодный конец при 383 °C. Халькогенидная шихта постепенно растворялась на горячем конце ампулы и выпадала в виде монокристаллов на холодном конце. После выдержки в печи в течение 13 недель в ампулах были обнаружены пластинчатые кристаллы монохалькогенида железа.

Химический состав выращенных кристаллов изучали с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega II XMU с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 450/XT (20 кВ). Анализ показал, что средний химический состав был близок к $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$. Относительное содержание селена и теллура от кристалла к кристаллу могло варьироваться на $\pm 5\,\%$. Колебания содержания селена и теллура в одном кристалле не превышали одного процента. Исследования с помощью обратно рассеянных электронов не выявило в кристаллах зон с различным составом. Никаких примесных элементов (K, Al, Cl, Br, Si) обнаружено не было.

Магнитная восприимчивость в постоянном поле $\chi(T) = M(H)/H$ измерялась с помощью прибора Quantum Design MPMS SQUID, в поле $H = 10$ кЭ. Измерения теплоемкости проводились с помощью системы измерения физических свойств PPMS Quantum Design. Измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости проводились на группах кристаллов массой 5–10 мг. Электрические измерения проводились на подготовленных кристаллах с контактами, полученными напылением Pt с использованием механической маски. Пьезорезистивный эффект измеряли с помощью опции измерения сопротивления на переменном токе в системе Quantum Design PPMS с многофункциональной вставкой. Образец приклеивался к коммерческому пьезоэлектрическому преобразователю вместе с тензодатчиком, измеряющим удлинение [21].

Для проведения ^{77}Se ($S = 1/2$) ЯМР-эксперимента кристаллы образца измельчали и помещали в парафин, чтобы избежать протекания токов экранирования по всему образцу. Все измерения проводились в постоянном магнитном поле напряженностью 5.5028 Тл с использованием стандартного метода спинового эха Хана на модернизированном спектрометре Bruker MSL [22]. Из-за относительно небольшого уширения линии ЯМР во всем исследуемом температурном диапазоне оказалось возможным полностью возбудить ее в одной частотной точке. Поэтому спектры были получены в виде преобразования Фурье второй половины спинового эхо-сигнала, а релаксационные измерения проводились на частоте максимума линии ЯМР. Скорость ядерной спин-решеточной релаксации (ЯСРР) $1/T_1$ была измерена методами восстановления насыщения и инверсии для низких и высоких температур соответственно.

3. Результаты

3.1. Макроскопические свойства. Для синтезированных кристаллов $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ были измерены магнитотранспортные свойства, пьезорезистивный эффект, магнитная восприимчивость и теплоемкость. На рисунке 1 показана температурная зависимость

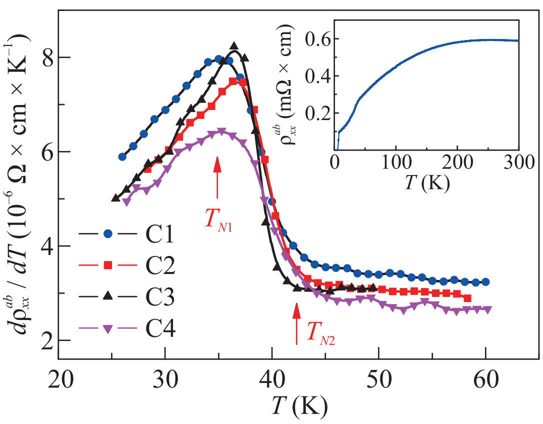

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость производной удельного сопротивления в плоскости ab ($d\rho_{xx}^{ab}/dT$) для нескольких кристаллов. Аномалии, связанные с фазовым переходом, отмечены значками T_{N1} и T_{N2}. На вставке показана температурная зависимость ρ_{xx} для кристалла C1 от комнатной температуры до температуры гелия

продольного сопротивления, измеренного в плоскости ab, $\rho_{xx}^{ab}(T)$, и производные продольного сопротивления, измеренные на разных кристаллах из одной партии. В составах Fe(Se,Te) наблюдается изменение формы аномалии на кривой $\rho(T)$ в точке структурного перехода [9–12], что указывает на изменение типа перехода и структуры при низких температурах. Исследуемое нами соединение находилось в той области фазовой диаграммы, где произошло это изменение по сравнению с FeSe.

Для исследуемого $FeSe_{0,7}Te_{0,3}$ на кривой производной выделяются две точки излома, обозначенные как T_{N1} ($\approx$35 K) и T_{N2} ($\approx$42 K). Ниже T_{N1}, вплоть до перехода в сверхпроводящее состояние, $\rho(T)$ сохраняет гладкость и подчиняется квадратичному закону. Это говорит о том, что структурный фазовый переход был завершен в T_{N1}. Однако изменения в поведении $\rho(T)$, постоянной Холла и некоторых других физических свойствах также происходят при T_{N2}, что примерно на 6–7 градусов выше. Это позволяет нам говорить о двух переходах или о каскадном переходе при T_{N2}. В области промежуточного состояния температурная зависимость производной сопротивления имеет сильный отрицательный наклон. Выше T_{N2} температурная зависимость производной также хорошо аппроксимируется линейной функцией с отрицательным наклоном, но со значительно меньшим значением наклона, что соответствует плавному насыщению сопротивления при высоких температурах.

Аналогичные аномалии в температурной зависимости сопротивления были зарегистрированы для определенных составов Fe(Se,Te), синтезированных в различных лабораториях. В частности, в недавней статье, посвященной серии составов Fe(Se,Te) [14], отмечалось существование двух перегибов на кривой $d\rho/dT(T)$, но тщательного изучения не проводилось. На рисунке 1 мы представляем результаты наших измерений на четырех разных кристаллах из одной партии. Результаты показывают, что положения точек T_{N1} и T_{N2} воспроизводимы с точностью до 1–2 K.

Хорошая воспроизводимость формы аномалии на $d\rho/dT(T)$ для образцов, которые синтезированы в разных лабораториях и при разных условиях, указывает на то, что второй излом не вызван примесной фазой. Это также подтверждается тем фактом, что некоторые физические свойства, такие как постоянная Холла и скорость ЯСРР, проявляют аномалии только при одном из двух последовательных переходов.

Для FeSe существует четкий скачок теплоемкости при переходе от тетрагональной фазы к ромбической. Для $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ кривая теплоемкости $C_p(T)$ выглядит относительно гладкой, как показано на рис. 2. Однако в температурной зависимости производной теплоемкости между температурами T_{N1} и T_{N2} есть особенность, которая может быть интерпретирована как отклонение в сторону понижения от ожидаемого плавного и выпуклого поведения. Во время структурного перехода в FeSe изменение теплоемкости, деленное на температуру $\Delta(C_p/T)$, составляет 5.5 мДж $\cdot$ моль$^{-1}$ K^{-2} [23]. Для изученного состава мы можем предположить, что dC_p/dT уменьшается на 40 мДж $\cdot$ моль$^{-1}$ K^{-2} в диапазоне температур между T_{N1} и T_{N2}, поэтому мы можем оценить уменьшение C_p/T, которое должно составлять приблизительно 5–7 мДж $\cdot$ моль$^{-1}$ K^{-2}. Таким образом, измерения теплоемкости позволяют предположить, что во время фазового перехода в $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ ве-

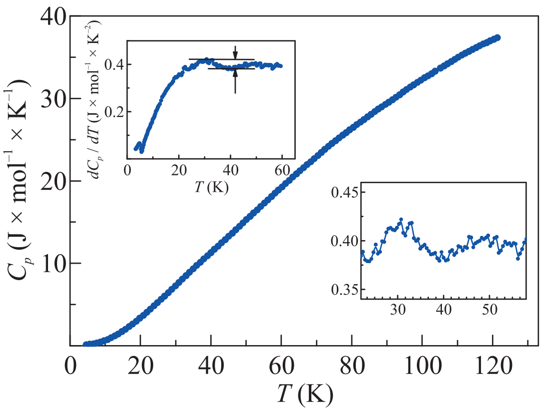

Рис. 2. (Цветной онлайн) Молярная теплоемкость в диапазоне от 2 до 120 K. На вставках показана температурная зависимость производной теплоемкости

личина изменения энтропии близка к значению для структурного перехода в FeSe.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ показана на рис. 3. Подобно

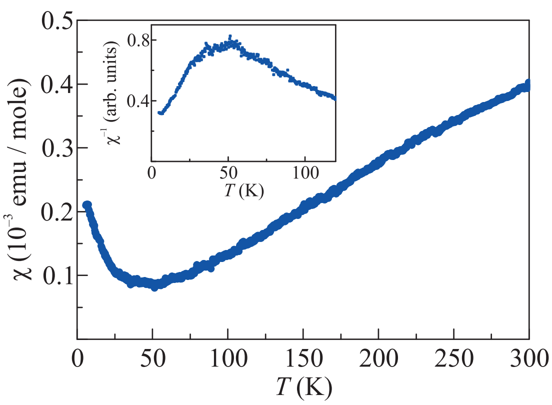

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость магнитной восприимчивости в постоянном поле χ. На вставке показано значение $\chi^{-1}(T)$ при низких температурах

FeSe, восприимчивость медленно растет с повышением температуры в широком диапазоне температур и не демонстрирует каких-либо явных аномалий во время структурного фазового перехода. В отличие от FeSe, при низких температурах наблюдается более значительное увеличение восприимчивости, что указывает на наличие магнитных моментов. Это может быть результатом изменения основного состояния и наличия магнитного порядка в образце, или же это может быть связано с присутствием нестехиометрического железа. К сожалению, составы Fe(Se,Te) подвержены нарушениям стехиометрии, поэтому результаты макроскопических магнитных измерений не могут быть интерпретированы в пользу микроскопического магнитного порядка в $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$.

Наши результаты позволяют нам оценить возможные величины примесного или микроскопического магнитного момента. Величина магнитной восприимчивости наших кристаллов при 4 K равна $2 \times 10^{-4}\,\text{м}^3/\text{моль}^{-1}$. Согласно закону Кюри, $\chi(T) = C/T$, где C – постоянная Кюри, а T – температура. Для нашего образца это дает $C = 8 \times 10^{-4}\,\text{м}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}^{-1}$. В случае однородного микроскопического момента такая восприимчивость будет, когда эффективный магнитный момент равен 0.08 магнетона Бора (μ_B) на формульную единицу. Для случая магнитной примеси ионов Fe^{2+} ($S = 2$) такое значение C будет при концентрации примеси около $3 \times 10^{-3}\,\text{моль}^{-1}$ для g-фактора $g = 2$. Это приблизительная оценка верхнего предела концентрации магнитных примесей. Она свидетельствует о высоком качестве выращенных кристаллов.

Магнитная восприимчивость может значительно отклоняться от закона Кюри, когда магнитные моменты взаимодействуют друг с другом. Это взаимодействие можно исследовать с помощью различных микроскопических методов. Как будет показано ниже, наше исследование $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ с использованием ЯМР ^{77}Se не обнаружило сильных магнитных взаимодействий.

Изменение деталей перестройки электронной подсистемы при фазовом переходе в $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ по сравнению с FeSe можно проследить на температурной зависимости постоянной Холла R_H, представленной на рис. 4. На этой зависимости есть излом при T_{N2}, в то время как для FeSe температурная зависимость постоянной Холла остается гладкой вблизи структурного перехода. Следует упомянуть, что полевые зависимости ρ_{xy} для FeSe являются нелинейными при температурах ниже 50 K, что затрудняет однозначное определение констант Холла. Для $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ зависимости $\rho_{xy}(B)$ являются линейными, хотя это может быть следствием общего снижения мобильности носителей. Можно сделать вывод, что переход при T_{N2} в $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ существенно отличается от структурного перехода в FeSe и приводит к аномалиям в температурной зависимости постоянной Холла. Второй переход, при T_{N1}, не приводит к заметным особенностям температурной зависимости коэффициента Холла.

Изменения в электронной подсистеме при T_{N2} также влияют на пьезорезистивный эффект, как можно видеть на рис. 5. Существует излом на температурной зависимости для отношения $(dR/R)/(dL/L)$ при T_{N2}. FeSe, как и другие сверх-

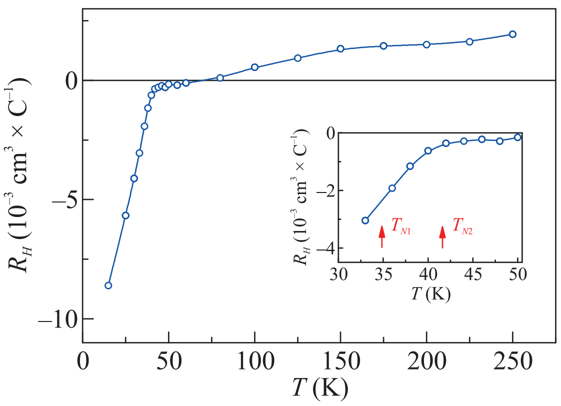

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость постоянной Холла R_H для кристалла C1. На вставке крупным планом показана эта зависимость в области фазового перехода. T_{N1} и T_{N2} – точки, которые соответствуют аномалиям в продольном сопротивлении

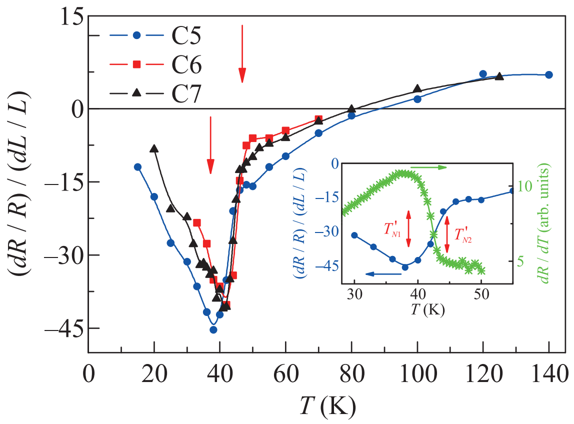

Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная зависимость отношения $(dR/R)/(dL/L)$, измеренного на трех разных кристаллах. Две стрелки указывают на аномалии, связанные с фазовым переходом. На вставке показан крупный план этих аномалий, а также зависимость dR/dT для кристалла C5. $T'_{N1} \approx 38$ K и $T'_{N2} \approx 45$ K соответствуют тем же точкам перехода, что T_{N1} и T_{N2}, но смещены из-за различных условий измерений. Чтобы создать удлинение во время измерений, кристаллы были приклеены к пьезоэлектрическим элементам с помощью эпоксидного клея

проводники на основе железа, демонстрирует высокие значения пьезорезистивного эффекта. Оптическое исследование ЖСП установило анизотропию параметров поверхности Ферми как основной эффект, определяющий нематические транспортные свойства [24]. Отношение $(dR/R)/(dL/L)$ для ЖСП подчиняется закону Кюри–Вайса: $C/(T - T_{NC}) + C_0$, где C, C_0 и T_{NC} являются некоторыми константами. Отношение $(dR/R)/(dL/L)$ для FeSe достигает максимума примерно в 40-50 единиц в точке структурного перехода. В ряде соединений Fe(Se,Te) с низким содержанием теллура C меняет знак вместе с изменением типа основных носителей заряда [11], аналогично пьезорезистивному эффекту в классических полупроводниках Si и Ge. Для $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ знак C отрицательный. При T_{N2} скорость изменения $(dR/R)/(dL/L)$ значительно возрастает, и значение этого отношения в узком температурном диапазоне между T_{N1} и T_{N2} увеличивается примерно в три раза. Это увеличение можно объяснить перестройкой поверхности Ферми. Ниже T_{N2} вклад в электронную плотность на уровне Ферми орбиталей с высокой степенью анизотропии в тетрагональной плоскости ab, вероятно, будет увеличиваться. Последующий максимум отношения $(dR/R)/(dL/L)$ при T_{N1} указывает на то, что в этой точке происходит структурный переход.

На рисунке 6 показаны результаты измерений магнитосопротивления при различных температурах. Эти результаты демонстрируют нарушение правила Колера для $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$. Правило Колера гласит, что магнитосопротивление должно быть функцией отношения магнитного поля B к сопротивлению в нулевом поле $R(0)$. Для исследованного состава магнитосопротивление линейно зависит от квадрата отношения $B/R(0)$, как показано на вставке к рис. 6. Однако этот наклон зависит от температуры. Нарушение правила Колера может указывать на то, что холловская подвижность не равна дрейфовой подвижности, что иногда считается отклонением от поведения ферми-жидкости. Для полуметаллов и ма-

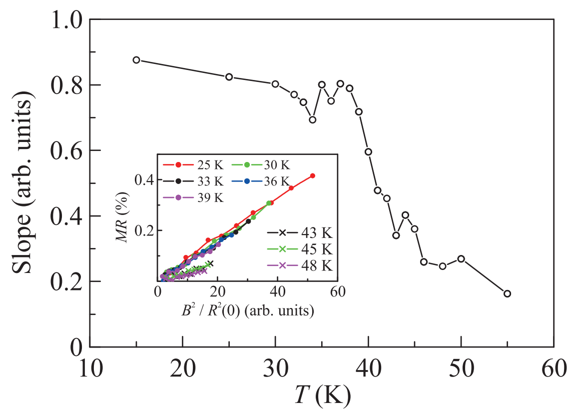

Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурная зависимость наклона линейной аппроксимации для зависимости магнитосопротивления $MR = (R(B) - R(0))/R(0)$ от $(B/R(0))^2$ для образца C2. На вставке показана зависимость MR от $(B/R(0))^2$ (График Колера) для некоторых температур

териалов с несколькими группами носителей нарушение правила Колера также может быть связано с различными температурными зависимостями подвижности носителей или изменениями их концентраций.

Правило Колера нарушается в случае FeSe. Тем не менее, магнитосопротивление этого соединения может быть удовлетворительно описано в широком диапазоне температур и магнитных полей с использованием квазиклассического подхода, который учитывает наличие дополнительных групп носителей [25].

Для $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ ниже T_{N2} наклон $MR((B/R(0))^2)$ остается почти постоянным, что означает выполнение правила Колера. Можно утверждать, что правило Колера существенно нарушается только вблизи T_{N2}, поскольку при $T = 39$ K, что выше T_{N1}, наклон примерно такой же, как и при более низких температурах. Таким образом, анализ правила Колера приводит к выводу, что вблизи T_{N2} происходит резкое изменение свойств носителей, а вблизи T_{N1} – более плавные изменения электронной подсистемы.

3.2. ^{77}*Se ЯМР.* Как уже говорилось ранее, спектры ЯМР ^{77}Se имеют форму относительно узкой линии с полной шириной на половине максимума около 40–50 кГц во всем исследуемом диапазоне температур (см. вставку на рис. 7). Изотропный сдвиг ^{77}K

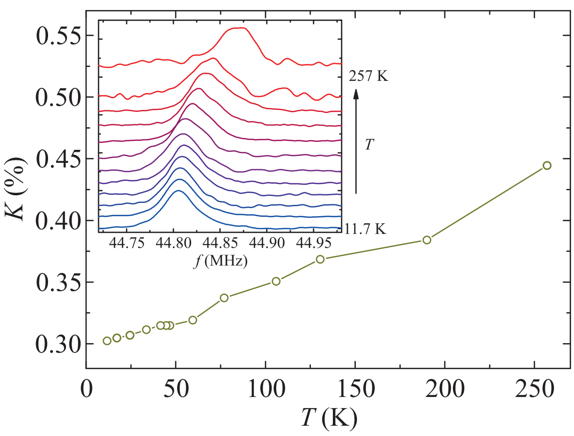

Рис. 7. (Цветной онлайн) Температурная зависимость изотропного сдвига ^{77}K линии ЯМР ^{77}Se. Вставка: спектры при различных температурах

постепенно уменьшается с 0.45 % при 257 K до 0.30 % при 11 K без каких-либо выраженных особенностей. Эти значения типичны для соединений на основе FeSe, хотя можно отметить некоторую разницу в температурной зависимости: не наблюдается выход на плато при низкой температуре зависимости $^{77}K(T)$, как в исходном FeSe [26–29] и в некоторых замещенных соединениях [30, 31]. С другой стороны, такое поведение хорошо согласуется с зависимостью $\chi(T)$ для исследуемого соединения (рис. 3), которая имеет почти постоянный наклон, за исключением вклада, который следует закону Кюри при самых низких температурах, в отличие от FeSe, который обычно демонстрирует низкотемпературное плато (см., например, [27]). Это также согласуется с данными ЯМР для соединений, богатых Te, $FeSe_{1-x}Te_x$ $x \geq 0.5$, где равномерное увеличение ^{77}K с повышением температуры, начиная со сверхпроводящего перехода, характерно для обоих ядер ^{77}Se и ^{125}Te [32–35].

Измеренные кривые ЯСРР представляют собой простую одноэкспоненциальную зависимость во всем исследованном диапазоне температур. Скорость ЯСРР $1/T_1$ линейно возрастает с повышением температуры до ~ 45 K, обеспечивая почти постоянное произведение $1/T_1T$ (рис. 8) в соответствии с законом Корринги для релаксации с помощью электронов проводимости [36]:

$$1/(T_1T) = \pi\hbar^3\gamma_e^2\gamma_n^2A_{hf}^2N^2(E_F)k_B = SK_S^2\left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e}\right)^2\frac{4\pi k_B}{\hbar}, \quad (1)$$

где $\gamma_{e,n}$ – электронное и ядерное гиромагнитные отношения, A_{hf} – константа сверхтонкого взаимодействия, $N(E_F)$ – плотность электронов проводимости на уровне Ферми на узле Se, K_S – спиновая часть изотропного сдвига ^{77}K, S – коэффициент Корринги, характеризующий отклонение электронной системы от модели невзаимодействующего ферми-газа. Вблизи T_{N2} происходит почти двукратное падение $1/T_1T$, напоминающее поведение ранее изученного состава $FeSe_{0.675}Te_{0.3}S_{0.025}$ [16]. Обычно это можно объяснить изменением плотности носителей заряда $N(E_F)$, но также может быть связано с их перераспределением между состояниями с различной локальной плотностью и/или различной сверхтонкой связью A_{hf}. Последняя интерпретация хорошо согласуется с рассмотренным выше изменением магнитосопротивления в этом диапазоне температур (рис. 6), что указывает на изменение соотношения подвижностей или концентраций групп носителей. В любом случае, мы можем констатировать значительную перестройку электронной структуры вблизи T_{N2}.

После значительного снижения при $\approx T_{N2}$ наблюдается постепенное увеличение значения приведенной скорости релаксации $1/T_1T$ при росте температуры. Это обычное явление для соединений на основе FeSe, связанное с постепенным повышени-

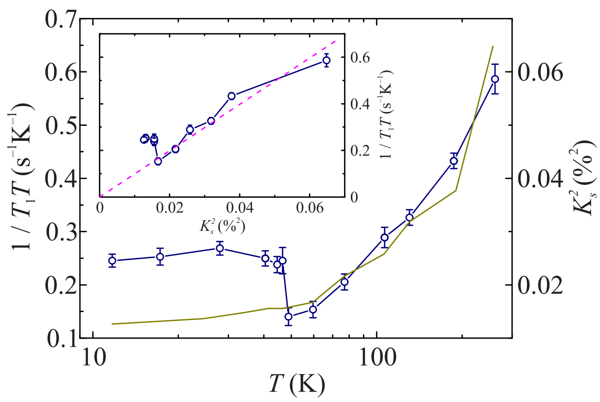

Рис. 8. (Цветной онлайн) Температурная зависимость приведенной скорости ядерной спин-решеточной релаксации $1/T_1T$ (кружки, шкала слева) и квадрата спиновой части изотропного сдвига ЯМР K_S^2 (толстая линия, шкала справа). Вставка: график $1/T_1T$ в зависимости от K_S^2

ем магнитной восприимчивости χ и, следовательно, ^{77}K с повышением температуры [27, 31, 37]. Действительно, принимая $K_S = {}^{77}K - 0.19\,\%$, мы получаем довольно хорошее соответствие между зависимостями $1/T_1T(T)$ и $K_S^2(T)$ в диапазоне температур 50–250 K, удовлетворяющее уравнению (1) (ср. на рис. 8). Температурно-независимая часть сдвига ^{77}K была выбрана равной 0.19 %, чтобы отношение квадратов спиновых сдвигов K_S^2 для 50 и 250 K было равно отношению соответствующих значений $1/T_1T$. График $1/T_1T$ в зависимости от K_S^2, приведенный во вставке на рис. 8, также подтверждает это объяснение, демонстрируя линейную зависимость в диапазоне от ~ 50 до ~ 250 K.

4. Обсуждение и выводы. В FeSe заметное изменение объема под давлением происходит в результате коллапса ван-дер-ваальсовой области, которая разделяет плоскости Fe_2Se_2 [38]. Расчеты, выполненные в недавней работе [39], показывают увеличение высоты слоя Fe_2Se_2, h, в FeSe под давлением, что означает деформацию локального окружения железа, аналогичную деформации в Fe(Se,Te). Исходя из результатов этих расчетов и используя правило Вегарда, можно приблизительно оценить, что замена 1 % селена теллуром в FeSe вызывает примерно такое же изменение отношения h/a высоты слоя Fe_2Se_2 к периоду решетки, как при давлении 1 кБар. Очень близкое значение этого отношения может быть получено при сравнении деталей фазовых диаграмм Fe(Se,Te) и FeSe под давлением. Основное различие между этими фазовыми диаграммами заключается в том, что T_c ниже для Fe(Se,Te) по сравнению с FeSe под давлением. Однако мы полагаем, что это может быть связано скорее со структурным беспорядком, чем с фундаментальными различиями в поведении. Существует множество других деталей, подтверждающих связь между фазовыми диаграммами. Одним из существенных сходств между этими фазовыми диаграммами является то, что FeSe претерпевает переход в состояние плохого металла под давлением [40], который напоминает переход в состояние плохого металла в серии Fe(Se,Te). Мы также считаем наличие двух последовательных переходов вблизи области, где T_c увеличивается, важной особенностью фазовых диаграмм, которые мы обсуждаем. Это может быть проявлением структурной нестабильности, которая тесно связана с высокотемпературной сверхпроводимостью.

Каскадный структурный переход происходит в составе $Fe_{1+x}Te$ [41] в узком диапазоне значений x, где существует конкуренция между орторомбической и моноклинной магнитными структурами. Для $FeSe_{0.7}Te_{0.3}$ каскадный переход близок к предполагаемой ККТ и может быть непосредственно связан с ней. Например, подобные особенности вблизи ККТ на фазовых диаграммах магнитных металлов хорошо известны [42]. Эти квантовые особенности возникают из-за флуктуаций, связанных с близостью к ККТ. Эти флуктуации также могут способствовать сверхпроводимости. В подтверждение стоит отметить близость значений температуры тройной точки и максимума T_c для фазовой диаграммы FeSe под давлением.

Деформация окружения иона железа в FeSe под давлением и в соединениях Fe(Se,Te) происходит в направлении образования идеального тетраэдрического окружения. Это должно вести к вырождению мультиплета t_{2g}. Это позволяет нам заключить, что данное вырождение может быть причиной каскадного перехода. Наши экспериментальные данные предоставляют информацию о самих переходах и свойствах промежуточной фазы.

При температуре T_{N2} происходит значительное изменение в электронной подсистеме, на что указывает существенное нарушение правила Колера. Наклон кривых на графике Колера (рис. 6) изменяется почти в четыре раза, что можно объяснить предположением о том, что концентрация носителей уменьшается примерно вдвое при температурах ниже T_{N2}. Однако увеличение скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1T$ противоречит этому предположению. Следовательно, в электронной подсистеме должны происходить более сложные изменения. Следует также сделать вывод, что низкое магнитосопротивление в тетрагональной фазе замещенных составов Fe(Se,Te) обусловлено не только низкой подвижностью носителей заряда, которую учитывает закон Колера, но и значительными отклонениями отношения концентраций n_1/n_2 и/или подвижностей μ_1/μ_2 основных двух групп носителей от единицы. Это говорит о том, что в тетрагональной фазе исследуемых соединений электронные состояния не сбалансированы.

В диапазоне температур от T_{N2} до T_{N1} особого внимания заслуживает высокое значение пьезорезистивного эффекта. Это может указывать на то, что изотропия транспортных свойств в плоскости ab сохраняется ниже T_{N2}. Кроме того, это свидетельствует о повышенном вкладе орбиталей xz и yz в транспортные свойства, поскольку нематическая природа этих соединений обычно связана с этими орбиталями. Изменение знака упругосопротивления по отношению к FeSe может указывать на то, что вклад этих орбиталей в плотность состояний на уровне Ферми доминирует. Вырождение состояний xz и yz ниже T_{N2} предполагает, что переход при этой температуре в основном обусловлен перераспределением состояний на уровне Ферми между xy и парами состояний xz и yz.

Ниже T_{N1} наблюдается крайне необычное для Fe(Se,Te) металлическое состояние, схожее с идеальной ферми-жидкостью, что может быть причиной локального минимума T_c. Необычно то, что сопротивление на удивление строго следует закону T^2 в очень широком диапазоне низких температур. Такое поведение наблюдается в узком диапазоне составов Fe(Se,Te) [15] вблизи ККТ и локального минимума T_c.

На основе наших новых данных мы предлагаем возможную структуру фазовой диаграммы вблизи ККТ, как показано на рис. 9. Фазовая диаграмма имеет область, где структурный переход происходит в два этапа. Изменение типа перехода происходит, когда температура структурного перехода падает ниже определенного порогового значения T_{TR}. T_{TR}, по-видимому, характеризует внутреннюю структурную или орбитальную нестабильность тетрагонального слоя Fe_2Se_2. Данные, опубликованные различными авторами, указывают на то, что T_{TR} имеет значение около 50 K. Интересно, что это значение близко к максимальной критической температуре (T_c) для многих серий сверхпроводников на основе железа.

Фазовая диаграмма на рис. 9 построена в зависимости от соотношения h/a (подробности смотрите в подписи к рисунку), которое определяет свойства локального окружения иона железа. Как обсуждалось выше, это отношение увеличивается с увеличением

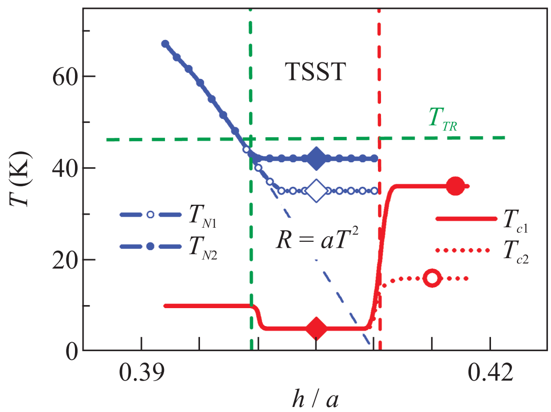

Рис. 9. (Цветной онлайн) Предполагаемая структура фазовой диаграммы для Fe(Se,Te) вблизи ККТ. На диаграмме показаны температуры перехода в зависимости от отношения высоты положения халькогена h к периоду решетки a. T_{N2} и T_{N1} – температуры структурных переходов, T_{c1} – критическая температура сверхпроводящего перехода в FeSe под давлением, T_{c2} – критическая температура сверхпроводящего перехода в Fe(Se,Te), которая, возможно, уменьшается по причине структурного беспорядка. Ромбы – это экспериментальные данные для исследованного состава. Большая закрашенная точка соответствует максимальному значению T_c FeSe под давлением, которое возникает, когда структурный переход полностью подавлен. Большая незакрашенная точка соответствует максимальному значению T_c ряда Fe(Se,Te) при 50 %-м замещении. Данные для чистого FeSe при атмосферном давлении (T_c = 8.5 K, T_N = 90 K) в левой части диаграммы не показаны. Значения соотношения h/a основаны на расчетных данных, приведенных в справочных материалах работы [39]. Диапазон, в котором структурный переход происходит в два этапа, обозначен как “TSST”. T_{TR} означает температуру изменения типа перехода

концентрации теллура в Fe(Se,Te), а также при приложении внешнего давления к FeSe. Выбрав этот параметр, мы можем объединить фазовые диаграммы Fe(Se,Te) и FeSe под давлением. Такое объединение фазовых диаграмм может указывать на определяющую роль орбитальной физики в этих соединениях. Другими словами, физические свойства этих соединений могут сильно зависеть от локальной симметрии электронных состояний на уровне Ферми. Например, подвижности, энергии спаривания и другие свойства различных кубических гармоник электронных состояний, таких как xy и xz, возможно, существенно отличаются.

В заключение можно предположить, что каскадные фазовые переходы в простейшем бинарном ряду сверхпроводников на основе железа раскрывают некоторую особенность ККТ, которая также может быть связана с возникновением высокотемпературной сверхпроводимости в этом семействе. Соответствующая ККТ связана с локальной симметрией окружения железа, и это означает, что детали фазовой диаграммы Fe(Se,Te) заслуживают дальнейшего изучения, как с практической, так и с точки зрения фундаментальных исследований.

Финансирование работы. Эта работа была поддержана Российским научным фондом в рамках проекта 25-12-00028 в части измерения термодинамических свойств. Выращивание кристаллов финансировалось Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и Уральским федеральным университетом в рамках Program of Development within the Priority-2030 и FMUF-2022-0002. Было использовано оборудование “Учебно-методического центра литографии и микроскопии” Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**(11), 3296 (2008).
2. D. K. Pratt, W. Tian, A. Kreyssig, J.L. Zarestky, S. Nandi, N. Ni, S.L. Bud’ko, P.C. Canfield, A.I. Goldman, and R.J. McQueeney, Phys. Rev. Lett. **103**, 087001 (2009).
3. M.G. Kim, R.M. Fernandes, A. Kreyssig, J.W. Kim, A. Thaler, S.L. Bud’ko, P.C. Canfield, R.J. McQueeney, J. Schmalian, and A.I. Goldman, Phys. Rev. B **83**, 134522 (2011).
4. M. Yi, D. Lu, J.-H. Chu, J.G. Analytis, A.P. Sorini, A.F. Kemper, B. Moritz, S.-K. Mo, R.G. Moore, M. Hashimoto, W.-Sh. Lee, Z. Hussain, T.P. Devereaux, I.R. Fisher, and Zh.-X.Shen, Proceedings of the National Academy of Sciences **108**(17), 6878 (2011).
5. R.M. Fernandes, A.V. Chubukov, J. Knolle, I. Eremin, and J. Schmalian, Phys. Rev. B **85**, 024534 (2012).
6. T. Terashima, N. Kikugawa, S. Kasahara, T. Watashige, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen, and S. Uji, J. Phys. Soc. Jpn. **84**(6), 063701 (2015).
7. K. Miyoshi, K. Morishita, E. Mutou, M. Kondo, O. Seida, K. Fujiwara, J. Takeuchi, and S. Nishigori, J. Phys. Soc. Jpn. **83**(1), 013702 (2014).
8. K. Kothapalli, A.E. Bohmer, W.T. Jayasekara, B.G. Ueland, P. Das, A. Sapkota, V. Taufour, Y. Xiao, E. Alp, S.L. Bud’ko, P.C. Canfield, A. Kreyssig, and A.I. Goldman, Nat. Commun. **7**, 12728 (2016).
9. P. Zhang, K. Yaji, T. Hashimoto, Y. Ota, T. Kondo, K. Okazaki, Z. Wang, J. Wen, G.D. Gu, H. Ding, and Sh. Shin, Science **360**(6385), 182 (2018).
10. Y.A. Ovchenkov, D.A. Chareev, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, D.E. Presnov, Y. Skourski, L.V. Shvanskaya, O.S. Volkova, D.V. Efremov, and A.N. Vasiliev, arXiv1909.00711 (2019).
11. Y.A. Ovchenkov, D.A. Chareev, D.E. Presnov, I.G. Puzanova, O.S. Volkova, and A.N. Vasiliev, EPL (Europhysics Letters) **131**(5), 57001 (2020).
12. K. Terao, T. Kashiwagi, T. Shizu, R.A. Klemm, and K. Kadowaki, Phys. Rev. B **100**, 224516 (2019).
13. J. Huang, R. Yu, Zh. Xu et al. (Collaboration), Commun. Phys. **5**(1), 29 (2022).
14. Q. Hou, W. Wei, X. Zhou, W. Liu, K. Wang, X. Xing, Y. Zhang, N. Zhou, Y. Pan, Y. Sun, and Z. Shi, Proceedings of the National Academy of Sciences, **121**(48), e2409756121 (2024).
15. Y.A. Ovchenkov, D.A. Chareev, D.E. Presnov, O.S. Volkova, and A.N. Vasiliev, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **36**(1), 183 (2023).
16. Y.A. Ovchenkov, D.A. Chareev, A.A. Gippius, D.E. Presnov, I.G. Puzanova, A.V. Tkachev, O.S. Volkova, S.V. Zhurenko, and A.N. Vasiliev. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 37(8), 1339 (2024).
17. H. Lei, M. Abeykoon, E.S. Bozin, K. Wang, J.B. Warren, and C. Petrovic, Phys. Rev. Lett. **107**(13), 137002 (2011).
18. D. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmicheva, J.-Y. Lin, S. Kuzmichev, O. Volkova, and A. Vasiliev, CrystEngComm **15**, 1989 (2013).
19. D.A. Chareev, Crystallography Reports **61**, 506 (2016).
20. D.A. Chareev, O.S. Volkova, N.V. Geringer, A.V. Koshelev, A.N. Nekrasov, V.O. Osadchii, E.G. Osadchii, and O.N. Filimonova, Crystallography reports **61**, 682 (2016).
21. J.-H. Chu, H.-H. Kuo, J.G. Analytis, and I.R. Fisher, Science **337**(6095), 710 (2012).
22. S.V. Zhurenko, A.V. Tkachev, A.V. Gunbin, and A.A. Gippius, Instruments and Experimental Techniques **64**(3), 427 (2021).
23. A.E. Böhmer, T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, H. v. Löhneysen, K. Ishida, and C. Meingast. Phys. Rev. Lett. **114**, 027001 (2015).
24. C. Mirri, A. Dusza, S. Bastelberger, M. Chinotti, L. Degiorgi, J.-H. Chu, H.-H. Kuo, and I.R. Fisher, Phys. Rev. Lett. **115**(10), 107001 (2015).
25. Y.A. Ovchenkov, D.A. Chareev, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, D.E. Presnov, Y. Skourski, O.S. Volkova, and A.N. Vasiliev, J. Magn. Magn. Mater. **459**, 221 (2018).
26. T. Imai, K. Ahilan, F.L. Ning, T.M. McQueen, and R.J. Cava, Phys. Rev. Lett. **102**, 177005 (2009).
27. A.E. Böhmer, T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, H. v. Löhneysen, K. Ishida, and C. Meingast, Phys. Rev. Lett. **114**, 027001 (2015).

28. S.-H. Baek, D.V. Efremov, J.M. Ok, J.S. Kim, J. van Den Brink, and B. Büchner, Nat. Mater. **14**(2), 210 (2015).
29. P.S. Wang, P. Zhou, S.S. Sun, Y. Cui, T.R. Li, H. Lei, Z. Wang, and W. Yu, Phys. Rev. B **96**, 094528 (2017).
30. S.-H. Baek, J.M. Ok, J.S. Kim, S. Aswartham, I. Morozov, D. Chareev, T. Urata, K. Tanigaki, Y. Tanabe, B. Büchner, and D.V. Efremov, npj Quantum Mater. **5**(1), 8 (2020).
31. K. Rana, D.V. Ambika, S.L. Bud'ko, A.E. Böhmer, P.C. Canfield, and Y. Furukawa, Phys. Rev. B **107**, 134507 (2023).
32. D. Arčon, P. Jeglič, A. Zorko, A. Potočnik, A.Y. Ganin, Y. Takabayashi, M. J. Rosseinsky, and K. Prassides, Phys. Rev. B **82**, 140508 (2010).
33. Y. Hara, H. Kotegawa, H. Nohara, H. Tou, Y. Mizuguchi, and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **80**(Suppl. A), SA119 (2011).
34. Ch. Michioka, H. Ohta, M. Matsui, J. Yang, K. Yoshimura, and M. Fang, Phys. Rev. B **82**, 064506 (2010).
35. Y. Shimizu, T. Yamada, T. Takami, S. Niitaka, H. Takagi, and M. Itoh, J. Phys. Soc. Jpn. **78**(12), 123709 (2009).
36. Ch. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg (2013), v. 1.
37. K. Rana, L. Xiang, P. Wiecki, R.A. Ribeiro, G.G. Lesseux, A.E. Böhmer, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, and Y. Furukawa, Phys. Rev. B **101**, 180503 (2020).
38. S. Medvedev, T.M. McQueen, I.A. Troyan, T. Palasyuk, M.I. Eremets, R.J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser, Nat. Mater. **8**(8), 630 (2009).
39. Z. Zajicek, P. Reiss, D. Graf, J.C.A Prentice, Y. Sadki, A.A. Haghighirad, and A.I. Coldea, npj Quantum Mater. **9**(1), 52 (2024).
40. P. Reiss, A. McCollam, Z. Zajicek, A.A. Haghighirad, and A.I. Coldea, npj Quantum Mater. **9**(1), 73 (2024).
41. Y. Mizuguchi, K. Hamada, K. Goto, H. Takatsu, H. Kadowaki, and O. Miura, Solid State Commun. **152**(12), 1047 (2012).
42. M. Brando, D. Belitz, F.M. Grosche, and T.R. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. **88**, 025006 (2016).