

# Синтез и сверхпроводящие свойства некоторых фаз полигидридов железа при высоких давлениях<sup>1)</sup>

А. Г. Гаврилюк<sup>ID+\*×2)</sup>, И. А. Троян<sup>ID+\*</sup>, В. В. Стружкин<sup>ID°</sup>, Д. Н. Трунов<sup>ID+</sup>, С. Н. Аксенов<sup>ID+</sup>,  
А. А. Миронович<sup>ID+</sup>, А. Г. Иванова<sup>ID+\*</sup>, И. С. Любутин<sup>ID\*</sup>

<sup>+</sup>Институт ядерных исследований РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

<sup>\*</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова,  
Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

<sup>×</sup>Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, 236041 Калининград, Россия

<sup>°</sup>Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), 201203 Shanghai, China

Поступила в редакцию 8 августа 2023 г.

После переработки 11 октября 2023 г.

Принята к публикации 12 октября 2023 г.

При лазерном нагреве образца в камерах высокого давления с алмазными наковальнями выполнен экспериментальный синтез двух полигидридов железа  $\text{FeH}_x$ (I) и  $\text{FeH}_x$ (II) в условиях мегабарных давлений 178 и 195 ГПа и высоких температур около 700 и 2000 К соответственно. Исходным образцом служила пластинка металлического железа, обогащенного мессбауэровским изотопом Fe-57, помещенная в среду борана аммиака ( $\text{BH}_3\text{NH}_3$ ). Электронные свойства соединений  $\text{FeH}_x$  исследованы с помощью измерения электрического сопротивления  $R(T)$  при высоких давлениях (180–216 ГПа) в температурном диапазоне  $\sim 8$ –300 К. По данным  $R(T)$  обнаружены две сверхпроводящие фазы соединений  $\text{FeH}_x$  с максимальными критическими температурами сверхпроводящего перехода  $T_C \approx 25.0$  и 27.7 К. Установлено, что значение  $T_C$  в обоих гидридах линейно растет с увеличением давления с коэффициентом  $dT_C/dP \sim 0.063 \pm 0.001$  К/ГПа для фазы  $\text{FeH}_x$ (I) и  $dT_C/dP \sim 0.056 \pm 0.003$  К/ГПа для фазы  $\text{FeH}_x$ (II). Кроме измерений  $R(T)$ , эффект сверхпроводимости в гидридах железа подтвержден рядом дополнительных методов.

DOI: 10.31857/S123456782322007X, EDN: pirnry

**1. Введение.** Железо – один из самых распространенных элементов на нашей планете. Фундаментальные электронные, магнитные и структурные свойства железа и его простых соединений (особенно при высоких давлениях) чрезвычайно важны как для понимания строения сильно коррелированных электронных систем, так и для исследований свойств внутренних слоев Земли.

Однако следует отметить, что до настоящего времени нет однозначного ответа на вопрос о химическом составе, строении, электронных и магнитных свойствах вещества верхней и нижней мантии и ядра Земли. Железо является одним из ключевых химических элементов в мантии и ядре Земли. Считается, что ядро Земли состоит в основном из железа с небольшой примесью никеля и других, преимущественно легких, элементов S, Si, C, O, а также во-

дороды [1–5]. Железо также в значительной степени присутствует в слоях мантии в виде сложных оксидных соединений. Поэтому изучение структуры, магнитных и электронных свойств соединений железа, в том числе соединений железа с водородом, при высоких давлениях имеет большое значение для реконструкции строения внутренних сфер Земли, а также для понимания ее физических свойств.

Гидриды железа рассматриваются в числе возможных соединений в составе мантии и ядра Земли [1, 6–8]. Они могут сформироваться при высоких давлениях и температурах в результате реакций между железом и минералами, содержащими воду [9–11]. Однако предполагается, что в недрах Земли преобладают гидриды железа лишь с небольшим содержанием водорода  $\text{FeH}_x$  ( $x \leq 1$ ). В то же время в ряду гидридов железа с повышенным содержанием водорода  $\text{FeH}_x$  ( $x > 2$ ) возможны сверхпроводящие фазы, принадлежащие к недавно открытому новому семейству высокотемпературных сверхпроводников – полигидридам металлов [12–14].

<sup>1)</sup>См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала [www.jetpletters.ac.ru](http://www.jetpletters.ac.ru).

<sup>2)</sup>e-mail: [gavriliuk@mail.ru](mailto:gavriliuk@mail.ru)

С момента открытия сверхпроводимости (СП) с критической температурой  $T_C$  выше 200 К в гидридах  $\text{SH}_3$  [12, 13],  $\text{LaH}_{10}$  [14] и  $\text{YH}_6$  [15] началась эра поиска высокотемпературных сверхпроводников на основе полигидридов металлов [16, 17]. С 2015 года по настоящее время синтезированы следующие соединения с относительно высокими  $T_C$ , приближающимися к комнатной температуре (см. обзоры [16, 17]), такие как:  $\text{RN}_x$  с  $T_C$  выше 100 К при давлении  $P = 207$  ГПа,  $\text{YN}_x$  с  $T_C$  около 243 К (при  $P > 200$  ГПа),  $\text{ThN}_x$  с  $T_C = 161$  К (при  $P < 175$  ГПа),  $\text{PrN}_x$  с  $T_C$  9 К (при  $P < 130$  ГПа),  $\text{LaYN}_x$  с  $T_C$  253 К (при  $P < 183$  ГПа),  $\text{CeN}_x$  с  $T_C$  115–120 К (при  $P < 95$  ГПа),  $\text{SnN}_x$  с  $T_C = 70$  К (при  $P < 200$  ГПа),  $\text{BaN}_x$  с  $T_C$  около 20 К (при  $P < 140$  ГПа),  $\text{CaN}_x$  с  $T_C$  215 К (при  $P = 172$  ГПа),  $\text{ScN}_x$  с  $T_C$  22.4 К (при  $P = 156$  ГПа) и  $\text{LuN}_x$  с  $T_C$  15 К (при  $P = 128$  ГПа).

Теоретические расчеты и поиск наиболее вероятных стабильных фаз гидридов железа проводились из первых принципов на основе теории функционала плотности с использованием базиса из плоских волн и псевдопотенциалов [18, 19], эволюционного алгоритма USPEX [20, 21], методов роя частиц [22–24] и случайного поиска с использованием метода решеточной динамики в квазигармоническом приближении [25]. В этих работах были описаны структуры гидридов железа разной стехиометрии и рассчитаны области их термодинамической устойчивости. Кубический FeH может существовать при давлениях до 400 ГПа [21, 25]. Гидрид  $\text{Fe}_3\text{N}_5$  (пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ) стабилен в диапазоне давлений 50–145 ГПа [21, 24],  $\text{FeN}_2$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) устойчив при 45–130 ГПа [18, 21, 24],  $\text{Fe}_3\text{N}_8$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$  – до 75 ГПа [21],  $\text{FeN}_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) существует выше 65 ГПа [18, 21] вплоть до 400 ГПа [20]. Согласно расчетам, в диапазоне давлений 100–240 ГПа возможно существование фаз  $\text{FeN}_4$  в кубической (пр. гр.  $P2_13$ ), ромбической (пр. гр.  $Imma$ ) и моноклинной (пр. гр.  $P2_1/m$ ) модификациях [20, 22, 24]. Тетрагональные фазы  $\text{Fe}_3\text{N}_{13}$  и  $\text{FeN}_5$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) стабильны в диапазоне 75–150 ГПа [21]. Выше 200 ГПа возможна ромбическая фаза  $\text{FeN}_5$  с пр. гр.  $Cmca$  [25]. Для  $\text{FeN}_6$  в диапазоне давлений 35–115 ГПа предсказаны структуры моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) и ромбической модификаций (пр. гр.  $Cmmm$ ) [21, 23], а также структура моноклинной фазы  $\text{FeN}_6$  с пр. гр.  $C2/c$ , которая реализуется выше 200 ГПа [23, 25]. Существование метастабильных гидридов  $\text{FeN}_7$  и  $\text{FeN}_8$  возможно в области мегабарных давлений 150–300 ГПа [23].

На протяжении нескольких последних десятилетий многочисленные экспериментальные работы бы-

ли сосредоточены на исследовании условий образования, структуры и свойств низших гидридов железа  $\text{FeN}_x$  ( $x \leq 1$ ) в области относительно низких давлений (до 10 ГПа) и высоких температур [26–35], а также при более высоких давлениях в *in situ* экспериментах [7, 8, 18, 36–41].

Эти экспериментальные работы показали, что помимо твердых растворов внедрения водорода в  $\alpha$ -Fe могут существовать гидриды  $\text{FeN}_x$  ( $x \leq 1$ ) с разным стехиометрическим составом, которые в зависимости от  $P$ - $T$  режима можно представить в трех кристаллических модификациях:

1) Фаза *dhcp*- $\text{FeN}_x$  ( $x \leq 1$ ) (или фаза  $\epsilon'$ -FeH) с четырехслойной плотнейшей упаковкой из атомов Fe образуется уже при комнатной температуре и давлении 3.5 ГПа [35, 36] и остается стабильной до 550 °C [26, 27, 34] и как минимум до 136 ГПа [8, 18]. По данным мессбауэровской спектроскопии эта фаза является магнитоупорядоченной [30, 42].

2) Фаза *hcp*- $\text{FeN}_x$  ( $x \leq 1$ ) (или фаза  $\epsilon$ -FeH) [30, 34] – является метастабильной промежуточной фазой, которая может сформироваться в условиях дефицита водорода при образовании *dhcp*- $\text{FeN}_x$  ( $x \leq 1$ ) из  $\alpha$ -Fe.

3) Высокотемпературная кубическая модификация *fcc*- $\text{FeN}_x$  ( $x \leq 1$ ) ( $\gamma$ -фаза) со структурой типа NaCl наиболее стабильна выше 700–800 °C [27, 34, 37, 43]. Атомы водорода, занимающие межузельные позиции (пустоты) кристаллической решетки в плотноупакованных структурах  $\text{FeN}_x$  ( $x \leq 1$ ), вызывают достаточно значительное объемное расширение, достигающее 2–3 Å<sup>3</sup> на атом железа [31, 36].

В работе [38] моногидрид *fcc*-FeH ( $x \approx 1$ ), синтезированный при  $P = 55$  ГПа и  $T = 1500$  К, был исследован методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии под давлением до 80 ГПа и при декомпрессии. Было установлено, что немагнитная кубическая фаза *fcc*-FeH стабильна в диапазоне 19–68 ГПа. При снижении давления до 26 ГПа зафиксировано появление магнитной компоненты указывающей на обратный переход *fcc*-FeH в структуру *dhcp*-FeH. Этот переход полностью завершается при 12 ГПа [38].

Результаты недавних экспериментальных исследований фазы  $\text{FeN}_x$  ( $x \leq 1$ ) в диапазоне давлений 43–137 ГПа и температур 1000–2000 К [39], а также до давления 146 ГПа при температуре 3660 К [7] подтверждают существование *fcc*-FeH в немагнитном состоянии. При снижении давления до 7 ГПа и при охлаждении до 800 К наблюдается переход кубической фазы *fcc*- $\text{FeN}_x$  ( $x = 0.5$ –1) в гексагональную

*hcp*-фазу, которая при дальнейшем охлаждении до 430 К постепенно разлагается на *dhcp*-FeH<sub>1-x</sub> и *bcc*-Fe [40]. В работе [41] из измерений электрического сопротивления *fcc*-FeH<sub>x</sub> ( $x = 0.5-1$ ) при давлениях до 65 ГПа было установлено, что проводимость этой фазы растет с увеличением содержания водорода.

Из всех многочисленных теоретически предсказанных фаз гидридов железа FeH<sub>x</sub> ( $x > 1$ ) с более высоким содержанием водорода к настоящему времени экспериментально получены только FeH<sub>2</sub>-*I4/mmm* при давлении 23–87 ГПа [18], FeH<sub>3</sub>-*Pm-3m* (при  $P \approx 39-160$  ГПа) [18, 19] и FeH<sub>5</sub>-*I4/mmm* (при  $P \approx 66-147$  ГПа). Эти три гидрида были синтезированы при высоких давлениях в результате лазерного нагрева поликристаллического образца железа в среде газообразного водорода, загруженного в камеры высокого давления с алмазными наковальнями. Методом синхротронной рентгеновской дифракции установлены структуры металлической подрешетки из атомов железа, содержание водорода и его кристаллографические позиции определены в результате расчетов из первых принципов, а также построены уравнения состояния исследованных гидридов железа в широком диапазоне давлений [18, 19].

Недавние теоретические исследования предсказывают сверхпроводимость для двух фаз полигидридов железа FeH<sub>5</sub> (пр. гр. *I4/mmm*) и FeH<sub>6</sub> (пр. гр. *Cmmm*) с  $T_c$  до  $\sim 50$  К при давлениях 130–150 ГПа [19, 21, 44]. Однако расчеты, опубликованные в работах [45], опровергают возможную сверхпроводимость в фазе FeH<sub>5</sub> и других гидридах железа [23].

Из наших недавних исследований железа методом синхротронной мессбауэровской спектроскопии на изотопе Fe-57 (*nuclear forward scattering* – NFS или ядерно-резонансное рассеяние вперед) следует, что чистое железо в диапазоне давлений 13–241 ГПа является немагнитным при температурах 4.2–300 К [46–48].

Также недавно нами были синтезированы и подробно исследованы магнитные свойства некоторых фаз FeH<sub>x</sub>, полученных при давлениях до 130 ГПа [49]. С помощью метода NFS обнаружены две магнитные фазы с высоким значением температуры магнитного фазового перехода и несколько немагнитных фаз FeH<sub>x</sub>. В частности, установлено, что фаза FeH<sub>2</sub> имеет тетрагональную структуру (пр. гр. *I4/mmm*) и при давлении 82 ГПа является магнитной до температуры  $T_N = 174$  К. Однако при давлениях выше 130 ГПа эта фаза становится немагнитной в диапазоне температур 4–300 К [49]. При давлении 128 ГПа обнаружена еще одна фаза FeH<sub>x</sub> (с пока неустановленной кристаллической структурой), которая оста-

ется магнитной до комнатной и выше комнатной температуры.

Теоретические предсказания вместе с нашими предварительными результатами NFS экспериментов на ядрах Fe-57 [46, 47] дают надежду на возможность синтезировать сверхпроводящие фазы FeH<sub>x</sub> при давлениях порядка и выше 150 ГПа. При высоких давлениях мы также можем исследовать электронные и магнитные свойства фаз FeH<sub>x</sub> в NFS экспериментах, кристаллическую структуру в экспериментах по рентгеновской дифракции (XRD), а также транспортные и магнитные свойства в экспериментах по измерению электросопротивления и магнитной восприимчивости.

В настоящей работе выполнен последовательный синтез двух фаз полигидридов железа FeH<sub>x</sub>(I) и FeH<sub>x</sub>(II) с помощью лазерного нагрева образцов в камерах с алмазными наковальнями в два этапа до температур  $\sim 700$  и 2000 К при давлениях 178 и 195 ГПа, соответственно. В результате синтеза обнаружено два различных соединения FeH<sub>x</sub> со сверхпроводящими свойствами. Установлено, что одна из фаз FeH<sub>x</sub>(I) имеет критическую температуру сверхпроводящего перехода  $T_C \sim 24$  К при давлении 180 ГПа, а другая FeH<sub>x</sub>(II) –  $T_C \sim 26.5$  К при давлении 195 ГПа.

**2. Методика эксперимента.** В данной работе полигидриды железа (FeH<sub>x</sub>) были синтезированы в условиях высокого давления и высокой температуры методом лазерного нагрева металлического железа в камерах с алмазными наковальнями. Для синтеза полигидридов использовался исходный порошок металлического железа, обогащенного мессбауэровским изотопом Fe-57 со степенью обогащения  $\sim 96\%$ . Из исходного порошка прессовались пластинки с характерными размерами около  $20 \times 10$  (мкм)<sup>2</sup> и толщиной  $0.3 \div 4$  мкм. Такая пластинка железа помещалась в рабочий объем камеры высокого давления с алмазными наковальнями, который затем заполнялся сублимированным боразаном (боран аммиака –  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ ). Боразан служил средой, передающей давление, и одновременно являлся источником водорода при лазерном нагреве образца (детали методики синтеза см. в [14]). После этого давление в камере поднималось до ожидаемого давления синтеза, и производился лазерный нагрев образца. При высокой температуре боразан разлагается с выделением атомарного водорода поэтапно по схеме:  $\text{NH}_3\text{BH}_3 \rightarrow (\text{NH}_2\text{BH}_2)_n + \text{H}_2 \rightarrow (\text{NHBH})_n + \text{H}_2 \rightarrow \text{c-BN} + \text{H}_2$  [50]. При высокой температуре и высоком давлении этот водород вступает в реакцию с металлом, и происходит синтез высших гидридов FeH<sub>x</sub>.

Известно, что исходный образец  $\alpha$ -Fe (с ОЦК структурой) при давлении выше 13 ГПа переходит в  $\epsilon$ -Fe фазу со структурой ГПУ (гексагональной плотноупакованной), которая стабильна до высоких давлений [51–53]. Поэтому следует ожидать, что образование полигибрида происходит из начальной фазы  $\epsilon$ -Fe.

Величина давления измерялась по алмазной шкале [54] с помощью рамановского спектрометра на базе монохроматора Acton SP2558 с детектором CCD PIXIS-100f фирмы “Princeton Instruments”. Для возбуждения рамановских спектров использовался красный лазер с длиной волны 660 нм.

Все измерения давления в камере проводились при комнатной температуре вне криостата с помощью измерения рамановских спектров от алмазной наковальни [54]. Первоначально давление устанавливалось вне криостата, а затем измерялось каждый раз, когда камера извлекалась из криостата после очередного цикла измерений электросопротивления. При каждом измерении давления записывались рамановские спектры в нескольких участках образца, чтобы оценить его разброс и возможный градиент. Установлено, что градиент давления на образце даже при максимальном давлении в каждой камере был не больше  $2 \div 5$  ГПа. Это свидетельствует о хорошей степени гидростатичности среды боразана. Пример рамановских спектров и оценка градиента давления приведены в дополнительных материалах.

На рисунке 1 приведены микрофотографии сборки эксперимента в рабочем объеме камеры высокого давления для исходного Fe (рис. 1а), сразу после первого синтеза гидрида  $\text{FeH}_x$  (I) при давлении 180 ГПа и нагреве до температуры  $\sim 700$  К (рис. 1б), и сразу после второго синтеза гидрида  $\text{FeH}_x$  (II) при давлении 195 ГПа и нагреве до температуры 2000 К (рис. 1с).

При первом синтезе давление возросло от 178 ГПа на исходном  $\epsilon$ -Fe образце до 180 ГПа на синтезированном  $\text{FeH}_x$  (I) образце.

Затем камера помещалась в криостат и охлаждалась до  $\sim 5$ –8 К. Электронные свойства полученных фаз  $\text{FeH}_x$  исследовались путем измерения зависимости электрического сопротивления от температуры  $R(T)$  при высоких давлениях в диапазоне 178–216 ГПа и при сканировании температуры в пределах 8–300 К. В процессе охлаждения камеры с образцом и последующего отогрева до комнатной температуры (при заданном давлении) проводились непрерывные измерения температурной зависимости электро-сопротивления  $R(T)$  по 4-х контактной схеме.

Первый цикл  $R(T)$  измерений для образца  $\text{FeH}_x$  (I) (синтезированного при  $P$ - $T$  условиях 178 ГПа – 700 К), был выполнен в диапазоне давлений 180–195 ГПа.

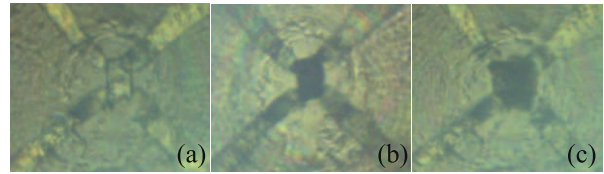


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Фотография исходного образца  $\epsilon$ -Fe в рабочем объеме камеры до нагрева (при давлении 178 ГПа). (б) – Фото полигибрида  $\text{FeH}_x$  (I) сразу после синтеза в результате 1-го нагрева при исходном давлении 178 ГПа (давление после синтеза 180 ГПа); (с) – фото полигибрида  $\text{FeH}_x$  (II) сразу после синтеза в результате 2-го нагрева при давлении 195 ГПа. Одновременная подсветка на отражение и пропускание. Среда – боран аммиака ( $\text{BH}_3\text{NH}_3$ ). Материал гаскеты – ультрадисперсный порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью эпоксидной смолы. Тоководы выполнены методом напыления золотых контактов на подложку из палладия. Размер исходного образца  $\epsilon$ -Fe составляет  $14 \times 8 \times 0.5$  мкм

Затем, при достижении давления 195 ГПа, был выполнен второй нагрев образца до температуры порядка 2000 К с увеличенной мощностью лазерного излучения. При этом произошел второй синтез образца с образованием фазы  $\text{FeH}_x$  (II). Температура оценивалась по яркости свечения нагретой лазером области образца (с точностью  $\sim 100$  градусов). После этого продолжились измерения  $R(T)$  зависимостей уже новой фазы до давления  $\sim 216$  ГПа, при котором камера разрушилась.

Установлено, что после сканирования по температуре, давление на образце незначительно поднималось на величину около  $\sim 2 \div 5$  ГПа. Это значение меньше (или порядка) среднего градиента давления на образце, поэтому не влияет на основные результаты и выводы по работе.

Измерения электрического сопротивления проводились на установке с гелиевым криостатом замкнутого цикла на базе криорефрижератора SRDK-101-A11C производства фирмы “Sumitomo”. В установке использовался терморегулятор Lake Shore 335, нановольтметр Keithley 2182A и источник тока Keithley 6221. Для измерений сопротивления использовался дельта-режим, который благодаря импульсному алгоритму минимизирует возможность перегрева образца при пропускании большого тока. Характерное время охлаждения камеры с образцом в криостате порядка 4.5 ч, а время отогрева до комнатной температуры около 12.5 ч.

По окончании каждого температурного цикла давление в камере дополнительно контролировалось при комнатной температуре. Стабильность давления

при температурном цикле неоднократно проверялась и составляет величину не хуже 5 ГПа.

### 3. Результаты экспериментов.

3.1. *Аттестация исходного и синтезированного образцов методом рентгеновской дифракции.* Аттестация исходного образца  $\alpha$ -Fe при нормальном давлении была проведена методом рентгеновской дифракции с использованием  $\text{MoK}\alpha$ -излучения на дифрактометре XtaLAB Synergy-DW ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ) (рис. 2). Измерения сравнивались со стандартом (PDF # 006-0696) [55].

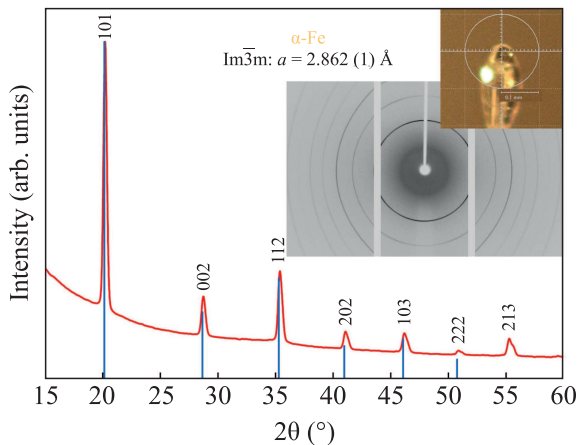


Рис. 2. (Цветной онлайн) Рентгенограмма исходного образца  $\alpha$ -Fe при атмосферном давлении и комнатной температуре. Штрих-дифрактограмма стандарта  $\alpha$ -Fe (PDF # 006-0696) [55] показана голубым цветом. На вставках показаны изображение образца  $\alpha$ -Fe с размерами  $\sim 50 \times 30 \times 5 \text{ мкм}^3$  и двумерная дифрактограмма

К сожалению, мы не смогли провести *in situ* рентгеновские исследования синтезированных образцов гидридов  $\text{FeH}_x$ (I) и  $\text{FeH}_x$ (II). Однако нам удалось выполнить исследования структуры полигидридов, синтезированных в предварительном эксперименте при давлении 82 ГПа (рис. 3). Это позволило, во-первых, убедиться, что синтез полигидридов железа с насыщением водородом выше  $\text{FeH}_1$  происходит при достаточно высоких значениях  $P$ - $T$ , и, во-вторых, это позволило предварительно оценить нижнюю границу насыщения водородом, при которой еще нет сверхпроводимости.

В этом тестовом (предварительном) эксперименте полигидриды железа  $\text{FeH}_x$  были синтезированы по аналогичной методике в камере TD3 при давлении 77 ГПа методом лазерного нагрева пластинки железа  $\varepsilon$ -Fe в системе Fe-AB (где AB – боран аммония  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ). После лазерного нагрева давление на образце повысилось до 82 ГПа.

Исследования кристаллической структуры методом синхротронной рентгеновской дифракции выполнены на полученном образце при давлении  $\sim 82$  ГПа на синхротронной станции ID27 (ESRF, Гренобль, Франция) с использованием острофокусного рентгеновского пучка диаметром  $\sim 3 \text{ мкм}$  и длиной волны  $\lambda = 0.3738 \text{ \AA}$ . В результате двумерного сканирования снимался набор рентгеновских дифрактограмм с шагом 2–5 мкм. На рисунке 3 приведена рентгеновская дифрактограмма от области вблизи Re гаскеты. В результате анализа дифрактограмм однозначно установлено образование гидрида  $I4/m\bar{m}$ - $\text{FeH}_2$  и, вероятно, образование гидридов  $Pm\bar{3}m$ - $\text{FeH}_3$  и  $I4/m\bar{m}m$ - $\text{Fe}_3\text{H}_{13}$ . Параметры кристаллической структуры этих фаз приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры фаз гидридов железа при 82 ГПа

Фаза/химический состав	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$V/Z, \text{ \AA}^3$
$I4/m\bar{m}$ - $\text{FeH}_2$	2.472	8.39	51.3	12.825
$Pm\bar{3}m$ - $\text{FeH}_3$	2.507	–	15.77	15.77
$I4/m\bar{m}m$ - $\text{Fe}_3\text{H}_{13}$	2.48	17.58	107.82	17.97

Таким образом, в результате тестирования исходного образца показано, что такие размеры образца достаточны для проведения достоверных исследований структуры полигидридов железа на синхротронных источниках.

Из наших проведенных рентгеновских измерений и предыдущих NFS исследований [49] следует, что при насыщении железа водородом вплоть до  $\text{FeH}_{4.3}$  (структура  $I4/m\bar{m}m$ - $\text{Fe}_3\text{H}_{13}$ ) фазы полигидрида железа все еще не являются сверхпроводящими.

Более того, в работе [49] было установлено, что фаза  $\text{FeH}_2$  с тетрагональной структурой (пр. гр.  $I4/m\bar{m}m$ ) и при давлении 82 ГПа является магнитной до температуры  $T_N = 174 \text{ K}$ . Однако при давлениях выше 130 ГПа эта фаза становится немагнитной во всем диапазоне температур 4–300 K.

3.2. *Синтез и измерение электрического сопротивления полигидридов  $\text{FeH}_x$  при давлениях 178–216 ГПа и температурах 8.2–290 K (run-4).* Для вариации режимов синтеза, нами было изготовлено несколько камер высокого давления и проведено несколько серий экспериментов с попыткой синтезировать различные фазы полигидридов железа ( $\text{FeH}_x$ ), и исследовать их электронные свойства. Серии экспериментов мы обозначили как run-N, где N – номер серии. Основные результаты, представленные в данной работе, были получены в сериях run-4 и run-6. Предварительно проводилось несколько  $R(T)$  измерений в чистом железе при разных давлениях,

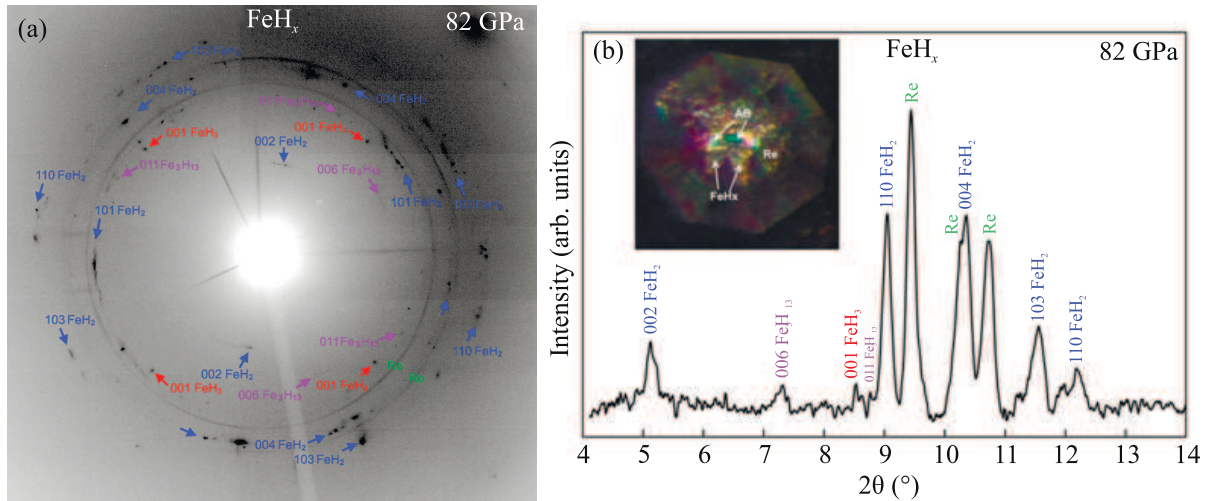


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Двумерная дифрактограмма гидридов железа при давлении 82 ГПа; (б) – Проинтегрированная одномерная дифрактограмма. Во врезке показана фотография образца  $\text{FeH}_x$ , синтезированного в системе  $\text{Fe} - \text{NH}_3\text{BH}_3$  в камере высокого давления с  $\text{Re}$ -гаскетой. Рефлексы идентифицированных фаз  $\text{FeH}_2$ ,  $\text{FeH}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{H}_{13}$  подписаны синим, красным и фиолетовым цветами соответственно

а затем при определенных давлениях осуществлялся нагрев образца в камере с попыткой синтеза полигидрида  $\text{FeH}_x$ .

Пока синтез сверхпроводящих полигидридов  $\text{FeH}_x$  удалось выполнить только в двух камерах, в двух сериях экспериментов: gun-4 и gun-6. Здесь мы приводим результаты экспериментов в серии gun-4 при синтезе образцов при двух значениях  $P$ - $T$  параметров: (178 ГПа – 700 К) и (195 ГПа – 2000 К).

На рисунке 1 показаны фотографии исходного образца  $\epsilon$ -Fe железа, полигидрида  $\text{FeH}_x(\text{I})$ , полученного в режиме (178 ГПа – 700 К), и полигидрида  $\text{FeH}_x(\text{II})$ , полученного в режиме (195 ГПа – 2000 К).

Одинаковый масштаб на этих фотографиях и условия съемки позволяют сравнивать размеры образцов (и цветные отражения) после каждого этапа  $P$ - $T$  обработки. Видно, что после 1-го нагрева образец кардинально изменил свой цвет с блестящего на черный (см. рис. 1b), и немного увеличился в размере. После 2-го синтеза размер образца изменился кардинально (увеличился почти в 2 раза, см. рис. 1c), при этом сохранился темный цвет в отражающем свете. Это кардинально отличается от исходного, хорошо отражающего блестящего образца исходного железа  $\epsilon$ -Fe. Таким образом, даже из визуальных наблюдений, очевидно, что синтез при нагреве приводит к кардинальным изменениям свойств образца. В частности, в результате синтеза происходит увеличение объема образца, что можно объяснить только увеличением насыщенности водородом полигидрида  $\text{FeH}_x$ .

На рисунке 4 приведены температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  образцов  $\text{FeH}_x(\text{I})$  и  $\text{FeH}_x(\text{II})$  при разных давлениях. На всех зависимостях  $R(T)$  обнаружены резкие падения сопротивления, указывающие на переход образцов гидридов железа в сверхпроводящее состояние. Температурные зависимости  $R(T)$  во всем экспериментальном диапазоне температур 8–294 К показаны на рис. 4а, и в увеличенном масштабе в области температур начала перехода в сверхпроводящее состояние – на рис. 4б.

Как видно в увеличенном масштабе на рис. 4б, в области резкого падения сопротивления наблюдается “волнообразный” характер зависимости  $R(T)$ , что характерно для неоднородных сверхпроводников, в которых могут присутствовать несколько сверхпроводящих фаз с близкими значениями  $T_C$ . Тем не менее, максимальное значение  $T_C$  можно легко и надежно идентифицировать с точностью не хуже 0.2 К.

На рисунке 5 приведена зависимость значения  $T_C$  от давления в полигидридах  $\text{FeH}_x(\text{I})$  и  $\text{FeH}_x(\text{II})$ . Установлено, что с ростом давления критическая температура  $T_C$  в фазе  $\text{FeH}_x(\text{I})$  растет от 24.2 К при 180 ГПа до 25 К при 192 ГПа. В фазе  $\text{FeH}_x(\text{II})$  значение  $T_C$  также немного повышается от 26.7 К при 197 ГПа до 27.7 К при 216 ГПа.

3.3. Эволюция зависимостей  $R(T)$  в области перехода в СП состояние в зависимости от величины проходящего тока (gun-6). Чтобы подтвердить и убедиться, что обнаруженный переход на зависимостях  $R(T)$  является переходом в СП состояние, в новой серии экспериментов (gun-6) были проведены измере-

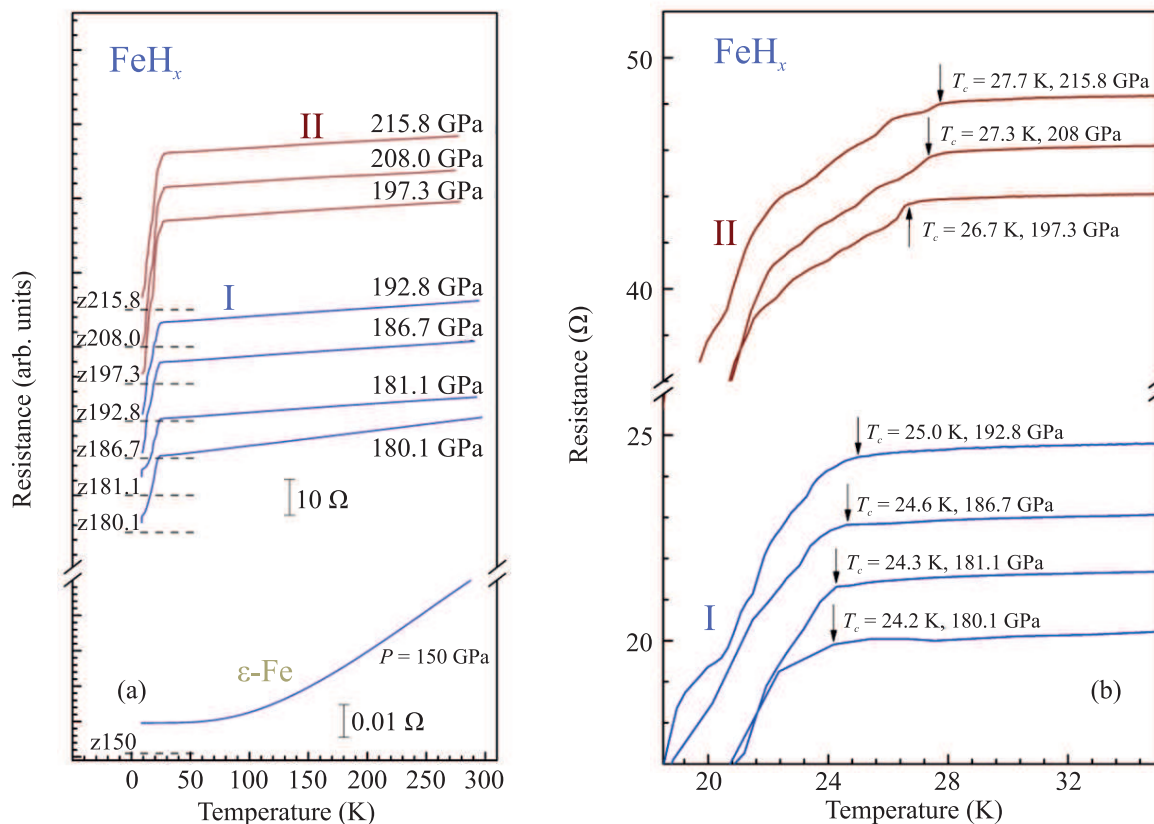


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Эволюция температурных зависимостей сопротивления  $R(T)$  полигидридов железа  $\text{FeH}_x$ (I) и  $\text{FeH}_x$ (II) с ростом давления. Для сравнения приведена зависимость  $R(T)$  для железа  $\epsilon$ -Fe при давлении 150 ГПа в широком диапазоне температур. (б) – Температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  в увеличенном масштабе в области начала сверхпроводящего перехода

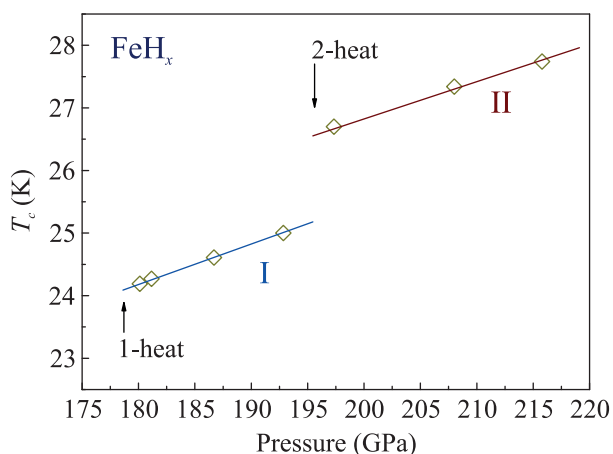


Рис. 5. (Цветной онлайн) Барическая зависимость критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_C$  в полигидридах железа  $\text{FeH}_x$ (I) и  $\text{FeH}_x$ (II)

ния  $R(T)$  кривых в полигидриде  $\text{FeH}_x$ (II) в зависимости от величины проходящего тока. Этот полигидрид железа  $\text{FeH}_x$ (II) был синтезирован при давлении

$\sim 190$  ГПа и температуре  $\sim 2000$  К. На рисунке 6 приведена температурная зависимость  $R(T)$  при минимальном токе, не влияющем на форму СП перехода. При детальном рассмотрении формы ступеньки СП перехода можно обнаружить как минимум 5 различных СП фаз с разными значениями  $T_C$  (см. рис. 6b).

На рисунке 7 приведена экспериментальная эволюция формы кривых  $R(T)$  в области перехода в СП состояние в полигидриде  $\text{FeH}_x$ (II) в зависимости от величины проходящего тока (рис. 7a) и зависимость значения  $T_C$  от величины тока (рис. 7b).

Из этих измерений установлено, что при увеличении проходящего тока ширина СП перехода увеличивается, а температура начала перехода ( $T_C$ ) уменьшается и затем сдвигается в сторону нуля. Такое поведение является характерным для сверхпроводника.

3.4. Эволюция формы спектров микро-контактной спектроскопии (PCS) в области СП перехода (рис. 6). Для изучения параметров сверхпроводников можно исследовать спектры, измеренные методом

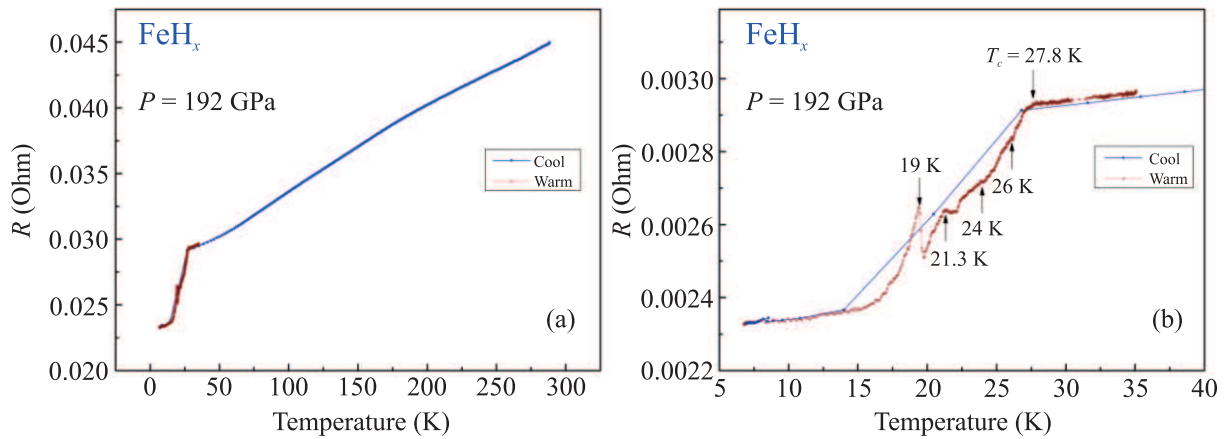


Рис. 6. (Цветной онлайн) (а) – Зависимость  $R(T)$  в образце  $\text{FeH}_x(\text{II})$  при охлаждении и частичном медленном нагреве образца во всем экспериментальном диапазоне температур. (б) – Зависимость  $R(T)$  для образца  $\text{FeH}_x(\text{II})$  в области СП перехода. Видно наложение нескольких ступенек от разных фаз с разными значениями  $T_C$ . Давление 192 ГПа

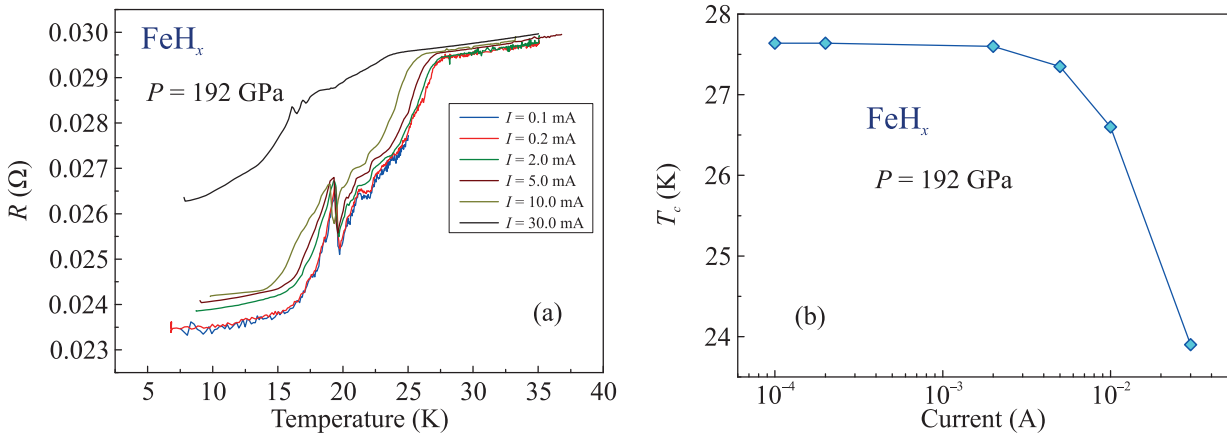


Рис. 7. (Цветной онлайн) (а) – Эволюция формы  $R(T)$  кривых полигидрида  $\text{FeH}_x(\text{II})$  в зависимости от величины тока, пропускаемого через образец при давлении 192 ГПа. (б) – Зависимость температуры СП перехода  $T_C$  полигидрида  $\text{FeH}_x(\text{II})$  при давлении 192 ГПа от величины тока. Шкала по току представлена в логарифмическом масштабе

микрoконтактной спектроскопии [56] (английский термин PCS – *point-contact spectroscopy*). Описание метода можно посмотреть, например, в работе [57].

В случае контактов очень малого размера, удовлетворяющих специальным критериям ( $d$  – диаметр контактов должен быть меньше длины свободного пробега квазичастиц  $l$ ) можно получать спектры PCS спектроскопии [58]. В нашем же случае, размер контактов, как правило, больше критерия, удовлетворяющего необходимым требованиям, тем не менее, можно делать измерения в рамках “диффузионного типа” контактов [57]. Такие измерения не позволяют достоверно проводить расчеты параметров сверхпроводника на основе теории, однако наличие ненулевой интенсивности PCS спектров указывает на СП состояние, и по этому критерию можно

оценивать переход от СП в нормальное состояние и обратно при изменении температуры образца.

На рисунке 8 детально показана эволюция PCS спектров в полигидриде  $\text{FeH}_x(\text{II})$  при давлении 192 ГПа с увеличением температуры в диапазонах 12.56–15.02 К (рис. 8а), 15.02–16.45 К (рис. 8б) и 16.45–275 К (рис. 8с). Как только спектры становятся “плоскими” – это означает, что материал перешел в нормальное состояние.

На рисунке 9 построено распределение дифференциальной проводимости ( $G = dI(V)/dV$ ) в  $T$ - $V$  области (рис. 9а) и зависимость дифференциальной проводимости  $G_0(V \rightarrow 0)$  от температуры (рис. 9б). Из этих данных становится очевидным окончательное затухание PCS сигнала при  $T_C \sim 18$  К. Установлено, что выше 18 К PCS сигнал отсутствует во всем



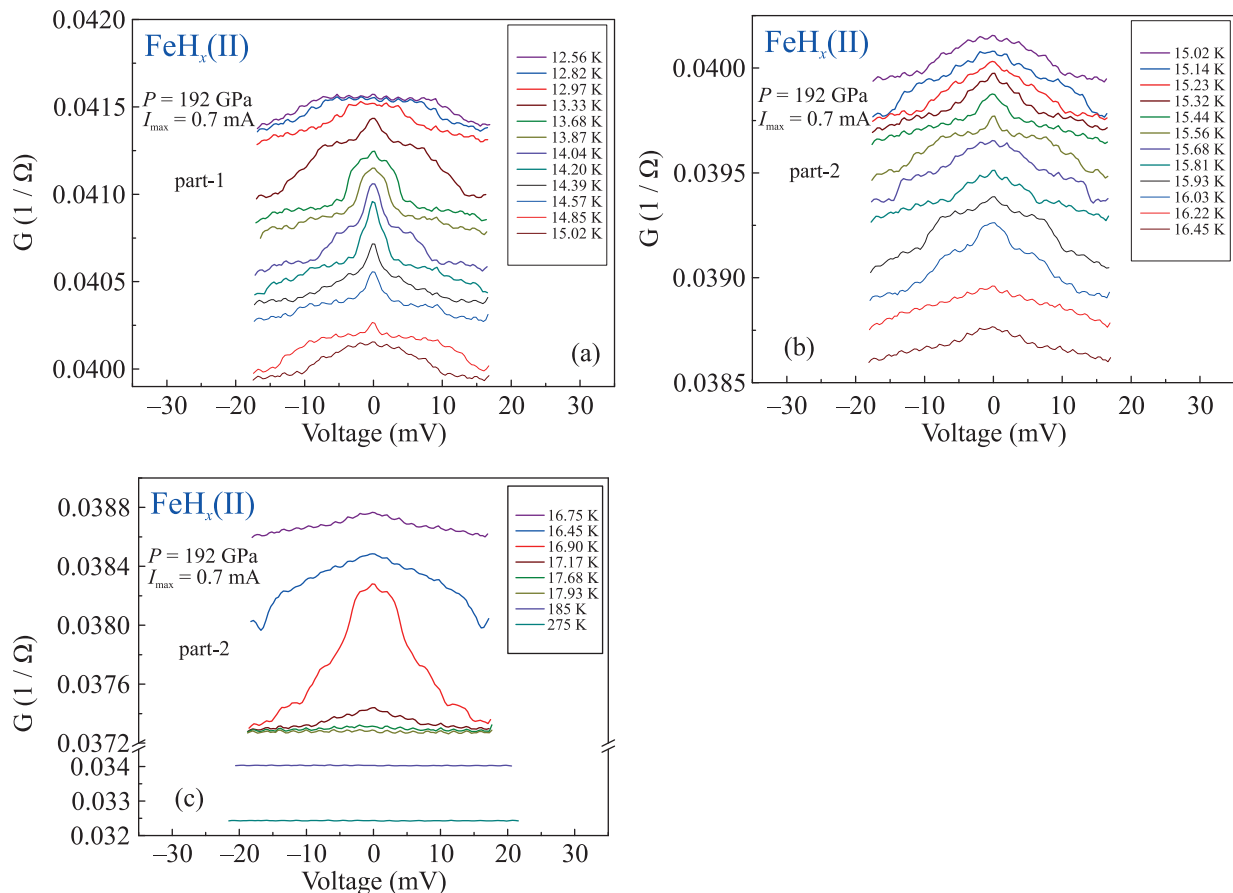


Рис. 8. (Цветной онлайн) Эволюция с ростом температуры спектров PCS (зависимость дифференциальной проводимости  $G = dI(V)/dV$  от напряжения  $V$ ) в полигидриде  $\text{FeH}_x(\text{II})$  при давлении 192 ГПа (run-6): (a) – в диапазоне 12.56–15.02 К; (b) – в диапазоне 15.02–16.45 К; (c) – в диапазоне 16.45–275 К

диапазоне температур вплоть до комнатной температуры.

Таким образом, мы наблюдаем характерное для сверхпроводника температурное поведение PCS спектров в полигидриде  $\text{FeH}_x(\text{II})$  при переходе через  $T_C$ , а именно: при увеличении температуры сигнал PCS постепенно затухает, а выше  $T_C$  сигнал отсутствует во всем диапазоне вплоть до комнатной температуры. Оценка значения  $T_C \sim 18$  К из PCS спектров меньше оценки  $T_C \sim 27$  К из  $R(T)$  зависимости и соответствует примерно середине ступеньки на  $R(T)$  зависимости.

3.5. *Обработка изображений образца (run-6) и оценка уравнения состояния  $V_{\text{Fe}}(P)$ .* По микрофотографиям высокого разрешения можно вычислить видимую площадь образца ( $S$ ) в камере высокого давления. Из экспериментальной барической зависимости  $S(P)$  мы построили барическую зависимость удельного объема, приходящегося на один атом железа  $V_{\text{Fe}}(P)$  как в исходном железе ( $\epsilon\text{-Fe}$ ), так и в син-

тезированных полигидридах ( $\text{FeH}_x$ ) при росте давления и в процессе синтеза.

Объем образца в форме кусочка фольги в зависимости от условий сжатия и синтеза наиболее вероятно зависит от его площади степенным образом  $V \sim S^\alpha$ . Так, например, при условии изотропного образца и гидростатических условий сжатия, объем образца зависит от площади как  $V \sim S^{3/2}$ . В случае, когда при сжатии рабочие поверхности наковален сдвигаются (в направлении нормали к плоскости образца) намного меньше, чем боковое сжатие (вследствие движения материала гаскеты), объем образца зависит от площади как  $V \sim S^1$ . В действительности, показатель степени  $\alpha$  имеет, скорее всего, некое промежуточное значение. Выбор реальной зависимости можно получить из экспериментальных рентгеноструктурных данных.

После проведения измерений, мы сравнили экспериментальные данные с рентгеновскими данными и с теоретическими результатами, как по чистому желе-

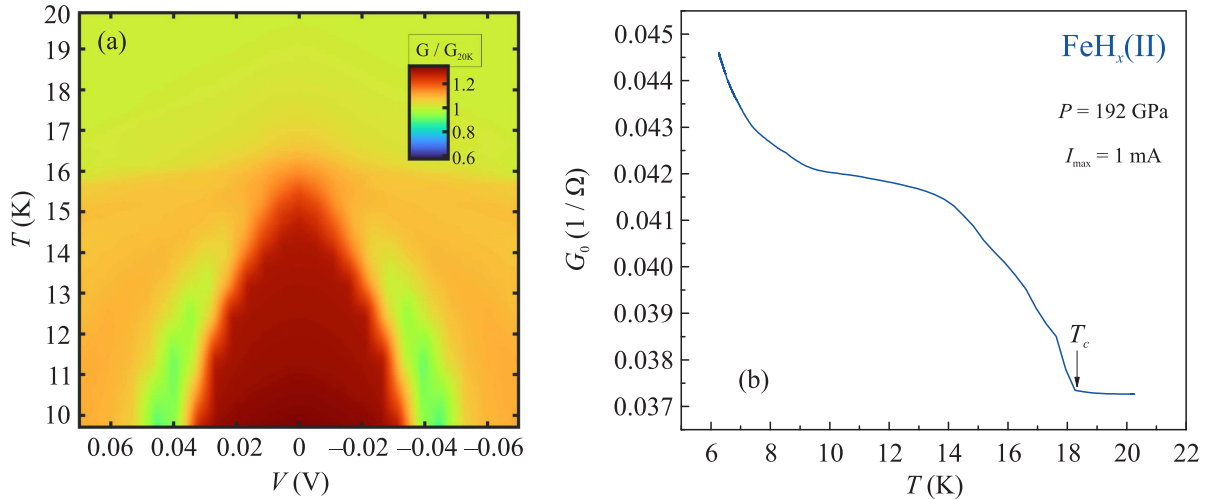


Рис. 9. (Цветной онлайн) Распределения дифференциальной проводимости ( $G = dI(V)/dV$ ) в  $T$ - $V$  области (а), и зависимость дифференциальной проводимости  $G_0$  при нулевом напряжении ( $V \rightarrow 0$ ) от температуры (б) в полигидриде  $FeH_x(II)$  при давлении 192 ГПа. На рисунке (а) красный и синий цвет показывают, соответственно, большую или меньшую дифференциальную проводимость

зу [59], так и по структурам  $FeH_5$  [19] и  $FeH_6$  (пр. гр.  $C2/c$ ) [24]. Оказалось, что в данной серии экспериментов объем подчиняется зависимости  $V \sim S^1$  как при подъеме давления (без нагрева), так и при синтезе гидридов.

На рисунке 10 приведена барическая зависимость удельного объема (на атом железа) в полигидридах  $FeH_x(I)$  и  $FeH_x(II)$  в модели, когда  $V \sim S^1$  как при изменении давления без нагрева, так и при лазерном нагреве при синтезе гидридов.

Таким образом, оказалось, что объем  $V_{Fe}$  меняется пропорционально видимой площади  $V \sim S^1$  как при увеличении давления, так и при очередном синтезе в результате лазерного нагрева. При сравнении с теоретическими расчетами оказалось, что удельный объем на атом железа в фазе  $FeH_x(I)$  соответствует фазе  $FeH_5$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) [19], а в фазе  $FeH_x(II)$  соответствует структуре  $FeH_6$  (пр. гр.  $C2/c$ ) [24]. Детали расчетов по этому разделу приведены в дополнительных материалах.

**4. Обсуждение результатов.** Настоящие эксперименты, а также недавние NFS эксперименты [49] показали, что тип фазы полигидрида  $FeH_x$  очень чувствителен к условиям синтеза. В данной работе синтез проводился путем нагрева образца мощным лазерным пучком (длина волны около 1 мкм) отдельными импульсами длительностью 0.3 с. Лазерное пятно было существенно меньше размера образца, поэтому синтез осуществлялся многократными короткими импульсами в различных частях образца.

Поскольку пятно лазера еще имеет неоднородную интенсивность по радиальной координате, то в про-

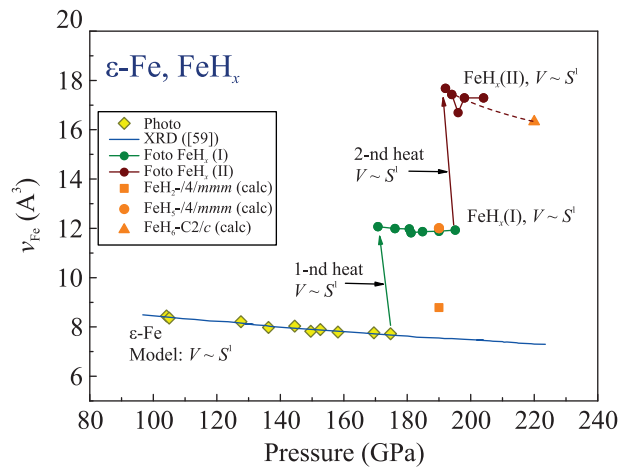


Рис. 10. (Цветной онлайн) Барическая зависимость удельного объема на атом железа в полигидридах  $FeH_x(I)$  и  $FeH_x(II)$  в рамках 1-й модели, когда  $V \sim S^1$  как при изменении давления, так и при лазерном нагреве. Для сравнения на график нанесены значения удельного объема из экспериментальных данных для фаз  $\epsilon$ -Fe [59],  $FeH_2$ ,  $FeH_5$  [18, 19] и из теоретических расчетов для гипотетической сверхпроводящей фазы  $FeH_6$  ( $C2/c$ ) [24]

цессе нагрева возникает большой градиент температуры по образцу. Очевидно, что это приводит к синтезу нескольких фаз  $FeH_x$  (с близкими значениями  $x$ ), которые демонстрируют сложный характер перехода в сверхпроводящее (и/или магнитное [49]) состояние.

В результате вместо резкой ступеньки на зависимости  $R(T)$  при падении сопротивления в области  $T_C$  образуется несколько волнообразных спадов, со-

ответствующих наличию нескольких фаз с немного разным значением  $T_C$ .

В итоге в данном эксперименте в области мегабарных давлений 178–216 ГПа впервые синтезированы и изучены сверхпроводящие фазы двух полигидридов железа  $\text{FeH}_x$ (I) и  $\text{FeH}_x$ (II). Максимальная критическая температура в полигидриде  $\text{FeH}_x$ (I) примерно равна  $T_C \sim 25$  К при давлении 192.8 ГПа, а в полигидриде  $\text{FeH}_x$ (II) максимальное значение  $T_C$  составляет  $\sim 27.7$  К при давлении 215.8 ГПа. В исследованной области давлений значение  $T_C$  линейно растет с увеличением давления в обеих фазах гидридов с коэффициентом  $dT_C/dP \sim 0.063 \pm 0.001$  К/ГПа для  $\text{FeH}_x$ (I) и  $dT_C/dP \sim 0.056 \pm 0.003$  К/ГПа для  $\text{FeH}_x$ (II).

Из наших предыдущих рентгеновских и NFS [49] исследований следует, что сверхпроводимость не возникает в полигидридах железа при насыщенности образца водородом вплоть до  $\text{FeH}_4$ .

В соответствии с данными по фазовым  $P$ - $T$ -диаграммам и диапазоном устойчивости различных фаз, теоретически рассчитанными в работе [25], в диапазоне давлений 170–220 ГПа могут быть стабильны фазы  $I4/mmm$ - $\text{FeH}_5$ , а также  $C2/c$ - $\text{FeH}_6$  при  $T < 500$  К или фаза  $Cmmm$ - $\text{FeH}_6$  при  $T > 500$  К. Мы предполагаем, что полученные в нашей работе сверхпроводящие фазы ( $\text{FeH}_x$ (I) и  $\text{FeH}_x$ (II)) могут соответствовать структуре  $\text{FeH}_5$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) или (и) структуре  $\text{FeH}_6$  (пр. гр.  $Cmmm$  или  $C2/c$ ), предсказанным в работе [21], или их дефектным модификациям. Возможны также смеси этих фаз или смеси их дефектных модификаций.

Согласно теории [21], эти структуры должны быть стабильны при давлениях выше 140 ГПа, что соответствует нашему эксперименту.

Однако значение  $T_C$ , полученное в эксперименте (25–28 К), оказалось почти вдвое меньше предсказанного (47 К) для структур  $\text{FeH}_5$  и  $\text{FeH}_6$  [21]. Это может быть связано как с отличием синтезированных в данной работе структур от  $\text{FeH}_5$  и  $\text{FeH}_6$ , предсказанных в работе [21], так и с возможной неточностью теоретических вычислений  $T_C$  [21]. Данный результат требует дополнительного исследования. Но сам факт появления сверхпроводимости в полигидридах железа при давлениях выше 150 ГПа подтверждается нашими экспериментами.

Полученные результаты очень важны как с фундаментальной точки зрения физики полигидридов металлов, их магнетизма и сверхпроводимости, так и с точки зрения физики Земли и земного магнетизма. Мы планируем дальнейшие эксперименты по измерению транспортных свойств, магнитной восприимчивости, спектров комбинационного рассеяния, а

также по изучению структуры сверхпроводящих фаз  $\text{FeH}_x$ , и теоретический анализ результатов.

Работа была выполнена главным образом при поддержке гранта Российского научного фонда # 21-12-00344. Юстировочная система рамановской установки, используемой при подготовке экспериментальныхборок, была создана при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по гранту # 075-15-2021-1362. При подготовке зарядки образцов для эксперимента использовалось оборудование ЦКП “Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины” Института ядерных исследований РАН. Предварительные рентгеноструктурные исследования, а также частьборок камер высокого давления для измерения электросопротивления выполнены в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП.

Мы также благодарим европейский синхротрон ESRF (Гренобль, Франция) за использование оборудования станции ID-27 для измерения синхротронной рентгеновской дифракции, а также М. Мезуара и В. Свитлых за помощь при работе на станции ID-27.

1. D. Y. Pushcharovsky, *Geochemistry International* **57**, 941 (2019).
2. K. D. Litasov and A. F. Shatskiy, *Russian Geology and Geophysics* **57**, 22 (2016).
3. Z. G. Bazhanova, V. V. Roizen, and A. R. Oganov, *Phys.-Uspekhi* **60**, 1025 (2017).
4. K. D. Litasov, Z. I. Popov, P. N. Gavryushkin, S. G. Ovchinnikov, and A. S. Fedorov, *Russian Geology and Geophysics* **56**, 164 (2015).
5. K. Hirose, B. Wood, and L. Vočadlo, *Nat. Rev. Earth Environ.* **2**, 645 (2021).
6. S. Tagawa, N. Sakamoto, K. Hirose, S. Yokoo, J. Hernlund, Y. Ohishi, and H. Yurimoto, *Nat. Commun.* **12**, 2588 (2021).
7. S. Tagawa, H. Gomi, K. Hirose, and Y. Ohishi, *Geophys. Res. Lett.* **49**, e2021GL096260 (2022).
8. N. Hirao, T. Kondo, E. Ohtani, K. Takemura, and T. Kikegawa, *Geophys. Res. Lett.* **31**, L06616-1 (2004).
9. Y. He, D. Y. Kim, V. V. Struzhkin, Z. M. Geballe, V. Prakapenka, and H.-k. Mao, *Sci. Bull.* **68**(4), 1567 (2023).
10. M. J. Walter, *National Science Review* **8**, nwab007 (2021).
11. H. Mao and W. L. Mao, *Matter and Radiation at Extremes* **5**, 038102 (2020).

12. A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, *Nature* **525**, 73 (2015).
13. I. Troyan, A. Gavriiliuk, R. Rüffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. P. Drozdov, and M. I. Eremets, *Science* **351**, 1303 (2016).
14. M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, and R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
15. I. A. Troyan, D. V. Semenok, A. G. Kvashnin et al. (Collaboration), *Advanced Materials* **2006832** (2021).
16. D. Wang, Y. Ding, and H.-K. Mao, *Materials* **14**, 7563 (2021).
17. I. A. Troyan, D. V. Semenok, A. G. Ivanova, A. G. Kvashnin, D. Zhou, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, I. S. Lyubutin, and A. R. Oganov, *Physics-Uspekhi* **65**, 748 (2022).
18. C. M. Pépin, A. Dewaele, G. Geneste, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 265504 (2014).
19. C. M. Pépin, *Science* **357**, 382 (2017).
20. Z. G. Bazhanova, A. R. Oganov, and O. Gianola, *Phys.-Uspekhi* **55**, 489 (2012).
21. A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, D. V. Semenok, and A. R. Oganov, *J. Phys. Chem. C* **122**, 4731 (2018).
22. F. Li, D. Wang, H. Du, D. Zhou, Y. Ma, and Y. Liu, *RSC Adv.* **7**, 12570 (2017).
23. N. Zarifi, T. Bi, H. Liu, and E. Zurek, *J. Phys. Chem. C* **122**, 24262 (2018).
24. S. Zhang, J. Lin, Y. Wang, G. Yang, A. Bergara, and Y. Ma, *J. Phys. Chem. C* **122**, 12022 (2018).
25. D. N. Sagatova, P. N. Gavryushkin, N. E. Sagatov, I. V. Medrish, and K. D. Litasov, *JETP Lett.* **111**, 145 (2020).
26. V. E. Antonov, I. T. Belash, V. F. Degtyareva, E. G. Ponyatovskii, and V. I. Shiryayev, *Sov. Phys. Dokl., Engl. Transl.* **25**, 490 (1980).
27. V. E. Antonov, I. T. Belash, and E. G. Ponyatovsky, *Scr. Mater.* **16**, 203 (1982).
28. V. E. Antonov, I. T. Belash, E. G. Ponyatovskii, V. G. Thiessen, and V. I. Shiryayev, *Phys. Status Solidi A* **65**, K43 (1981).
29. V. E. Antonov, I. T. Belash, V. F. Degtyareva, D. N. Mogilyansky, B. K. Ponomarev, and V. S. Shekhtman, *Sov. Phys. Dokl.* **14**, 371 (1989).
30. V. E. Antonov, K. Cornell, V. K. Fedotov, A. I. Kolesnikov, E. G. Ponyatovsky, V. I. Shiryayev, and H. Wipf, *J. Alloys Compounds* **264**(1–2), 214 (1998).
31. V. E. Antonov, M. Baier, B. Dorner, V. K. Fedotov, G. Grosse, A. I. Kolesnikov, E. G. Ponyatovsky, G. Schneider, and F. E. Wagner, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 6427 (2002).
32. Y. Fukai, M. Yamakata, and T. Yagi, *Z. Für Phys. Chem.* **179**, 119 (1993).
33. H. Saitoh, A. Machida, H. Sugimoto, T. Yagi, K. Aoki, and K. Aoki, *J. Alloys Compd.* **706**, 520 (2017).
34. M. Yamakata, T. Yagi, W. Utsumi, and Y. Fukai, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **68**, 172 (1992).
35. I. Choe, R. Ingalls, J. M. Brown, Y. Sato-Sorensen, and R. Mills, *Phys. Rev. B* **44**, 1 (1991).
36. J. V. Badding, R. J. Hemley, and H. K. Mao, *Science* **253**, 421 (1991).
37. K. Sakamaki, E. Takahashi, Y. Nakajima, Y. Nishihara, K. Funakoshi, T. Suzuki, and Y. Fukai, *Phys. Earth Planet. Inter.* **174**, 192 (2009).
38. O. Narygina, L. Dubrovinsky, C. McCammon, A. Kurnosov, I. Kantor, V. B. Prakapenka, and N. Dubrovinskaya, *Earth Planet. Sci. Lett.* **307**, 409 (2011).
39. C. Kato, K. Umemoto, K. Ohta, S. Tagawa, K. Hirose, and Y. Ohishi, *Am. Mineral.* **105**, 917 (2020).
40. A. Machida, H. Saitoh, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, K. Funakoshi, T. Sato, S. I. Orimo, K. Aoki, and K. Aoki, *Sci. Rep.* **9**, 12290 (2019).
41. K. Ohta, S. Suehiro, K. Hirose, and Y. Ohishi, *Comptes Rendus Geosci.* **351**, 147 (2019).
42. J. Ying, J. Zhao, W. Bi, E. E. Alp, Y. Xiao, P. Chow, G. Shen, and V. V. Struzhkin, *Phys. Rev. B* **101**, 020405(R) (2020).
43. E. C. Thompson, A. H. Davis, W. Bi, J. Zhao, E. E. Alp, D. Zhang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, and A. J. Campbell, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **19**, 305 (2018).
44. A. Majumdar, J. S. Tse, M. Wu, and Y. Yao, *Phys. Rev. B* **96**, 201107(R) (2017).
45. C. Heil, G. B. Bachelet, and L. Boeri, *Phys. Rev. B* **97**, 214510 (2018).
46. A. Gavriiliuk, I. Trojan, S. Aksenov, O. Leupold, I. Sergeev, H. Wille, A. Mironovich, I. Lyubutin, and V. Struzhkin, *EPSC-DPS Joint Meeting 2019* **13**, EPSC-DPS2019-886 (2019).
47. I. S. Lyubutin, I. A. Troyan, and A. G. Gavriiliuk, *XVI International Conference Mössbauer Spectroscopy and its Applications, XVII ICMSA, 5-9 September, Ekaterinburg, Russia* (2022), p. 69.
48. A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin, S. N. Aksenov, A. A. Mironovich, I. A. Troyan, A. G. Ivanova, and I. S. Lyubutin, *JETP Lett.* **117**, 126 (2023).
49. A. G. Gavriiliuk, V. V. Struzhkin, S. N. Aksenov, A. G. Ivanova, A. A. Mironovich, I. A. Troyan, and I. S. Lyubutin, *JETP Lett.* **116**, 804 (2022).
50. Yu. V. Kondrat'ev, A. V. Butlak, I. V. Kazakov, and A. Y. Timoshkin, *Thermochimica Acta* **622**, 64 (2015).
51. H.-K. Mao, W. A. Bassett, and T. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **38**, 272 (1967).
52. N. V. Barge and R. Boehler, *High Pressure Research* **6**, 133 (1990).
53. R. Boehler, N. v. Barga, and A. Chopelas, *J. Geophys. Res.* **95**, 21731 (1990).

54. Y. Akahama and H. Kawamura, *J. Appl. Phys.* **100**, 043516 (2006).
55. H. E. Swanson, R. K. Fuyat, and G. M. Urganic, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)* **IV**, 3 (1955).
56. D. Daghero and R. S. Gonnelli, *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 043001 (2010).
57. Z.-Y. Cao, H. Jang, S. Choi, J. Kim, S. Kim, J.-B. Zhang, A. S. Sharbirin, J. Kim, and T. Park, *NPG Asia Mater.* **15**, 5 (2023).
58. S. A. Kuzmichev and T. E. Kuzmicheva, *Low Temp. Phys.* **42**, 1008 (2016).
59. N. Hirao, Y. Akahama, and Y. Ohishi, *Matter and Radiation at Extremes* **7**, 038403 (2022).