

## ОБЗОРЫ

УДК 541.16

## НОВЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ТРОЙНЫХ АРСЕНИДОВ (Ca, Sr, Ba)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2009 А.Л. Ивановский\*

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 30 июня 2008 г.

Открытие в 2008 г. сверхпроводящего перехода ( $T_c \sim 38$  К) для допированного калием арсенида  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  стимулировало работы в области синтеза, исследований структурных, электромагнитных свойств и моделирования этого и родственных материалов. Представлен краткий обзор текущего состояния исследований новых сверхпроводящих арсенидов в указанных направлениях.

**Ключевые слова:** тройные арсениды, сверхпроводимость, синтез, структура, свойства, моделирование.

## ВВЕДЕНИЕ

В феврале 2008 г. авторы [1] сообщили об обнаружении сверхпроводящего перехода ( $T_c \sim 26$  К) в допированном фтором оксиарсениде железа и лантана:  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  — представителе большой группы слоистых четырехкомпонентных фаз, так называемых оксипниктидов редкоземельных (Ln) и переходных (M) металлов  $\text{LnOMPn}$ , где Pn — пниктоген (*p*-элемент подгруппы азота) (рис. 1).

Этот прием (электронное допирование) был сразу использован для ряда родственных оксиарсенидных фаз  $\text{LnOFeAs}$  (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd), в результате было обнаружено семейство новых высокотемпературных сверхпроводников со следующими критическими температурами:  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{As}$ ,  $T_c \sim 41$  К [2],  $\text{PrO}_{1-x}\text{F}_x\text{As}$ ,  $T_c \sim 52$  К [3],  $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{As}$ ,  $T_c \sim 51$  К [4],  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{As}$ ,  $T_c \sim 56$  К [5] и  $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{As}$ ,  $T_c \sim 37$  К [6].

Более того, впервые удалось синтезировать [7] допированные фтором оксиарсениды тербия и диспрозия ( $\text{TbO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ,  $T_c \sim 46$  К и  $\text{DyO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ,  $T_c \sim 45$  К), стехиометрические фазы которых (Tb,Dy)OFeAs являются нестабильными. Отметим, что критическая температура  $T_c \sim 56$  К, зафиксированная для ряда образцов допированного фтором оксиарсенида самария [5], является на сегодняшний день максимальной, достигнутой для данного класса материалов.

Другим эффективным способом получения сверхпроводящих (СП) оксиарсенидных материалов оказалось дырочное допирование, как за счет создания

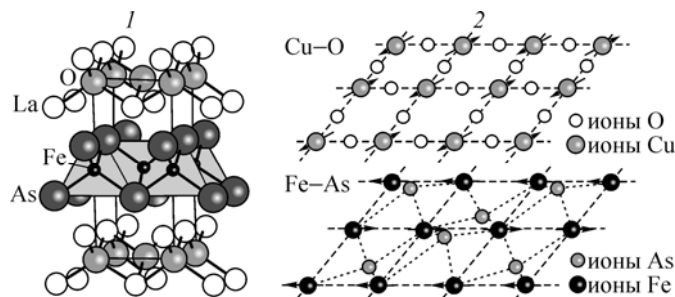


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{LaOFeAs}$  (1) и атомное строение проводящих молекулярных слоев в купратных и оксиарсенидных сверхпроводниках (2). Стрелками показана ориентация магнитных моментов [21]

\* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

вакансий в подрешетке кислорода (нестехиометрические фазы LnO<sub>1-x</sub>FeAs, где Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, с  $T_c \sim 28\text{—}53$  К [ 8 ]), так и введения двухвалентных ионов в подрешетку Ln<sup>3+</sup> (например, для (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)OFeAs,  $T_c \sim 25$  К [ 9 ]). Обнаружено также [ 10 ], что критическая температура LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs ( $T_c \sim 26$  К) может быть существенно увеличена при его барической обработке (до  $T_c \sim 43$  К). Кроме оксиарсенидов, известен набор изоструктурных оксифосфидов LnOMP [ 11—14 ] и оксивисмутидов LnOMBi [ 15 ], которые также могут стать базисными фазами при поиске новых СП материалов.

Таким образом, к сегодняшнему дню открыт новый класс оксиарсенидных высокотемпературных сверхпроводников с критической температурой, достаточно близкой к "азотному уровню"  $T = 77$  К, который ранее был достигнут только для купратных ВТСП. Особый интерес к оксиарсенидным материалам [ 16—21 ] вызван тем, что они составляют принципиально новый класс сверхпроводников, который не может быть отнесен к какому-либо из известных ранее, таких как ВТСП купраты [ 22 ], фуллериды [ 23 ] или MgB<sub>2</sub> [ 24 ]. Кроме того, наличие в решетке оксипниктидных сверхпроводников магнитных атомов железа является обстоятельством, крайне важным для развития общей теории высокотемпературной сверхпроводимости. Кристаллы LnOMPn имеют слоистые структуры (рис. 1), так что сверхпроводящий слой (MPn) и слои, подвергаемые допированию (LnO), разделены, причем материалы оказываются весьма чувствительными к типу и концентрации допирующих элементов.

Наконец, для этих сверхпроводников (второго рода) обнаружены очень высокие значения верхних критических полей (так, по оценкам [ 25 ] для NdFeAsO<sub>0,82</sub>F<sub>0,18</sub> величина  $B_{c2}$  может достигать  $\sim 300$  Тл), т.е. данные материалы могут позволить создать постоянные магниты с экстремальными значениями магнитной индукции. Кроме того, высокие (отрицательные) коэффициенты Зеебека ряда LnOFeAs при низких температурах указывают, что эти соединения с высокой электронной проводимостью могут стать перспективными материалами для термоэлектрических модулей, работающих в области азотных температур [ 26 ].

Отмеченные успехи стимулировали активные поиски новых сверхпроводников среди фаз, родственных оксиарсенидам LnOFeAs.

Особое внимание привлек [ 27 ] арсенид BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> — представитель обширного семейства трехкомпонентных тетрагональных фаз со структурным типом ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [ 28—34 ]. Этот арсенид, как и рассмотренные оксиарсениды LnOFeAs, имеет слоистую тетрагональную структуру. Структура образована чередующимися слоями (FeAs) и атомными сетками бария; как и в кристаллах LnOFeAs, в BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> молекулярные (FeAs) слои состоят из сопряженных тетраэдров [FeAs<sub>4</sub>]. Детальное изучение физических свойств BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> показало, что это соединение (парамагнетик) при  $T = 140$  К обнаруживает фазовый переход, четко фиксируемый на графиках температурной зависимости теплопроводности, проводимости и магнитной восприимчивости. Аналогичная аномалия свойств при близких температурах свойственна LaOFeAs, из чего был сделан вывод [ 27 ], что арсенид BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> может стать перспективной матрицей для получения новых сверхпроводников.

Вскоре это предположение блестяще подтвердилось: для образцов допированного калием арсенида (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) обнаружен [ 35 ] переход в СП состояние при  $T_c \sim 38$  К — для состава Ba<sub>0,6</sub>K<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>; затем был синтезирован ряд подобных сверхпроводящих материалов с близкими значениями  $T_c$ . Заметим, что среди "идеальных" (недопированных) тройных ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-подобных фаз известно несколько низкотемпературных ( $T_c < 5$  К) сверхпроводников: LaIr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, LaRu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, YIr<sub>2-x</sub>Si<sub>2+x</sub> и BaNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [ 30—34, 36, 37 ].

За истекший период синтезирован ряд СП материалов на основе тройных арсенидных фаз AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A = щелочно-земельные металлы), получены новые сведения об их структурных, проводящих, магнитных и электронных свойствах.

Сразу отметим, что фазы AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (как и LnOFeAs) — орторомбические, имеют слоистую структуру, включающую слои FeAs, их проводимость имеет резко анизотропный характер и осуществляется исключительно за счет состояний этих слоев, и арсениды AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> переходят в сверхпроводящее состояние в результате их допирования.

В то же время, в отличие от  $\text{LnOFeAs}$ , обсуждаемые фазы  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  не содержат кислорода и редкоземельных элементов.

В настоящей работе предпринята попытка кратко обобщить полученные к сегодняшнему дню сведения в области синтеза, исследований структурных, электромагнитных свойств и моделирования новых сверхпроводящих материалов на основе тройных арсенидных фаз  $\text{AFe}_2\text{As}_2$ .

### СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Одним из основных методов получения образцов тройных фаз  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  и СП материалов на их основе является твердофазный синтез (ТС). Как правило, в качестве реагентов используют исходные простые вещества (табл. 1).

Так, *поликристаллические* образцы  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  получали [27] из смеси чистых Ba, Fe и сублимированного мышьяка (взятых в соотношении 1,05:2:2), которую помещали в тигель из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и запаивали (в атмосфере чистого аргона) в кварцевую трубку. На первой стадии шихту нагревали до 1123 К со скоростью 50 К/ч, выдерживали при этой температуре 10 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Затем продукт гомогенизировали (размолом в агатовой ступке) и вновь отжигали при 1173 К в течение 25 ч. После охлаждения продукт вновь гомогенизировали, прессовали в таблетки и нагревали до 973 К. В итоге получали порошок черного цвета, устойчивый на воздухе. Фазовый анализ показал, что в приготовленных по данной мето-

Т а б л и ц а 1

*Синтез тройных арсенидов щелочно-земельных и переходных металлов и сверхпроводящих фаз на их основе*

| Фаза   | $T_c^{\text{max}}$ , К* | Метод (условия) синтеза, образец**  | Литература |
|--|-------------------------|---|------------|
| $\text{SrFe}_2\text{As}_2$   | —                       | ТС из реагентов: $\text{Sr}+\text{Fe}+\text{As}$ ( $T = 1100$ °С; $t = 10$ ч); ПК                               | [ 38 ]     |
| $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$                    | 38                      | ТС из реагентов: $\text{Ba}+\text{K}+\text{Fe}+\text{As}$ ; ПК  | [ 35 ]     |
| $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$                    | 38                      | ТС из реагентов: $\text{SrAs}+\text{KAs}+\text{Fe}_2\text{As}$<br>( $T = 750\text{—}900$ °С; $t = 24$ ч); ПК    | [ 39 ]     |
| $\text{KFe}_2\text{As}_2$  | 3,8                     |   |            |
| $\text{CsFe}_2\text{As}_2$   | 2,7                     | ТС из реагентов: $\text{K}/\text{Sr}/\text{Cs}+\text{FeAs}$   | [ 40 ]     |
| $(\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ; $x = 0,0\div 0,9$  | 37                      | ( $T = 700\text{—}100$ °С; $t = 20\text{—}24$ ч); ПК  |            |
| $(\text{Sr}_{1-x}\text{Cs}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ; $x = 0,0\div 0,6$ | 37                      |   |            |
| $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ; $x = 0,4, 0,5$     | 38                      | ТС из реагентов: $\text{BaAs}+\text{FeAs}+\text{Fe}+(\text{LaAs}+\text{K})$<br>( $T = 1273$ °С; $t = 12$ ч); ПК | [ 41 ]     |
| $\text{Ba}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{Fe}_2\text{As}_2$                 | —                       |   |            |
| $\text{EuFe}_2\text{As}_2$   | —                       | ТС из реагентов: $\text{Eu}+\text{Fe}+\text{As}$ ( $T = 1073$ °С; $t = 12$ ч); ПК                               | [ 42 ]     |
| $\text{Ca}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$                   | ~20                     | ТС из реагентов: $\text{CaAs}+\text{NaAs}+\text{Fe}_2\text{As}$<br>( $T = 930$ °С; $t = 15$ ч); ПК              | [ 48 ]     |
| $\text{EuFe}_2\text{As}_2$   | —                       | Метод Бриджмена (из чистых веществ: $\text{Eu}+\text{Fe}+\text{As}$ ), МК                                       | [ 43 ]     |
| $\text{BaFe}_2\text{As}_2$   | —                       | Спонтанная кристаллизация в расплаве $\text{FeAs}$ ; МК   | [ 44 ]     |
| $\text{SrFe}_2\text{As}_2$   | —                       | Кристаллизация в расплаве $\text{Sn}$ ; МК  | [ 45 ]     |
| $(\text{Sr},\text{Ba})_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$        | >30                     |   |            |
| $\text{BaFe}_2\text{As}_2$   | —                       | Кристаллизация в расплаве $\text{Sn}$ ; МК  | [ 46 ]     |
| $\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{Fe}_2\text{As}_2$                  | ~30                     |   |            |
| $\text{CaFe}_2\text{As}_2$   | —                       | Кристаллизация в расплаве $\text{Sn}$ ; МК  | [ 47, 49 ] |
| $\text{CaFe}_2\text{As}_2$   | —                       | Спонтанная кристаллизация в расплаве $\text{FeAs}$ ; МК   | [ 48 ]     |

\* Для сверхпроводящих образцов — максимальная температура критического перехода.

\*\* Продукт: поликристаллический (ПК) или монокристаллический (МК).

дике образцах BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> содержание примесных фаз не превышает 1 %. Сходные способы использованы для синтеза других арсенидов (SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, CsFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) и фосфидов (BaNi<sub>2</sub>P<sub>2</sub> [37]) (см. табл. 1).

Для получения сверхпроводящих (допированных) материалов на основе этих фаз также часто используют ТС из простых веществ (см. табл. 1).

Другой способ предполагает применение в качестве прекурсоров ряд бинарных фаз. При этом процесс синтеза включает несколько этапов. Например, при синтезе образцов Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [39] на первом этапе ТС из простых веществ получали арсениды соответствующих металлов: SrAs, KAs и Fe<sub>2</sub>As. На втором этапе эти соединения смешивали, прессовали в таблетки, которые заворачивали в танталовую фольгу, запаивали в кварцевую трубку в атмосфере Ar и отжигали при температуре 750—900 °С в течение 24 ч. Авторы [41] для получения СП Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> применили "смешанный" способ, используя в качестве исходных реагентов арсениды металлов (BaAs+FeAs) в смеси с чистыми веществами (Fe+K).

Авторы [51] обращают внимание на такое важное обстоятельство, связанное с качеством синтезируемых тройных арсенидов и СП материалов на их основе, как присутствие примесных фаз, наиболее вероятными из которых являются арсениды железа Fe<sub>2</sub>As, FeAs и FeAs<sub>2</sub>. Методом мессбауэровской спектроскопии были изучены [51] образцы Sr<sub>0,9</sub>K<sub>0,1</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и Sr<sub>0,6</sub>K<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, приготовленные по методике [40]. Обнаружено, что в образце Sr<sub>0,9</sub>K<sub>0,1</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> присутствует до ~38 % магнитной ( $T_N = 353$  К) фазы Fe<sub>2</sub>As; очень большая концентрация (~35 %) этой же фазы отмечена в составе Sr<sub>0,6</sub>K<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>.

Авторы [52] применили сканирующую туннельную микроскопию (СТМ) для изучения деталей микроструктуры сверхпроводящего образца Sr<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Идентифицированы две различные области, первая из которых не имеет заметных атомных нарушений, а во второй наблюдается отчетливая структурная модуляция с двойной атомной периодичностью, которая может привести к модуляции зонной структуры арсенида.

Заметные успехи достигнуты в выращивании *монокристаллических* арсенидов (см. табл. 1). Так, монокристаллы SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> пластинчатой формы, со средними размерами 3×3×0,5 мм (рис. 2) выращены [53] методом кристаллизации в расплаве Sn следующим образом. Смесь Sr+Fe+As обжигали (при 850 °С в течение 12 ч), размалывали и затем вновь обжигали при 900 °С в течение 20 ч. Полученный продукт (который состоял в основном из BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> с 5 % примесной фазы FeAs) размельчали и помещали в расплав олова в соотношении SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>:Sn = 1:48. Ампулу запаивали, нагревали до 1000 °С и затем постепенно охлаждали до 500 °С в течение 36 ч. На завершающей стадии (при 500 °С) олово от кристаллов BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> отфильтровывали.

По сходной методике (в расплаве Sn) удастся вырастить монокристаллы СП фаз Sr<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и A<sub>0,6</sub>K<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A = Sr, Ba) [45], используя в качестве стартовых простые вещества. Сообщается [43] о синтезе монокристаллов EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (из чистых веществ: Eu+Fe+As) по методу Бриджмена. Для получения высококачественных монокристаллов BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> применен метод спонтанной кристаллизации [44].

Как отмечалось, при нормальных условиях обсуждаемые фазы AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> имеют тетрагональную структуру (тип ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, простр. гр. *I4/mmm*), образованы чередующимися слоями FeAs и атомными сетками щелочных (щелочно-земельных) металлов A (рис. 3). В ячейке атомы расположены в позициях: Fe 2*d*(0,5; 0; 0,25), As 4*e*(0; 0; *z*<sub>As</sub>) и A 2*a*(0; 0; 0). Имеющиеся данные по параметрам кристаллической структуры обсуждаемых фаз представлены в табл. 2.

Отметим, что семейство тройных ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-подобных фаз весьма велико и включает более 400 соединений. Сведения о кристаллических параметрах многих из них можно найти в работе [54].

Важным вопросом является структурное состояние тройных арсенидов в области низких температур. Отчетливые аномалии на графиках температурной зависимости электросопротивления для поликристаллических керамик BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> при  $T = 140$  К [27, 35, 41], SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> при  $T = 205$  К [38—40] и CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> при  $T = 150—171$  К [47—49] (рис. 4), а также аномалии на гра-

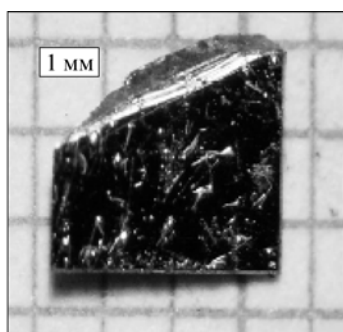


Рис. 2. Монокристалл  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  [ 48 ]

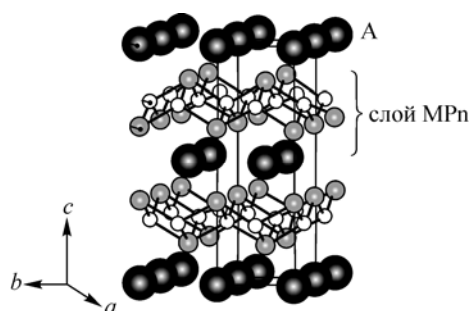


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры тетрагональных (тип  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , простр. гр.  $I4/mmm$ ) тройных пниктидов  $\text{AM}_2\text{Pn}_2$ . Показаны молекулярные слои переходный металл—пниктоген (MPn) и атомные сетки катионов щелочных (щелочно-земельных) металлов (A) [ 37 ]

фиках зависимости теплоемкости  $C(T)$  и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для монокристалла  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [ 46, 55 ] в спектрах ЯМР на ядрах  $^{72}\text{As}$  [ 50 ] соответствуют, согласно данным рентгеновской дифракции [ 27, 46 ], структурному фазовому переходу второго рода. Эксперименты по нейтронной дифракции (на порошке) [ 56 ] указывают на переход кристалла  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  в области низких температур из тетрагональной (простр. гр.  $I4/mmm$ ;  $a = 0,395702$ ,  $c = 1,29685$  нм) в орторомбическую структуру (простр. гр.  $Fmmm$ ;  $a = 0,561587$ ,  $b = 0,557125$  и  $c = 1,29428$  нм), где атомы расположены в позициях для Fe  $8f(1/4; 1/4; 1/4)$ , для As  $8i(0; 0; z_{\text{As}})$  и для Ba  $4a(0; 0; 0)$ . Следует отметить, что для сверхпроводящих (допированных щелочными металлами) арсенидов фазовый переход с понижением температуры не обнаружен.

Т а б л и ц а 2

Параметры кристаллической структуры тетрагональных (структурный тип  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ ) тройных арсенидов редкоземельных и переходных металлов и сверхпроводящих фаз на их основе

| Фаза   | $T_c^{\text{max}}$ , К* | Параметры ячейки, нм |        |        | Ссылка |
|--|-------------------------|----------------------|--------|--------|--------|
|  |                         | $a$                  | $c$    | $c/a$  |        |
| $\text{KFe}_2\text{As}_2$                                | 3,8                     | 0,3841               | 1,3839 | 3,6026 | [ 40 ] |
| $\text{CsFe}_2\text{As}_2$                               | 2,7                     | 0,3889               | 1,5006 | 3,8582 | [ 40 ] |
| $\text{CaFe}_2\text{As}_2$                               | —                       | 0,3912               | 1,1667 | 2,9824 | [ 47 ] |
| $\text{CaFe}_2\text{As}_2$                               | —                       | 0,3872               | 1,1730 | 3,0294 | [ 48 ] |
| $\text{CaFe}_2\text{As}_2$                               | —                       | 0,3907               | 1,1692 | 2,9925 | [ 49 ] |
| $\text{SrFe}_2\text{As}_2$                               | —                       | 0,3924               | 1,238  | 3,1549 | [ 38 ] |
| $\text{SrFe}_2\text{As}_2$                               | —                       | 0,3961               | 1,2376 | 3,1245 | [ 40 ] |
| $\text{BaFe}_2\text{As}_2$                               | —                       | 0,3944               | 1,3115 | 3,3256 | [ 46 ] |
| $\text{EuFe}_2\text{As}_2$                               | —                       | 0,3910               | 1,2136 | 3,1036 | [ 42 ] |
| $\text{EuFe}_2\text{As}_2$                               | —                       | 0,3907               | 1,2114 | 3,1006 | [ 43 ] |
| $\text{Ca}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$   | ~20                     | 0,3829               | 1,1862 | 3,0979 | [ 48 ] |
| $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$    | 37                      | 0,3863               | 1,3554 | 3,5091 | [ 46 ] |
| $\text{Sr}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$   | 37                      | 0,3906               | 1,3701 | 3,5080 | [ 40 ] |
| $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$    | 38                      | 0,3909               | 1,3212 | 3,3799 | [ 35 ] |
| $\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{Fe}_2\text{As}_2$  | ~30                     | 0,3919               | 1,3256 | 3,3825 | [ 35 ] |
| $\text{Ba}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{Fe}_2\text{As}_2$ | —                       | 0,3957               | 1,2989 | 3,2825 | [ 41 ] |

\* Для сверхпроводящих образцов  $T_c^{\text{max}}$  — максимальная температура критического перехода.

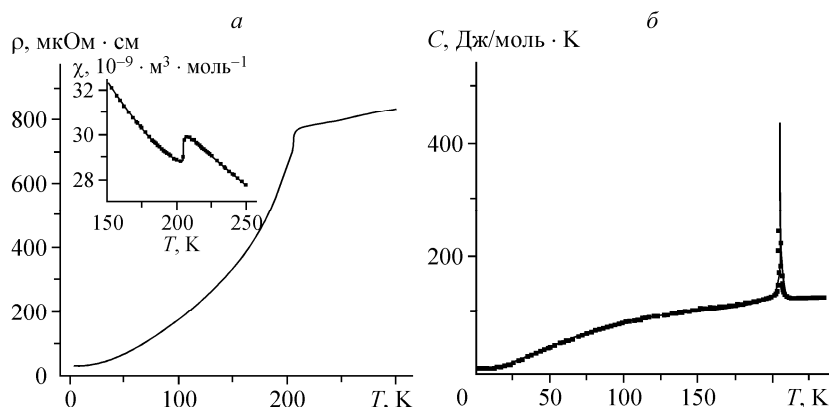


Рис. 4. Температурные зависимости: электросопротивления ( $\rho$ ,  $\mu\text{Ом} \cdot \text{см}$ ), магнитной восприимчивости ( $\chi$ ,  $10^{-9} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и теплоемкости ( $C$ ,  $\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$ ) для  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  [ 38 ]

Систематических данных о концентрационных изменениях параметров решеток для СП составов  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{1-x}(\text{K}, \text{Na}, \text{Cs})_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  пока нет. Измерения, проведенные на единичных образцах, позволяют лишь указать, что при частичном замещении катионов в А подрешетке может происходить анизотропная деформация структуры. Например, кристалл  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  в сравнении с  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  оказывается сжат по оси  $a$  и растянут по оси  $c$  [ 57 ]. Анализ [ 40 ] изменений параметров кристаллической структуры  $\text{Sr}_x\text{K}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$  для серии образцов с  $x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9$  и  $1,0$  показал, что объемы их ячеек растут с ростом содержания щелочного металла, как это и следует ожидать с учетом соотношения атомных радиусов  $R^{\text{Sr}} = 0,215 \text{ нм} < R^{\text{K}} = 0,236 \text{ нм}$ . Однако параметры  $a$  и  $c$  меняются противоположным образом: с ростом соотношения  $\text{K/Sr}$  параметр  $a$  заметно уменьшается (от  $0,39156 \text{ нм}$  для  $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Fe}_2\text{As}_2$  до  $0,38522 \text{ нм}$  для  $\text{Sr}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ), тогда как параметр  $c$  заметно растет. Соответственно, возрастает отношение  $c/a$ : от  $3,1993$  для  $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Fe}_2\text{As}_2$  до  $3,5740$  для  $\text{Sr}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Fe}_2\text{As}_2$ .

#### СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

**Сверхпроводимость.** Как показано в пионерской работе [ 35 ], переход в СП состояние арсенида  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  происходит при частичном замещении двухвалентных атомов бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ) на одновалентный калий ( $\text{K}^{1+}$ ), т.е. при его **дырочном допировании**, когда критическая температура (для  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ) достигает  $T_c \sim 38 \text{ К}$ . Аналогичный прием позволил получить сверхпроводящие составы на основе  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ , допированного калием и цезием ( $\text{Sr}_{1-x}(\text{K}, \text{Cs})_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ), с очень близкими  $T_c \sim 37\text{—}38 \text{ К}$  [ 39, 40 ], а также на основе  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$ , допированного натрием, с  $T_c \sim 20 \text{ К}$  [ 48 ].

С другой стороны, попытка достичь СП состояния  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  при его электронном допировании (частичным замещением  $\text{Ba}^{2+}$  трехвалентным  $\text{La}^{3+}$ , состав  $\text{Ba}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ) оказалась безуспешной. В качестве базисной фазы новых арсенидных СП определенные надежды возлагают на  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ , физические свойства которого подобны [ 42, 58 ] таковым для  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  и  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ . Измерения электросопротивления и теплоемкости монокристалла  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  привели авторов [ 43 ] к заключению, что данная фаза является магнитным аналогом СП  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ .

Авторы [ 40 ] исследовали зависимость  $T_c$  от концентрации дырочных допантов (ионов калия) в составе фазы  $\text{K}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . Получено (рис. 5), что максимальное значение  $T_c$  соответствует параметру  $x \sim 0,5\text{—}0,6$ , тогда как при  $x \sim 0,9$  сверхпроводимость в системе исчезает. Согласно измерениям [ 40 ], для  $\text{K}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  коэффициент Зеебека ( $S$ ) положительный и имеет достаточно значительную величину. Следовательно, основными носителями в подобных системах (как и в ВТСП купратах) являются дырки — в отличие от оксиарсенидов, для которых  $S < 0$  [ 26 ]. Влияние типа дырочных допантов (калия или цезия) на величину критического поля в сверхпроводящих образцах близкого состава  $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  и  $\text{Sr}_{0,6}\text{Cs}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  демонстрирует рис. 6.

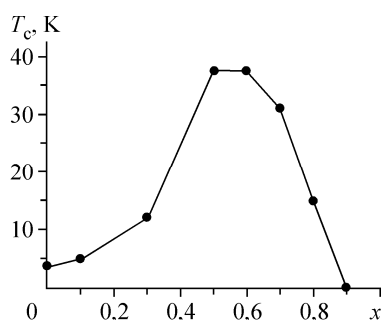
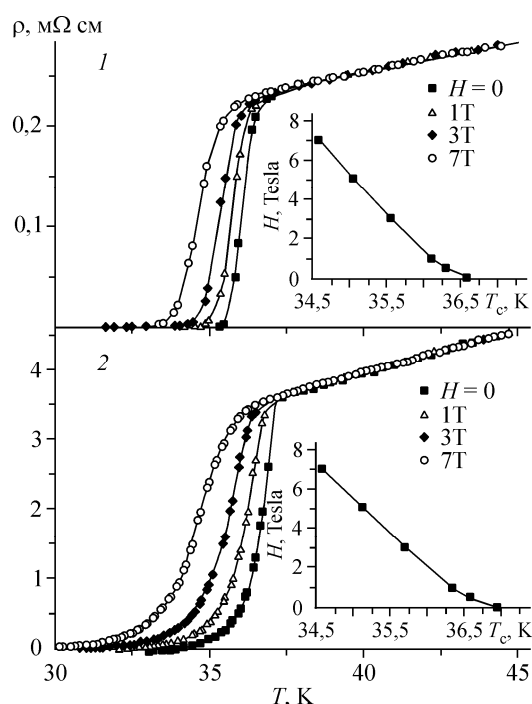


Рис. 5 (слева). Зависимость критической температуры от состава  $K_{1-x}Sr_xFe_2As_2$  [40]

Рис. 6 (справа). Зависимость электро-сопротивления от величины внешнего поля для  $K_{0,4}Sr_{0,6}Fe_2As_2$  (1) и  $Cs_{0,4}Sr_{0,6}Fe_2As_2$  (2). Вставки: зависимость  $T_c$  от напряженности критического поля [40]



С использованием монокристаллических образцов  $BaFe_2As_2$  и  $Ba_{0,55}K_{0,45}Fe_2As_2$  выполнены интересные эксперименты [46] по изучению анизотропии термодинамических и электромагнитных свойств этих слоистых фаз. В частности, поведение магнитной восприимчивости  $\chi$  при комнатной температуре оказывается близкой к изотропному, однако в области пониженных температур ( $<85$  K) наблюдалась отчетливая анизотропия  $\chi_{||c} < \chi_{\perp c}$ . Для СП  $Ba_{0,55}K_{0,45}Fe_2As_2$  измеренный [46] коэффициент анизотропии верхнего критического поля ( $\gamma = H_{\perp c}/H_{||c}$ ) лежит в интервале от 2,5 до 3,5.

Ряд экспериментов проведен для исследования взаимосвязи структурных и магнитных характеристик фаз  $AFe_2As_2$ . На основе данных оптической спектроскопии [58] для  $SrFe_2As_2$  и  $EuFe_2As_2$  сделан вывод о спиновой нестабильности систем и возможности формирования в их спектре псевдощели, связанной с волнами спиновой плотности (ВСП). Согласно данным мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}Fe$ , полученным при  $T = 298$ , 77 и 4,2 K [35] для  $BaFe_2As_2$ , дальний магнитный порядок существует при  $T \leq 77$  K. Эксперименты по нейтронной дифракции [56] позволили предложить для низкотемпературной (орторомбической) фазы  $BaFe_2As_2$  простую антиферромагнитную структуру, образуемую магнитными моментами атомов Fe ( $\sim 0,87\mu_B$ ) (рис. 7), которая возникает при фазовом переходе из высокотемпературной

Т а б л и ц а 3

Температура Дебая  $\Theta_D$ , низкотемпературная электронная теплоемкость  $\gamma$  и температура структурного (магнитного) фазового перехода  $T$  в тройных арсенидах  $AFe_2As_2$  [49]

| Фаза         | $\Theta_D$ , K | $\gamma$ , мДж/моль $\cdot$ K <sup>2</sup> | $T$ , K |
|--------------|----------------|--|---------|
| $CaFe_2As_2$ | 292            | 8,2  | 171     |
| $SrFe_2As_2$ | 196            | 3,3  | 200     |
| $BaFe_2As_2$ | 134—200        | 6—37                                       | 80—140  |
| $EuFe_2As_2$ | —              | —  | 195     |

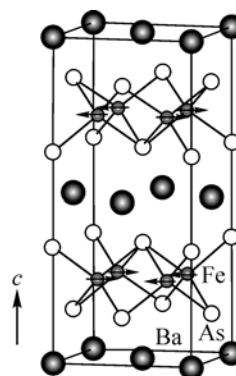


Рис. 7. Магнитная структура  $BaFe_2As_2$  по данным нейтронной дифракции [56]

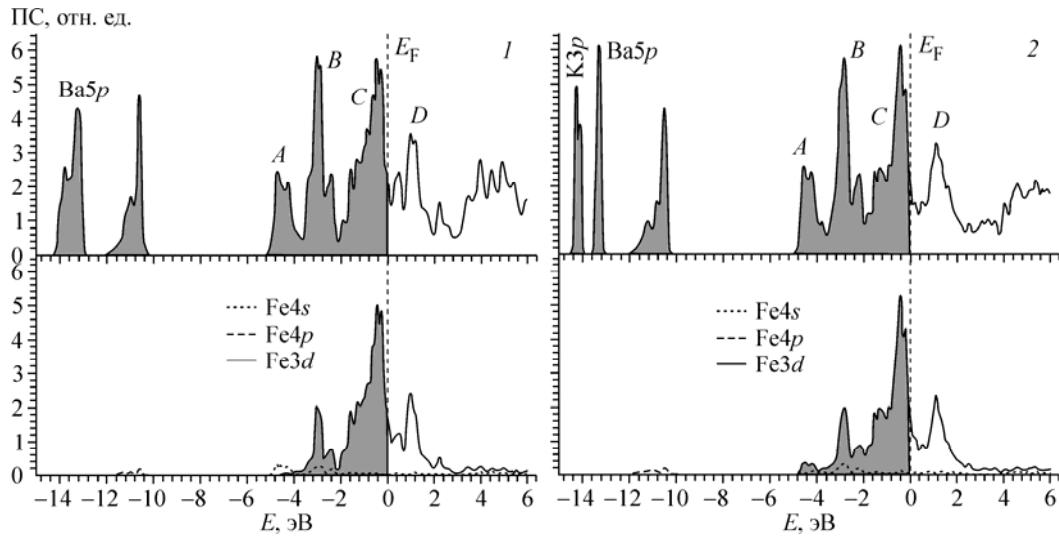


Рис. 8. Полные (вверху) и парциальные (для атомов железа, внизу) плотности состояний: 1 — BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и 2 — (Ba<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [ 59 ]

тетрагональной фазы. На этом основании сделан вывод [ 56 ], что в области низких температур антиферромагнитные спиновые флуктуации, описываемые волновым вектором ВСП (1/2, 1/2, 0), которые рассматриваются во многих теориях как бозонная мода, инициирующая образование куперовских пар, вполне могут иметь место для обсуждаемых арсенидных сверхпроводников.

Отметим, что наряду со сверхпроводящими и магнитными свойствами, в ряде работ изучали термодинамические характеристики тройных арсенидов; некоторые из них суммированы в табл. 3. Из этих данных можно, в частности, заметить, что температура Дебая арсенидных фаз AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> меняется обратно пропорционально объему их элементарных ячеек.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ**

Расчетные методы зонной теории применяли к изучению электронной и магнитной структуры тройных арсенидных фаз: BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [ 59 ], (Sr,Ba,La)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [ 38 ], (Sr,Ba)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [ 60 ] и допированной фазы (Ba<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [ 59 ].

Общее представление об особенностях их электронного строения дает рис. 8, где представлена плотность состояний (ПС) BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и (Ba<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [ 59 ]. Видно, что для BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> в области высоких энергий связи расположены квазиостовные Ba5p-состояния — в интервале от -14,3 до -12,9 эВ, и As4s-состояния — в интервале от -12,0 до -10,2 эВ, к которым примешиваются незначительные вклады состояний Fe3d и Ba5p. Валентная зона (как и для оксиарсенидов, см. [ 15, 57 ]) составлена преимущественно состояниями Fe3d—As4p. Ее структура (подполосы A—C на рис. 8) включает область гибридных состояний Fe3d—As4p, ответственных за ковалентные связи Fe—As (подполосы A, B), тогда как прифермиевская область (подполосы C, D) содержит в основном вклады Fe3d-состояний (табл. 4). Важно отметить, что примеси валентных состояний бария в области валентной зоны практически отсутствуют, т.е. в решетке арсенида эти атомы находятся в ионном состоянии, близком к Ba<sup>2+</sup>.

Таким образом, проводимость в этих фазах будет осуществляться за счет слоев FeAs, причем "внутрислоевые" связи

Т а б л и ц а 4

Полная  $N^{tot}(E_F)$  и парциальные  $N^i(E_F)$  плотности состояний на уровне Ферми (сост./эВ·форм.ед.), коэффициент низкотемпературной электронной теплоемкости  $\gamma$  (мДж·К<sup>-2</sup>·моль<sup>-1</sup>) и молярная парамагнитная восприимчивость Паули  $\chi$  (10<sup>-4</sup> эме/моль) для BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и Ba<sub>0,5</sub>K<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> по данным FLAPW-GGA расчетов [ 59 ]

| Фаза   | $N^{Fe}(E_F)$ | $N^{As}(E_F)$ | $N^{tot}(E_F)$ | $\gamma$ | $\chi$ |
|--|---------------|---------------|----------------|----------|--------|
| BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>                                  | 1,860         | 0,071         | 4,553          | 10,73    | 1,47   |
| Ba <sub>0,5</sub> K <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> | 2,352         | 0,072         | 5,526          | 13,03    | 1,79   |



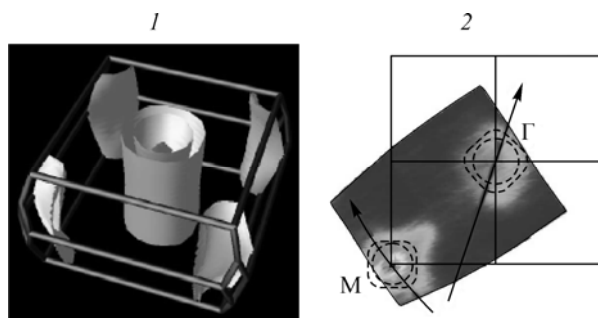


Рис. 9. Поверхность Ферми  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  по данным: 1 — расчетов [60] и 2 — фотоэлектронных экспериментов с угловым разрешением на монокристалле (стрелки — направления измерений спектральной интенсивности) [61]

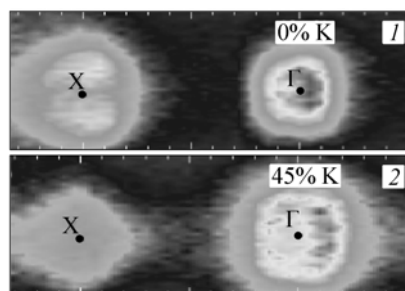


Рис. 10. Реконструкция поверхности Ферми по данным фотоэлектронных экспериментов с угловым разрешением для монокристаллов: 1 —  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , 2 —  $\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{Fe}_2\text{As}_2$ . Дырочные и электронные пакеты центрированы на точках  $\Gamma$  и X ЗБ соответственно [62]

Fe—As имеют значительную ковалентную составляющую, тогда как сами слои (FeAs) в кристалле взаимодействуют с соседними сетками (Ba) исключительно за счет ионных связей. Эти фазы можно описать как *квазидвумерные ионные металлы* [59].

Поверхность Ферми арсенидов  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  отражает их двумерное электронное строение и включает (подобно ПФ для четырехкомпонентных оксипниктидов) [60] три дырочных цилиндра в центре зоны Бриллюэна (ЗБ) и два электронных листа по ее бокам. Эта особенность ПФ фиксируется в фотоэлектронных экспериментах с угловым разрешением [61] (рис. 9).

Методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением выполнен [62] анализ эволюции ПФ при допировании  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  калием. Обнаружено, что для  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  (в сравнении с исходным  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ) происходит рост радиуса дырочных цилиндров (центрированных в точке  $\Gamma$  ЗБ) и сжатие электронных цилиндров ПФ (рис. 10), что соответствует картине изменения заполнения прифермиевских зон тройного арсенида при его дырочном допировании, следующей из модели "жесткой полосы".

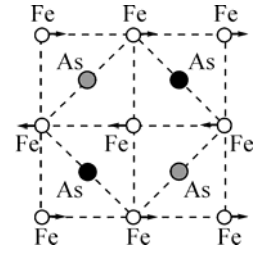
Сравнительный анализ немагнитного и ферромагнитного (ФМ) состояний арсенидов [59] показал, что их энергии отличаются достаточно незначительно:  $\Delta E = 0,076$  эВ/форм.ед. для  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  и  $\Delta E = 0,046$  эВ/форм.ед. для  $\text{Ba}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ; расчетные ММ атомов железа (в ФМ состоянии) составили:  $1,90 \mu\text{B}$  ( $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ) и  $0,74 \mu\text{B}$  ( $\text{Ba}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ). Для АФМ состояния  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  значение ММ (Fe) =  $1,7 \mu\text{B}$  [38].

Более подробно магнитную структуру  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  исследовали авторы [63], рассчитавшие для этого кристалла немагнитное и ФМ состояния, а также коллинеарное антиферромагнитное (АФМ) состояние с так называемым "полосным" (*stripe-ordering*) спиновым упорядочением (рис. 11), которое, согласно энергетическим оценкам, оказывается наиболее стабильным. Для этого состояния величина рассчитанных ММ составляет около  $2,6 \mu\text{B}/\text{Fe}$ . Для АФМ состояния плотность на уровне Ферми ( $N(E_F) \sim 2,4$  сост./эВ) заметно уменьшается в сравнении с немагнитным ( $\sim 3,9$  сост./эВ). Кроме того, максимальный вклад в  $N(E_F)$  вносят состояния железа со спином "вниз", тогда как плотность высокоспиновых состояний много меньше, на основании чего авторы [60] относят  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  к *антиферромагнитным полуметаллам*.

Основной эффект допирования подрешетки бария щелочным металлом ( $\text{BaFe}_2\text{As}_2 \rightarrow \text{Ba}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ) не меняет характера строения прифермиевских зон и сводится [59] к частичному "опустошению"  $\text{Fe}3d$ -подобной подполосы. При этом плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  растет на  $\sim 20\%$  исключительно за счет  $\text{Fe}3d$ -состояний, тогда как вклады состояний мышьяка в  $N(E_F)$  остаются на уровне  $4\%$  (см. табл. 4).

Вопрос о влиянии кулоновских корреляций на тонкое распределение энергетических зон в фазах  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  остается открытым.

Рис. 11. Вид основного коллинеарного антиферромагнитного порядка в слое FeAs арсенида BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> согласно расчетам [ 63 ]



В заключение кратко остановимся на первых теоретических оценках [ 64 ] механических характеристик обсуждаемых материалов. Отметим, что интерес к изучению параметров упругости новых арсенидных СП материалов определен несколькими обстоятельствами. Прежде всего, константы упругости ( $C_{ij}$ ) СП кристаллов могут быть связаны с такими важными параметрами, как температура Дебая  $\Theta_D$  и константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  [ 65 ]. Известен ряд эмпирических коррелятивных зависимостей  $T_c$  и механических характеристик сверхпроводников [ 66 ], согласно которым высокие значения  $T_c$ , как правило, имеют материалы с малыми величинами модуля объемного сжатия  $B$ , т.е. с высокой сжимаемостью  $\beta$ . Действительно, для многих систем с повышенными  $T_c$  (таких как YBCO, MgB<sub>2</sub>, MgCNi<sub>3</sub>, LnM<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C, Ln<sub>2</sub>C<sub>2</sub>X<sub>2</sub> и т.д.) их модули сжатия оказываются не выше 200 ГПа ( $\beta \geq 0,005$  1/ГПа) [ 68—72 ]. С другой стороны, СП переход (до  $T_c \sim 11$  К) обнаружен для такого сверхтвердого материала, как алмаз (допированный бором [ 73 ]).

Применительно к оксипниктидам, их потенциальные возможности для генерации высоких магнитных полей (см. выше) ставят вопрос об их механической устойчивости — в связи с действием большой силы Ампера на материал магнита.

Проведены сравнительные оценки механических параметров моно- и поликристаллических LaOFeAs [ 61 ] и BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> как базисных фаз арсенидных СП. Результаты представлены в табл. 5. Для LaOFeAs шесть независимых коэффициентов упругости этого тетрагонального кристалла ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  и  $C_{66}$ ) положительны и удовлетворяют известному критерию Борна для механически устойчивой системы:  $C_{11} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$  и  $\{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\} > 0$ . Для BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> коэффициент  $C_{44} \sim 0$ , т.е. этот кристалл находится на границе механической стабильности. Модули упругости — объемного сжатия ( $B$ ) и сдвига ( $G$ ), рассчитанные в аппроксимации Войгта (V) (см. [ 74 ]) как:

$$B_V = 1/9\{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\},$$

$$G_V = 1/30(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}),$$

где  $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$  и  $M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$ , показывают, что для обоих кристаллов  $B > G$ , т.е. параметром, лимитирующим их механическую стабильность, является модуль сдвига  $G$ .

Поскольку обсуждаемые арсениды часто синтезируют в виде поликристаллических образцов (см. табл. 1), проведены оценки параметров упругости для керамик LaOFeAs и BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>.

Т а б л и ц а 5

Константы упругости ( $C_{ij}$ , ГПа), модули сжатия ( $B$ , ГПа), сдвига ( $G$ , ГПа) для монокристаллов LaOFeAs и SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и параметры упругости для соответствующих поликристаллических керамик (в модели Войгта—Реусса—Хилла): модули сжатия ( $B_{VRH}$ , ГПа), сдвига ( $G_{VRH}$ , ГПа) и Юнга ( $Y_{VRH}$ , ГПа), сжимаемость ( $\beta_{VRH}$ , ГПа<sup>-1</sup>) и отношение Пуассона ( $\nu$ )

| Параметр | LaOFeAs | SrFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> | Параметр | LaOFeAs     | SrFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> | Параметр      | LaOFeAs | SrFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> |
|----------|---------|-----------------------------------|----------|-------------|-----------------------------------|---------------|---------|-----------------------------------|
| $C_{11}$ | 191,9   | 166,1                             | $C_{44}$ | 44,1        | ~0                                | $B_{VRH}$     | 97,9    | 61,7                              |
| $C_{12}$ | 55,9    | 30,2                              | $C_{66}$ | 77,9        | 80,5                              | $\beta_{VRH}$ | 0,01022 | 0,01621                           |
| $C_{13}$ | 61,6    | 36,9                              | $B_V$ *  | 98,5 (97,2) | 67,3                              | $G_{VRH}$     | 56,2    | 2,3                               |
| $C_{33}$ | 144,8   | 65,0                              | $G_V$ *  | 56,5 (55,9) | 32,1                              | $Y_{VRH}$     | 141,5   | 6,8                               |
|          |         |                                   |          |             |                                   | $\nu$         | 0,259   | 0,420                             |

\* В приближении Войгта.

Для расчетов этих поликристаллических систем, представляющих собой агрегированную смесь микрокристаллитов со случайной взаимной ориентацией, применяли процедуру усреднения величин, получаемых для монокристаллов по схемам Войгта и Реусса, используя аппроксимацию Войгта—Реусса—Хилла (VRH) [ 74 ]. Получали величины усредненных модулей сжатия ( $B_{VRH} = 1/2(B_V + B_R)$ ) и сдвига ( $G_{VRH} = 1/2(G_V + G_R)$ ), затем для керамик определяли модули Юнга ( $Y_{VRH}$ ), отношение Пуассона ( $\nu$ ) и сжимаемость ( $\beta_{VRH} = 1/B_{VRH}$ ) (см. табл. 5).

Видно, что для обеих фаз модуль объемного сжатия  $B$  весьма мал (~98—67 ГПа) и заметно меньше, чем величины  $B$  для других СП материалов, например, для  $MgB_2$  (~122—161 ГПа [ 72 ]),  $MgCNi_3$  (~172—210 ГПа [ 71 ]),  $YBCO$  (~200 ГПа) и  $YNi_2B_2C$  (~200 ГПа) [ 67, 69 ]. Таким образом, в сравнении с другими арсенидные сверхпроводники являются мягкими материалами с высокой сжимаемостью ( $\beta \sim 0,0102—0,0162$  1/ГПа).

Согласно критерию [ 75 ], материал является хрупким, если отношение  $B/G < 1,75$ . Для  $LaOFeAs$   $B/G \sim 1,74$ , т.е. этот материал лежит на границе хрупкости, тогда как  $SrFe_2As_2$  ( $B/G \sim 26$ ) будет вести себя как очень хрупкий материал. Величина отношения Пуассона ( $\nu$ ) для ковалентных систем мала ( $\nu \sim 0,1$ ), тогда как для ионных кристаллов  $\nu \sim 0,25$  [ 76 ]; кроме того, для ковалентных и ионных систем известны соотношения:  $G \sim 1,1B$  и  $G \sim 0,6B$  соответственно. Как видно из данных табл. 5, обе рассматриваемые арсенидные фазы, согласно этим критериям, относятся к кристаллам с преимущественно ионным типом межатомных взаимодействий.

Наконец, из сравнения параметров упругости двух арсенидов (см. табл. 5) можно видеть, что  $SrFe_2As_2$  механически гораздо менее устойчив, и, очевидно, будет менее прочен, чем  $LaOFeAs$ . Качественное объяснение этого факта можно дать с учетом особенностей межатомных связей в этих фазах. Действительно, если для  $SrFe_2As_2$  система химической связи включает ковалентные "внутрислоевые" связи Fe—As и ионные взаимодействия между слоями щелочно-земельного металла и FeAs, то для оксиарсенида  $LaOFeAs$ , помимо указанных, реализуется дополнительная компонента межслоевых взаимодействий (LaO)—(FeAs): ковалентная связь La—As [ 15, 59, 60 ].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные сведения позволяют заключить, что к настоящему времени на основе тройных арсенидов  $AFe_2As_2$  синтезирована новая группа сверхпроводников с критическими температурами  $T_c \sim 20—38$  К.

В отличие от известных ранее СП оксиарсенидов, эти сверхпроводящие материалы бескислородные и являются богатыми по железу — металлу, обладающему магнитными свойствами. Чрезвычайно интересно, что переход в сверхпроводящее состояние осуществляется за счет допирования исходных фаз  $AFe_2As_2$  с волнами спиновой плотности, при подавлении этого эффекта, что делает данные системы (в сочетании с кислородсодержащими оксиарсенидными сверхпроводниками) чрезвычайно интересными объектами для ревизии и развития существующих модельных представлений о природе сверхпроводимости.

За короткий период, прошедший с момента обнаружения сверхпроводимости в допированных тройных арсенидах  $AFe_2As_2$ , выполнен достаточно большой объем исследований этих соединений. Разработаны методы их синтеза в поли- и монокристаллическом состояниях, изучен ряд структурных, сверхпроводящих, магнитных и термодинамических свойств, в рамках расчетных методов зонной теории определены особенности электронной структуры, химической связи, а также выполнены оценки типов спинового упорядочения и механических характеристик.

Вместе с тем исследования этого нового класса бескислородных СП материалов только начинаются. Существует большое число проблем, связанных с дальнейшим детальным изучением их свойств, например, с влиянием на СП характеристики арсенидных материалов барической обработки, зернограничных и размерных эффектов (поведение этих систем в монокристаллическом, пленочном и нанокристаллическом состояниях), роли примесных фаз. Важными вопросами представляются корректное описание фононного спектра этих материалов и прямое экспе-

риментальное исследование величины псевдощели (например, методами спектроскопии Андреева или мюонной спектроскопии), определение особенностей электронных и магнитных состояний поверхности арсенидов. Несомненный интерес представляют дальнейшие поиски СП систем как на основе фаз AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (например, допированием их различными подрешеток), так и среди родственных пниктидов.

Постановка таких работ является, на наш взгляд, важным шагом к пониманию природы сверхпроводимости систем вблизи границы их магнитной нестабильности и создания адекватных физических моделей их описания, а также для развития физического материаловедения этих новых сверхпроводников.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – **130**, N 11. – P. 3296 – 3297.
2. Chen G.F., Li Z., Wu D. et al. // arXiv:cond-mat/0803.3790 (2008).
3. Ren Z.A., Yang J., Lu W. et al. // arXiv:cond-mat/0803.4283 (2008).
4. Ren Z.A., Yang J., Lu W. et al. // Eur. Phys. Lett. – 2008. – **82**, N 5. – art. 57002.
5. Ren Z.A., Lu W., Yang J. et al. // Chinese Phys. Lett. – 2008. – **25**, N 6. – P. 2215 – 2216.
6. Wang C., Li L., Chi S. et al. // arXiv:cond-mat/0804.4290 (2008).
7. Bos J.W.G., Penny G.B.S., Rodgers J.A. et al. // arXiv:cond-mat/0806.0926 (2008).
8. Ren Z.A., Che G.C., Dong X.L. et al. // arXiv:cond-mat/0804.2582 (2008).
9. Wen H.H., Mu G., Fang L. et al. // Eur. Phys. Lett. – 2008. – **82**, N 1. – art. 17009.
10. Takahashi H., Igawa K., Arii K. et al. // Nature. – 2008. – **453**, N 7193. – P. 376 – 378.
11. Zimmer B.I., Jeitschko W., Albering J.H. et al. // J. Alloys Comp. – 1995. – **229**, N 2. – P. 238 – 242.
12. Tegel M., Bichler D., Johrendt D. // Solid State Sci. – 2008. – **10**, N 2. – P. 193 – 197.
13. Kamihara Y., Hiramatsu H., Hirano M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – **128**, N 31. – P. 10012 – 10013.
14. Watanabe T., Yanagi H., Kamiya T. et al. // Inorg. Chem. – 2007. – **46**, N 19. – P. 7719 – 7721.
15. Кожевников В.Л., Леонидова О.Н., Ивановский А.Л. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – **87**, № 11. – С. 747 – 750.
16. Sefat A.S., McGuire M.A., Sales B.C. et al. // Phys. Rev. – 2008. – **B77**, N 17. – art. 174503.
17. Chen X.H., Wu T., Wu G. et al. // Nature. – 2008. – **453**, N 7196. – P. 761 – 762.
18. Hunte F., Jaroszynski J., Gurevich A. et al. // Ibid. – N 7197. – P. 903 – 905.
19. Grant P.M. // Ibid. – P. 1000 – 1001.
20. de la Cruz C., Huang Q., Lynn J.W. et al. // Ibid. – P. 899 – 902.
21. Cho A. // Science. – 2008. – **320**. – P. 870 – 871.
22. Bednorz J.G., Muller K.A. // Z. Phys. – 1986. – **B 64**, N 2. – S. 189 – 192.
23. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C. et al. // Nature. – 1991. – **350**, N 6319. – P. 600 – 663.
24. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T. et al. // Ibid. – 2001. – **410**, N 6824. – P. 63 – 64.
25. Wang X.L., Ghorbani R., Peleckis G., Dou G.X. // arXiv: cond-mat/ 0806.0063 (2008).
26. Pinsard-Gaudart L., Berardan D., Bobroff J., Dragoe N. // arXiv:cond-mat/0806.2751 (2008).
27. Rotter M., Tegel M., Johrendt D. // arXiv:cond-mat/0805.4021 (2008).
28. Johnson V., Jeitschko W.J. // Solid State Chem. – 1974. – **11**, N 2. – P. 161 – 166.
29. Pfisterer M., Nagorsen G.Z. // Naturforsch. B: Chem. Sci. – 1980. – **35**, N 6. – S. 703 – 704.
30. Shelton R.N., Braun H.F., Musick E. // Solid State Commun. – 1984 – **52**, N 9. – P. 797 – 799.
31. Francois M., Venturini G., Mareche J.F. et al. // J. Less-Comm. Met. – 1985. – **113**, N 2. – P. 231 – 237.
32. Jeitschko W., Glaum R., Boonk L. // J. Solid State Chem. – 1987. – **69**, N 1. – P. 93 – 100.
33. Hirjak M., Lejay P., Chevalier B. et al. // J. Less-Comm. Met. – 1985. – **105**, N 1. – P. 139 – 148.
34. Quebe P., Terbuchte L., Jeitschko W.J. // Alloys Comp. – 2000. – **302**, N 1-2. – P. 70 – 74.
35. Rotter M., Tegel M., Johrendt D. // arXiv:cond-mat/0805.4630 (2008).
36. Jeitschko W., Reehuis M. // J. Phys. Chem. Solids. – 1987. – **48**, N 7. – P. 667 – 673.
37. Mine T., Yanagi H., Kamiya T. et al. // arXiv:cond-mat/0805.4305 (2008).
38. Krellner C., Caroca-Canales N., Jesche A. et al. // arXiv:cond-mat/0806.1043 (2008).
39. Chen G.F., Li Z., Li G. et al. // arXiv:cond-mat/0806.1209 (2008).
40. Sasmal K., Lv B., Lorenz B. et al. // arXiv:cond-mat/0806.1301 (2008).
41. Wu G., Liu R.H., Chen H. et al. // arXiv:cond-mat/0806.1459 (2008).
42. Ren Z., Zhu Z., Jiang S. et al. // arXiv:cond-mat/0806.2591 (2008).
43. Jeevan H.S., Hossain Z., Geibel C., Gegenwart P. // arXiv:cond-mat/0806.2876 (2008).

44. Wang X.F., Wu T., Wu G. et al. // arXiv:cond-mat/0806.2452 (2008).
45. Chen G.F., Li Z., Dong J. et al. // arXiv:cond-mat/0806.2648 (2008).
46. Ni N., Bud'ko S.L., Kreyssig A. et al. // arXiv:cond-mat/0806.1874 (2008).
47. Ni N., Nandi S., Kreyssig A. et al. // arXiv:cond-mat/0806.4328 (2008).
48. Wu G., Chen H., Wu T. et al. // arXiv:cond-mat/0806.4279 (2008).
49. Ronning F., Klimczuk T., Bauer E.D. et al. // arXiv:cond-mat/0806.4599 (2008).
50. Fukazawa H., Hirayama K., Kondo K. et al. // arXiv:cond-mat/0806.4514 (2008).
51. Nowik I., Felner I. // arXiv:cond-mat/0806.4078 (2008).
52. Boyer M.C., Chatterjee K., Wise W.D. et al. // arXiv:cond-mat/0806.4400 (2008).
53. Yan J.Q., Kreyssig A., Nandi S. et al. // arXiv:cond-mat/0806.2711 (2008).
54. Hoffmann R., Zheng C.J. // Phys. Chem. – 1985. – **89**, N 20. – P. 4175 – 4181.
55. Dong J.K., Ding L., Wang H. et al. // arXiv:cond-mat/0806.3573 (2008).
56. Huang Q., Qui Y., Bao W. et al. // arXiv:cond-mat/0806.2776 (2008).
57. Wu G., Liu R.H., Chen H. et al. // arXiv:cond-mat/0806.1459 (2008).
58. Hu W.Z., Li G., Dong J. et al. // arXiv:cond-mat/0806.2652 (2008).
59. Shein I.R., Ivanovskii A.L. // arXiv:cond-mat/0806.0750 (2008).
60. Nekrasov I.A., Pchelkina Z.V., Sadovskii M.V. // arXiv:cond-mat/ 0806.2630 (2008).
61. Yang L.X., Ou H.W., Zhao J.F. et al. // arXiv:cond-mat/ 0806.2627 (2008).
62. Liu C., Samolyuk G.D., Lee Y. et al. // arXiv:cond-mat/ 0806.3453 (2008).
63. Ma F., Lu Z.Y., Xiang T. // arXiv:cond-mat/ 0806.3526 (2008).
64. Shein I.R., Ivanovskii A.L. // arXiv:cond-mat/0804.0712 (2008).
65. Lei M., Aisscher W.M., Bell T.M. et al. // Phys. Rev. – 1993. – **B47**, N 10. – art. 6154.
66. Hirsch J.E. // Ibid. – 1997. – **B55**, N 14. – art. 9007.
67. Meenakshi S., Vijayakumar V., Rao R.S. et al. // Ibid. – 1998. – **B58**, N 6. – art. 3377.
68. Guclu N., Kolemen U., Uzun O. et al. // Physica C. – 2005. – **433**, N 102. – P. 115 – 122.
69. Vaitheeswaran G., V Kanchana V., Svane A., Delin A. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – **19**, N 32. – art. 326214.
70. Wang H.Y., Chen X.R., Zhu W.J., Cheng Y. // Phys. Rev. – 2005. – **B72**, N 17. – art. 172502.
71. Shein I.R., Bannikov V.V., Ivanovskii A.L. // Physica. – 2008. – **C468**, N 1. – P. 1 – 6.
72. Islam A.K.M.A., Islam N.F., Iqbal M.S. et al. // Solid State Commun. – 2006. – **139**, N 6. – P. 315 – 320.
73. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D. et al. // Nature. – 2004. – **428**, N 6982. – P. 542 – 545.
74. Шейн И.Р., Куйко В.С., Макурин Ю.Н. и др. // Физика твердого тела. – 2007. – **49**, № 6. – P. 1015 – 1020.
75. Pugh S.F. // Phil. Mag. – 1954. – **45**. – P. 833 – 838.
76. Haines J., Leger J.M., Bocquillon G. // Ann. Rev. Mater. Res. – 2001. – **31**. – P. 1 – 23.