

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Новые высокотемпературные сверхпроводники на основе оксиарсенидов редкоземельных и переходных металлов и родственных фаз: синтез, свойства и моделирование

А.Л. Ивановский

*Открытие в феврале 2008 г. сверхпроводящего перехода ( $T_c \sim 26$  К) для легированного фтором оксиарсенида  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  стимулировало появление многочисленных работ по изучению сверхпроводимости, а также других физических свойств этого и родственных ему материалов, составивших новый класс высокотемпературных ( $T_c \sim 26-55$  К) сверхпроводников. Представлен обзор современного состояния экспериментальных и теоретических исследований в области синтеза, изучения свойств и моделирования сверхпроводников на основе слоистых оксиниктидов переходных и редкоземельных металлов, а также родственных систем.*

PACS numbers: 74.10.+v, 74.20.-z, 74.25.-q, 74.70.Dd

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812c.1273

## Содержание

1. Введение (1273).
  2. Синтез и кристаллическая структура оксиниктидов переходных и редкоземельных металлов (1111-фазы) и сверхпроводников на их основе (1276).  
2.1. Методы синтеза. 2.2. Кристаллическая структура оксиниктидов и сверхпроводящих материалов на их основе.
  3. Физические свойства сверхпроводящих оксиарсенидов (1282).  
3.1. Сверхпроводимость оксиарсенидов. 3.2. Магнитные характеристики. 3.3. Спектроскопические исследования свойств оксиарсенидов.
  4. Моделирование зонной структуры и свойств сверхпроводящих оксиниктидов (1290).  
4.1. Зонные расчеты. 4.2. Моделирование свойств оксиниктидов. 4.3. Теоретические модели сверхпроводимости в оксиниктидах.
  5. Новые сверхпроводники на основе тройных арсенидов  $\text{AFe}_2\text{As}_2$ : 122-фазы (1297).  
5.1. Синтез и кристаллическая структура 122-фаз и сверхпроводящих материалов на их основе. 5.2. Сверхпроводимость и магнетизм. 5.3. Моделирование зонной структуры и свойств 122-фаз.
  6. Заключение (1301).
- Список литературы (1303).

А.Л. Ивановский. Институт химии твердого тела УрО РАН,  
ул. Первомайская 91, 640041 Екатеринбург, Российская Федерация  
Тел. (343) 374-53-31. Факс (343) 374-44-95  
E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Статья поступила 15 июля 2008 г.

## 1. Введение

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

Поскольку новый сверхпроводник (СП) не относился ни к одному из известных классов высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), таких как ВТСП-купраты [2], фуллериды [3] или  $\text{MgB}_2$  [4], это открытие сразу привлекло пристальное внимание [5–82]. Отличительной особенностью нового сверхпроводника является слоистая структура (рис. 1), образованная чередующимися молекулярными слоями LaO и FeAs, и значительное содержание в его составе железа — типичного магнитного металла. Кроме того, сверхпроводимость  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  появляется на границе магнитной неустойчивости фазы при изменении концентрации носителей в результате легирования (фтором) так называемых слоев-резервуаров заряда (LaO), которые пространственно разделены с проводящими слоями FeAs, причем величина  $T_c$  оказывается весьма чувствительной к концентрации, а также к типу легирующих элементов.

Открытие [1] инициировало многочисленные работы (см. [5–35]) по изучению природы сверхпроводимости и других физических свойств  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ , а также интенсивные поиски новых сверхпроводящих материалов среди родственных систем. В результате этих исследований обнаружены два родственных семейства новых

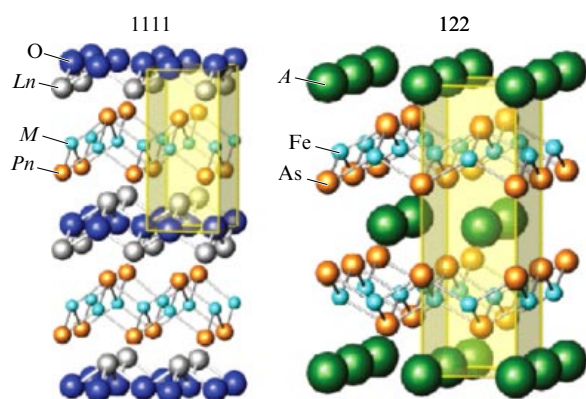


Рис. 1. Кристаллические структуры [39] тетрагональных четырехкомпонентных оксиникелидов  $LnOMPrn$  (фазы типа 1111) и трехкомпонентных арсенидов  $AFe_2As_2$  (фазы типа 122) — базисных фаз новых сверхпроводников с  $T_c = 26–55$  К.

сверхпроводящих материалов, которые в литературе иногда обозначают как FeAs-сверхпроводники типов 1111 и 122.

Первое семейство — 1111-сверхпроводники — составляют материалы на основе упомянутых оксиникелидов редкоземельных и переходных металлов  $LnOMPrn$  (табл. 1). К ним относятся СП-материалы, получаемые при электронном допировании четырехкомпонентных оксиникелидов — посредством введения легирующих элементов (фтора) в кислородную подрешетку. В группу этих СП кроме  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  ( $T_c \sim 26$  К) входят оксиарсениды  $LnOFeAs$  большинства легких редкоземельных металлов  $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$  и  $Dy$ . Критическая температура  $T_c \sim 56$  К, зафиксированная для ряда образцов допированного фтором оксиарсенида самария  $SmO_{1-x}F_xFeAs$  [26], принадлежащего этой группе соединений, является на сегодня максимальной из полученных для СП-систем данного класса. Другую группу оксиарсенидных СП получили посредством *дырочного*

Таблица 1. Синтез оксиникелидов редкоземельных и переходных металлов (1111-фазы) и сверхпроводящих материалов на их основе

| Фаза                                        | $T_c^{max}, K^*$ | Метод (условия синтеза) **, образец ***                                                                                             | Литература |
|---------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>Оксиарсениды</i>                         |                  |                                                                                                                                     |            |
| $LaOFeAs$                                   | —                | TC: $LaAs + FeAs + La_2O_3$ ( $T = 1250^\circ C, t = 40$ ч), ПК                                                                     | [1]        |
| $LaO_{1-x}F_xFeAs, x = 0,05–0,12$           | 26               | TC: $LaAs + FeAs + La_2O_3 + LaF_3 + La$ ( $T = 1250^\circ C, t = 40$ ч), ПК                                                        | [1]        |
| $La_{1-x}Ca_xOFeAs$                         | —                | TC: $LaAs + FeAs + La_2O_3 + CaO$ ( $T = 1250^\circ C, t = 40$ ч), ПК                                                               | [1]        |
| $La_{1-x}Sr_xOFeAs, x = 0,13$               | 25               | TC: $(Fe + As) + SrCO_3 + La_2O_3 + La$ ( $T = 1200^\circ C, t = 48$ ч), ПК                                                         | [17]       |
| $La_{0,85}Sr_{0,15}O_{1-x}FeAs, x = 0,13$   | 4,2–8            | TC: $(Fe + As) + SrCO_3 + Fe_2O_3 + LaAs$ ( $T = 1160^\circ C, t = 40$ ч), ПК                                                       | [63]       |
| $LaO_{0,89}F_{0,11}FeAs$ ( $P \sim 4$ ГПа)  | 43               | TC: $La_2O_3 + LaAs + Fe_2As + FeAs$ ( $T = 1250^\circ C, t = 40$ ч), ПК                                                            | [6]        |
| $LaO_{0,9}F_{0,1}FeAs_{1-x}, x = 0,05–0,1$  | 26–28            | TC: $Fe + As + La + La_2O_3 + LaF_3$<br>(2 стадии: $T = 940^\circ C, t = 8$ ч, $T = 1150^\circ C, t = 48$ ч), ПК                    | [57]       |
| $LaO_{1-x}FeAs, x = 0–0,15$                 | —                | TC: $Fe + As + La + La_2O_3$ ( $T = 500–1100^\circ C, t = 12–33$ ч), ПК                                                             | [58]       |
| $LaO_{0,85}FeAs$                            | 28,3             | ПК                                                                                                                                  | [36]       |
| $LaO_{1-x}F_xNiAs, x = 0–0,15$              | 3,8              | TC: $NiO + Ni + As + La + LaF_3$ ( $T = 1150^\circ C, t = 50$ ч), ПК                                                                | [60]       |
| $La_{1-x}K_xO_{1-x}F_xFeAs, x = 0,15, 0,20$ | 26,2             | TC: $La_2O_3 + FeAs + La + KF$ ( $T = 1180^\circ C, t = 48$ ч), ПК                                                                  | [70]       |
| $LaOCoAs$                                   | —                | TC: $LaAs + CoO$ ( $T = 1100^\circ C, t = 20$ ч), ПК                                                                                | [61]       |
| $CeO_{1-x}F_xFeAs, x = 0–0,20$              | 41               | TC: $CeAs + Fe + CeO_2 + CeF_3 + Fe_2As$ ( $T = 1150^\circ C, t = 50$ ч), ПК                                                        | [51]       |
| $CeO_{0,85}FeAs$                            | 42,6             | ПК                                                                                                                                  | [36]       |
| $PrO_{0,89}F_{0,11}FeAs$                    | 52               | TC: $PrAs + Fe + Fe_2O_3 + FeF_3$ ( $T = 1250^\circ C; t = 2$ ч, $P = 6$ ГПа), ПК                                                   | [56]       |
| $PrO_{0,85}FeAs$                            | 48,2             | ПК                                                                                                                                  | [36]       |
| $NdO_{0,89}F_{0,11}FeAs$                    | 51               | TC: $Nd + As + Fe + Fe_2O_3 + FeF_3$ ( $T = 1300^\circ C, t = 2$ ч, $P = 6$ ГПа), ПК                                                | [19]       |
| $NdO_{0,9}F_{0,1}FeAs$                      | 51               | TC: $NdFe_3As_3 + Nd_2O_3 + NdF_3 + Nd$ ( $T = 1350^\circ C, t = 4$ ч, $P = 3,3$ ГПа), ПК                                           | [54]       |
| $NdO_{0,82}F_{0,18}FeAs$                    | 50               | Кристаллизация в расплаве NaCl реагентов<br>$Nd + As + NdF_3 + Fe_2O_3 + Fe$ ( $T = 1050^\circ C, t = 10$ сут, в расплаве NaCl), МК | [55]       |
| $NdO_{0,75}FeAs$                            | —                | TC: $NdAs + Fe + Fe_2O_3$ ( $T = 900^\circ C, t = 36$ ч), ПК                                                                        | [49]       |
| $NdO_{0,85}FeAs$                            | 51               | ПК                                                                                                                                  | [36]       |
| $NdO_{0,90}F_{0,10}FeAs$                    | 53               | TC: $NdFe_3As_3 + Nd_2O_3 + NdF_3 + Nd$ ( $T = 1400^\circ C, t = 8$ ч, $P = 3,3$ ГПа), МК                                           | [65]       |
| $SmO_{0,90}F_{0,10}FeAs$                    | 55               | TC: $SmAs + As + Fe + Fe_2O_3 + FeF_2$ ( $T = 1250^\circ C, t = 2$ ч, $P = 6$ ГПа), ПК                                              | [26]       |
| $SmO_{0,90}F_{0,10}FeAs$                    | 43               | TC: $SmAs + SmF_3 + Fe + Fe_2O_3$ ( $T = 1200^\circ C$ ), ПК                                                                        | [9]        |
| $SmO_{0,85}FeAs$                            | 55               | ПК                                                                                                                                  | [36]       |
| $SmOFeAs$                                   | —                | TC: $SmAs + Fe + Fe_2O_3 + FeF_2$ ( $T = 1200^\circ C, t = 24$ ч), ПК                                                               | [64]       |
| $SmO_{0,93}F_{0,07}FeAs$                    | 36               | ПК                                                                                                                                  | [36]       |
| $GdO_{1-x}F_xFeAs, x = 0,12–0,17$           | 36,6             | TC: $Gd_2O_3 + CdF_3 + Fe + As + Gd$ , ПК                                                                                           | [22]       |
| $Gd_{1-x}Th_xOFeAs, x = 0–0,2$              | 55               | TC: $GdAs + Gd_2O_3 + ThO_2 + Fe + FeAs$ ( $T = 1423^\circ C, t = 48$ ч), ПК                                                        | [53]       |
| $GdO_{0,85}FeAs$                            | 53,5             | TC: $Gd + As + Fe + Fe_2O_3$ ( $T = 1350^\circ C, t = 2$ ч, $P = 6$ ГПа), ПК                                                        | [27]       |

Таблица 1 (продолжение)

| Фаза                                                                                              | $T_c^{\max}$ , К * | Метод (условия синтеза) **, образец ***                                                                                                                | Литература |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| $TbO_{1-x}F_xFeAs$ , $x = 0-0,2$                                                                  | 45,9               | ТС: $TbAs + Fe_2O_3 + FeF_2 + Fe$ ( $T = 1110-1150^\circ C$ , $t = 20$ мин, $P = 10$ ГПа), ПК                                                          | [59]       |
| $Tb_{1-x}Th_xOFeAs$ , $x = 0-0,2$                                                                 | 52                 | ТС: $TbAs + Tb_4O_7 + ThO_2 + Fe + FeAs$ ( $T = 1453^\circ C$ , $t = 48$ ч), ПК                                                                        | [62]       |
| $DyO_{1-x}F_xFeAs$ , $x = 0-0,2$                                                                  | 45,4               | ТС: $DyAs + Fe_2O_3 + FeF_2 + Fe$ ( $T = 1110-1150^\circ C$ , $t = 20$ мин, $P = 12$ ГПа), ПК                                                          | [59]       |
| $LaOZnAs$                                                                                         | —                  | Синтез реагентов $La + As + ZnO$ (в расплаве $NaCl/KCl$ (1:1) при $T = 500^\circ C$ , $t = 1$ сут и $T = 800^\circ C$ , $t = 7$ сут), МК               | [72]       |
| $LaOZnAs$                                                                                         | ПП ****            | Эпитаксиальная пленка на поверхности (001)MgO                                                                                                          | [73]       |
| <i>Оксифосфиды</i>                                                                                |                    |                                                                                                                                                        |            |
| $LnFePO$ ( $Ln = La-Nd$ ),<br>$LnRuPO$ ( $Ln = La-Nd, Sm, Gd$ ),<br>$LnCoPO$ ( $Ln = La-Nd, Sm$ ) | —                  | ТС простых реагентов ( $Ln + (Fe, Co, Ru) +$ красный фосфор) или оксидов $Ln_2O_3$ , $Fe_2O_3$ , $Co_3O_4$ и $RuO_2$ , ПК                              | [71]       |
| $LaOFeP$                                                                                          | $\sim 5$           | ТС: $LaP + FeP + Fe_2P + La + LaF_3 + La_2O_3$ ( $T = 1200^\circ C$ , $t = 40$ ч), ПК                                                                  | [74]       |
| $LaOFeP$                                                                                          | $< 0,35$           | ТС: $LaP + Fe + Fe_3O_4$ ( $T = 1200^\circ C$ , $t = 48$ ч), ПК                                                                                        | [76]       |
| $LaOFeP$                                                                                          | 6,6                | Синтез реагентов $La + Fe_2O_3 + P$ в расплаве олова ( $T = 1135^\circ C$ , $t = 96$ ч), МК                                                            | [77]       |
| $LaONiP$                                                                                          | $\sim 3$           | ТС: $La + P + NiO$ ( $T = 1000^\circ C$ , $t = 24$ ч), ПК                                                                                              | [75]       |
| $LaOCOP$                                                                                          | —                  | ТС: $LaP + CoO$ ( $T = 1250^\circ C$ , $t = 20$ ч), ПК                                                                                                 | [61]       |
| $LaZnOP$                                                                                          | ПП                 | Синтез реагентов $La +$ красный фосфор + $ZnO$ (в расплаве $NaCl/KCl$ (1:1) при $T = 500^\circ C$ , $t = 1$ сут и $T = 800^\circ C$ , $t = 7$ сут), МК | [72]       |
| $LaZnOP$                                                                                          | ПП                 | Эпитаксиальная пленка на поверхности (001)MgO                                                                                                          | [73]       |
| <i>Оксивисмутиды</i>                                                                              |                    |                                                                                                                                                        |            |
| $LaO_{1-x}FeBi$                                                                                   | —                  | ТС: $LaBi + Fe + Fe_3O_4$ ( $T = 800^\circ C$ , $t = 10$ ч), ПК                                                                                        | [28]       |
| $LaO_{1-x}NiBi$                                                                                   | 4,4                | ТС: $LaBi + Ni + NiO$ ( $T = 800^\circ C$ , $t = 10$ ч), ПК                                                                                            | [28]       |

\* Максимальная температура перехода в сверхпроводящее состояние (для серий образцов переменного состава).  
 \*\* ТС — твердофазный синтез.  
 \*\*\* ПК, МК — поли- и монокристаллические образцы соответственно.  
 \*\*\*\* ПП — полупроводник.

допирования  $LnOFeAs$ , которого можно достичь, в частности, созданием вакансий в кислородной подрешетке (нестехиометрические составы  $LnO_{1-x}FeAs$  с максимальными  $T_c \sim 51$  К для  $NdO_{1-x}FeAs$  и  $T_c \sim 55$  К для  $SmO_{1-x}FeAs$  [36]) или замещением в слое  $LnO$  трехвалентного иона  $Ln^{3+}$  двухвалентным, например  $Sr^{2+}$  [17]. Таким образом, оксиарсенидные 1111-сверхпроводники образуют новую группу ВТСП с критическими температурами, достаточно близкими к "азотному уровню"  $T = 77$  К, достигнутому ранее только для купратных ВТСП.

Второе семейство родственных СП — так называемых 122-сверхпроводников — образуют материалы на основе тройных арсенидов  $AFe_2As_2$ , где  $A$  — щелочноземельные металлы (Ca, Sr и Ba) (см. [37–45]). Как и четырехкомпонентные оксиниктидные 1111-материалы, 122-фазы  $AFe_2As_2$  имеют слоистые структуры (см. рис. 1), которые составлены чередующимися слоями  $FeAs$  и плоскими атомными сетками щелочных металлов  $A$ . Как и в кристаллах  $LnOFeAs$ , молекулярные  $FeAs$ -слои в  $AFe_2As_2$  состоят из сопряженных тетраэдров  $FeAs_4$ . Однако в отличие от оксиарсенидов 122-сверхпроводники являются бескислородными и не содержат редкоземельных металлов, а переход в сверхпроводящее состояние исходных  $AFe_2As_2$ -фаз может быть достигнут только в результате их дырочного допирования — введения в сетки  $A$  одновалентных ионов щелочных

металлов (K, Na и Cs). Максимальные значения  $T_c$ , зафиксированные для 122-СП на основе  $AFe_2As_2$ -фаз, составляют на сегодня около 37–38 К — для систем  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  [38] и  $Sr_{1-x}Cs_xFe_2As_2$  [41] (табл. 2).

Следует упомянуть также недавно синтезированный [46] сверхпроводник  $LiFeAs$  (с максимальной  $T_c \sim 18$  К для состава  $Li_{0,6}FeAs$ ), который, возможно, откроет третью группу — так называемые 111-СП. Структура  $LiFeAs$  подобна 122- $AFe_2As_2$ , но число атомов щелочного металла Li в плоских сетках, разделяющих  $FeAs$ -слои, вдвое больше, чем число атомов щелочноземельных металлов в сетках 122-фаз.

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщения текущего состояния экспериментальных и теоретических исследований в области синтеза, изучения свойств и моделирования новых ВТСП на основе слоистых оксиниктидов переходных и редкоземельных металлов, а также упомянутых выше родственных им систем.

Перед тем, как перейти к изложению основного материала, сделаем краткое замечание о химических формулах новых 1111-СП. В литературе можно встретить два способа их написания. Например, "чистый" оксиарсенид железа – лантана обозначают как  $LaOFeAs$  или  $LaFeAsO$ , а допированный фтором — как  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  или  $LaFeAsO_{1-x}F_x$ . Строго говоря [47], согласно принятой номенклатуре IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [48] элементы в формулах неорганичес-

**Таблица 2.** Синтез тройных арсенидов щелочноземельных и переходных металлов (122-фазы) и сверхпроводящих материалов на их основе

| Фаза                                                                     | $T_c^{\max}$ , К * | Метод (условия) синтеза **, образец ***                                                                             | Литература |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| $\text{SrFe}_2\text{As}_2$                                               | —                  | ТС: $\text{Sr} + \text{Fe} + \text{As}$ ( $T = 1100^\circ\text{C}$ , $t = 10$ ч), ПК                                | [37]       |
| $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$                    | 38                 | ТС: $\text{Ba} + \text{K} + \text{Fe} + \text{As}$ , ПК                                                             | [38]       |
| $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$                    | 38                 | ТС: $\text{SrAs} + \text{KAs} + \text{Fe}_2\text{As}$ ( $T = 750\text{--}900^\circ\text{C}$ , $t = 24$ ч), ПК       | [40]       |
| $\text{KFe}_2\text{As}_2$                                                | 3,8                | ТС: $\text{K/Sr/Cs} + \text{FeAs}$ ( $T = 700\text{--}1000^\circ\text{C}$ , $t = 20\text{--}24$ ч), ПК              | [41]       |
| $\text{CsFe}_2\text{As}_2$                                               | 2,7                |                                                                                                                     |            |
| $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ , $0 \leq x \leq 0,9$  | 37                 |                                                                                                                     |            |
| $\text{Sr}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ , $0 \leq x \leq 0,6$ | 37                 |                                                                                                                     |            |
| $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ , $x = 0,4, 0,5$       | 38                 | ТС: $\text{BaAs} + \text{FeAs} + \text{Fe} + (\text{LaAs} + \text{K})$ ( $T = 1273^\circ\text{C}$ , $t = 12$ ч), ПК | [42]       |
| $\text{Ba}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{Fe}_2\text{As}_2$                 | —                  |                                                                                                                     |            |
| $\text{EuFe}_2\text{As}_2$                                               | —                  | ТС: $\text{Eu} + \text{Fe} + \text{As}$ ( $T = 1073^\circ\text{C}$ , $t = 12$ ч), ПК                                | [78]       |
| $\text{Ca}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$                   | $\sim 20$          | ТС: $\text{CaAs} + \text{NaAs} + \text{Fe}_2\text{As}$ ( $T = 930^\circ\text{C}$ , $t = 15$ ч), ПК                  | [81]       |
| $\text{EuFe}_2\text{As}_2$                                               | —                  | Метод Бриджмена (из чистых веществ: $\text{Eu} + \text{Fe} + \text{As}$ ), МК                                       | [78]       |
| $\text{BaFe}_2\text{As}_2$                                               | —                  | Спонтанная кристаллизация в расплаве $\text{FeAs}$ , МК                                                             | [44]       |
| $\text{SrFe}_2\text{As}_2$                                               | —                  | Кристаллизация в расплаве $\text{Sn}$ , МК                                                                          | [45]       |
| $\text{Sr}$ , $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$      | $> 30$             | Кристаллизация в расплаве $\text{Sn}$ , МК                                                                          | [79]       |
| $\text{BaFe}_2\text{As}_2$                                               | —                  |                                                                                                                     |            |
| $\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{Fe}_2\text{As}_2$                  | $\sim 30$          | Кристаллизация в расплаве $\text{Sn}$ , МК                                                                          | [80, 82]   |
| $\text{CaFe}_2\text{As}_2$                                               | —                  |                                                                                                                     |            |
| $\text{CaFe}_2\text{As}_2$                                               | —                  | Спонтанная кристаллизация в расплаве $\text{FeAs}$ , МК                                                             | [81]       |

\* Максимальная температура перехода в СП-состояние (для серий образцов переменного состава).

\*\* ТС — твердофазный синтез, указаны реагенты, температура  $T$  и время  $t$  термообработки.

\*\*\* ПК, МК — поли- и монокристаллические образцы соответственно.

ких веществ должны располагаться в порядке возрастания их электроотрицательности. В соответствии с этим принципом и учетом значений электроотрицательности,  $\text{La}(1,1) < \text{Fe}(1,83) < \text{As}(2,18) < \text{O}(3,44)$ , химические формулы указанных фаз должны быть представлены как  $\text{LaFeAsO}$  и  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ .

Тем не менее, принимая во внимание резко анизотропную слоистую структуру оксипниктидов, образуемую молекулярными слоями (редкоземельный элемент — кислород)/(переходный металл — пниктоген), очень часто используют альтернативное обозначение этих фаз, в котором химическая формула непосредственно учитывает состав и чередование выделенных структурных блоков (слоев): например,  $\text{LaOFeAs}$  или  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . Последний способ записи как наиболее распространенный в оригинальных работах мы и будем использовать в обзоре.

В первой части обзора (разделы 2–4) изложены сведения по синтезу, изучению свойств и моделированию новых оксипниктидных сверхпроводников (1111-фазы), во второй части (раздел 5) представлены данные по родственным 122-фазам, систематические исследования которых только начинаются.

## 2. Синтез и кристаллическая структура оксипниктидов переходных и редкоземельных металлов (1111-фазы) и сверхпроводников на их основе

### 2.1. Методы синтеза

Предложено достаточно много способов получения 1111-оксипниктидов  $\text{LnOMPr}$  и сверхпроводящих мате-

риалов на их основе. Эти методы заметно различаются набором исходных реагентов и условиями синтеза. Поскольку перехода в СП-состояние пока удалось достичь только для материалов на основе железосодержащих оксиарсенидов  $\text{LnOFeAs}$ , мы в основном укажем методы получения, которые можно условно разделить на несколько основных групп, этих систем (см. табл. 1).

Все поликристаллические (ПК) оксиарсениды получают с помощью твердофазного синтеза (ТС). В качестве реагентов используют либо простые вещества, либо первоначально проводят синтез прекурсоров, которыми являются бинарные (реже тройные) фазы. В качестве таких прекурсоров чаще всего выступают бинарные арсениды и (или) оксиды металлов. Предложенные методы различаются числом стадий, температурой  $T$  и временем  $t$  отжига, составом атмосферы, в которой они проводятся, иногда при синтезе используется обработка давлением промежуточных или конечных продуктов. В качестве иллюстрации кратко изложим возможные способы получения неодим-содержащего оксиарсенида  $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ , образцы которого обнаруживают близкую к рекордно высокой для данного класса материалов критическую температуру —  $T_c \sim 50\text{--}51$  К [19, 54].

Так, для получения ПК-образца  $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  использовали [19] реагенты  $\text{Nd} + \text{As} + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeF}_3$ , из смеси порошков которых готовили шихту номинальной стехиометрии  $\text{NdO}_{0,89}\text{F}_{0,11}\text{FeAs}$ , прессовали эту шихту в таблетки и затем отжигали ( $T = 1300^\circ\text{C}$ ) в контейнере из нитрида бора при давлении  $P = 6$  ГПа в течение двух часов. Полученные продукты, наряду с основной СП-фазой —  $\text{Nd}\text{--}\text{Fe}$ -оксиарсенидом, содержали несколько несверхпроводящих примесных оксидных, фторидных и арсенидных фаз. Для получения образцов

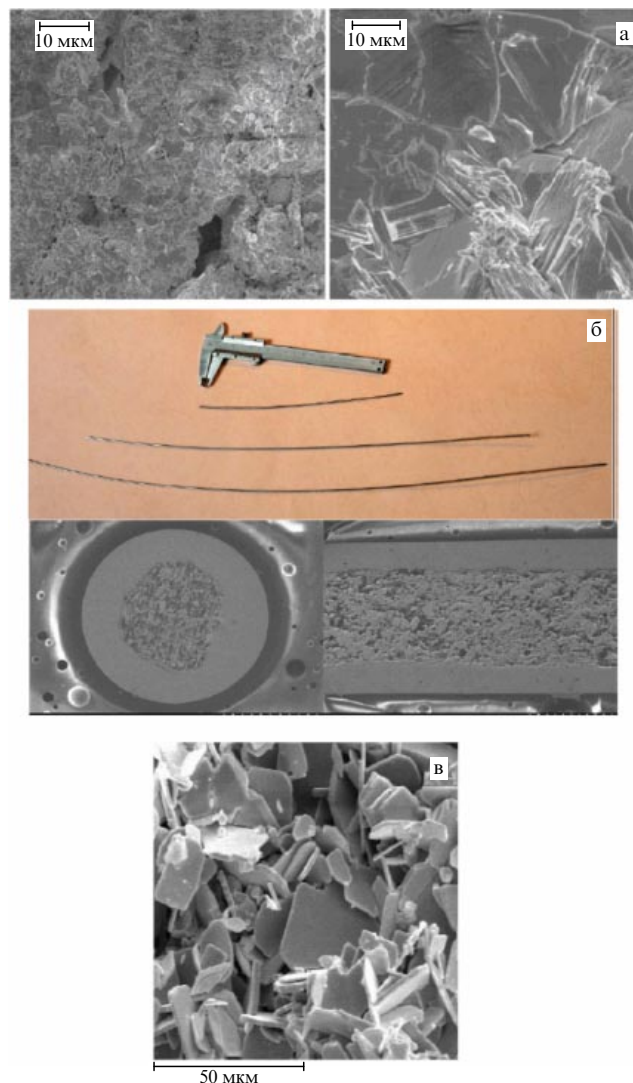
$\text{NdO}_{0,9}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  авторы работы [54] использовали иной набор реагентов:  $\text{NdFe}_3\text{As}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NdF}_3 + \text{Nd}$ . Изготовленные из шихты этих реагентов таблетки нагревали в течение одного часа до  $1350 - 1400^\circ\text{C}$ , выдерживали при этой температуре 4–8 ч и затем охлаждали на воздухе. Синтез проводили при давлении 3,3 ГПа. Полученные поликристаллические образцы включали в себя малые монокристаллические пластины размером около 300 мкм.

По сходной методике получены [70] образцы более сложного химического состава: допированные по подрешетке лантана калием и по подрешетке кислорода фтором оксиарсениды  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$  ( $x = 0,15, 0,20$ ). Использовали смесь порошков  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{FeAs} + \text{La} + \text{KF}$ , которую первоначально отжигали при  $T = 1000^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. Затем из смеси формировали (под давлением) таблетки, которые заворачивали в фольгу Ta, помещали в вакуумированную ячейку из  $\text{SiO}_2$  и вновь отжигали в течение 48 ч при  $T = 1180^\circ\text{C}$ . Аналогичная процедура позволяет [70] получить из набора реагентов  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{FeAs} + \text{La} + \text{LaF}_3$  сверхпроводящие образцы "обычного" (допированного фтором) оксиарсенида  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ , в которых в качестве примесных фаз идентифицированы  $\text{LaOF}$  ( $\sim 10\%$ ) и  $\text{Fe}_2\text{As}$  ( $\sim 5\%$ ). Отмечается [70], что при использовании других методов получения  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  (см. табл. 1) набор вторичных фаз оказывается гораздо более богатым и может включать в себя  $\text{LaOF}$ ,  $\text{FeAs}$ ,  $\text{Fe}_2\text{As}$ ,  $\text{La}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Предложен [49] так называемый низкотемпературный метод получения нестехиометрического по кислороду оксиарсенида  $\text{NdO}_{0,85}\text{FeAs}$ , в котором синтез проводится при  $T \sim 900^\circ\text{C}$ , в отличие от других методов, в которых используются режимы термообработки при  $T > 1150^\circ\text{C}$  (см. табл. 1). Применялась стандартная схема твердофазного синтеза из таблетированной смеси  $\text{NdAs} + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , которую отжигали в кварцевой трубке при  $T \sim 900^\circ\text{C}$  в течение 36 часов. На втором этапе полученные поликристаллические образцы дополнительно отжигали при  $T = 1300^\circ\text{C}$  в течение двух часов при давлении 6 ГПа. Анализ показал, что достаточно качественные образцы  $\text{NdO}_{0,85}\text{FeAs}$  могут быть получены без вторичной термо- и барической обработки. Методы [19, 49, 54] в качестве предварительного этапа включали в себя получение бинарных (тройных) фаз-реагентов:  $\text{NdAs}$ ,  $\text{NdFe}_3\text{As}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdF}_3$  и т.д.

Авторами работы [66] разработан и успешно применен для получения СП-образцов  $\text{SmO}_{0,7}\text{F}_{0,3}\text{FeAs}$  ( $T_c = 54,6\text{ K}$ ) так называемый одностадийный метод, позволяющий исключить ряд промежуточных операций (размол, повторное таблетирование, отжиг и т.д.), что является весьма важным при работе с таким токсичным веществом, как мышьяк. Использовали смесь  $\text{Sm} + \text{As} + \text{SmF}_3 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , которую помещали в запаиваемую с одного конца танталовую трубку. После заполнения Ta-трубки другой ее конец закрывали сдавливанием и помещали ее в железную трубку. Эти процедуры проводили в инертной атмосфере. Затем проводился отжиг в печи (в токе Ar, для того чтобы минимизировать вероятность окисления продукта) при  $T = 1160^\circ\text{C}$  в течение 40 ч. Образцы (представляющие собой конгломерат пластинок размерами около 10 мкм) (рис. 2а) извлекали, взламывая танталовую трубку.

Упомянутый выше прием (известный в технологии получения ВТСП-материалов как "порошок в трубке")



**Рис. 2.** (а) Микрофотографии сверхпроводящего ( $T_c = 54,6\text{ K}$ ) образца  $\text{SmO}_{0,7}\text{F}_{0,3}\text{FeAs}$ , синтезированного по одностадийному методу [66]. (б) Общий вид проводов: сверхпроводящий  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  в железной трубке (в верхней части рисунка) и микрофотографии поперечного и продольного сечений провода [68]. (в) Микрофотография, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии, пластинок монокристаллического  $\text{NdO}_{0,82}\text{F}_{0,18}\text{FeAs}$  [55].

используется не только для синтеза образцов сверхпроводящих материалов, но и рассматривается как метод, позволяющий изготовить из СП-материалов протяженные провода — для дальнейших возможных применений. Предприняты первые попытки получения этим методом проводов из сверхпроводящих оксипниктидов  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  [67] и  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  [68]. Например, использовали [68] трубку из железа (диаметром 8 мм с толщиной стенок 1,5 мм), покрытую изнутри очень тонким буферным слоем титана. Трубку заполняли порошком  $\text{La} + \text{As} + \text{LaF}_3 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , затем волочением превращали в провод диаметром 2 мм, после чего отжигали при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в течение 40 ч. Эти провода показаны на рис. 2б. Измерение электросопротивления синтезированного таким образом материала показывает, что температура его критического перехода составляет около 24 К.

Предложен ряд способов (см. табл. 1) получения монокристаллических образцов СП-оксисарсенидов, что чрезвычайно важно для детальных исследований анизотропии физических свойств этих слоистых систем.

Чаще всего используют метод кристаллизации в расплаве. Так, авторы работы [55] получили монокристаллические образцы  $\text{NdO}_{0,82}\text{F}_{0,18}\text{FeAs}$  в расплаве  $\text{NaCl}$ . Синтез проводили в два этапа. На первой стадии готовили арсенид неодима из таблетированной смеси  $\text{Nd} + \text{As}$  (1:1), которая помещалась в вакуумированную кварцевую ампулу и отжигалась при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Затем таблетки размалывали и смешивали с порошками  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}$  в соотношении, соответствующем стехиометрии  $\text{NdO}_{0,82}\text{F}_{0,18}\text{FeAs}$ . Полученную шихту прессовали в таблетки, смешивали с  $\text{NaCl}$  (в соотношении 1:10) и вновь помещали в вакуумированную кварцевую ампулу. Термообработка проходила при  $T = 1050^\circ\text{C}$  в течение 10 дней. Охлаждение проводили с шагом  $3^\circ\text{C}$  в час до  $T = 850^\circ\text{C}$ , а затем быстро охлаждали до комнатной температуры. Результирующий продукт (с примесной фазой  $\text{NdClO}$ ) содержал кристаллиты пластинчатой морфологии с продольными размерами около  $5 - 30$  мкм и толщиной  $1 - 5$  мкм (рис. 2в).

Другой подход предполагает получение монокристаллов под давлением. Например, образцы нестехиометрического по кислороду  $\text{PrO}_{1-x}\text{FeAs}$  получали [69] из смеси порошков  $\text{PrAs} + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , которую помещали в ячейку из нитрида бора при  $T = 1300^\circ\text{C}$  на два часа. В результате были получены пластинчатые кристаллиты с характеристическими размерами  $150 \times 150$  мкм.

Кроме упомянутых оксисарсенидов, получен достаточно представительный набор родственных фаз — оксифосфидов, а также первые оксивисмутиды переходных и редкоземельных металлов (см. табл. 1), которые могут рассматриваться как исходные фазы при поиске новых СП-материалов.

В целом, можно отметить, что к настоящему времени разработан ряд эффективных методов получения достаточно качественных моно- и поликристаллических образцов сверхпроводящих 1111-материалов на основе оксисарсенидов переходных и редкоземельных металлов. Эти методы позволяют получать образцы для многочисленных физических экспериментов по изучению их физических свойств, а также составляют основу для дальнейшего развития материаловедения новых сверхпроводников.

## 2.2. Кристаллическая структура оксипниктидов и сверхпроводящих материалов на их основе

Как отмечалось, обсуждаемые сверхпроводящие оксисарсенидные материалы относятся к большому семейству оксипниктидов редкоземельных и переходных металлов  $\text{LnOMPn}$ , для которого известно более сотни его представителей [71, 83–86].

При обычных условиях бездефектные, стехиометрические фазы  $\text{LnOMPn}$  имеют слоистую тетрагональную структуру (тип  $\text{ZrCuSiAs}$ , пространственная группа  $P4/nmm$ ,  $Z = 2$ ) [71], которая образована упаковкой противоположно заряженных молекулярных слоев  $(\text{LnO})^{\delta+}/(\text{MPn})^{\delta-}$  вдоль оси  $c$  (рис. 1, 3а). Сразу отметим, что для сверхпроводящих (с  $T_c > 26$  К) материалов, полученных на основе матричных 1111-фаз  $\text{LnOFeAs}$ , электронная концентрация в  $\text{FeAs}$ -слоях заметно изменяется в результате так называемого модуляционного

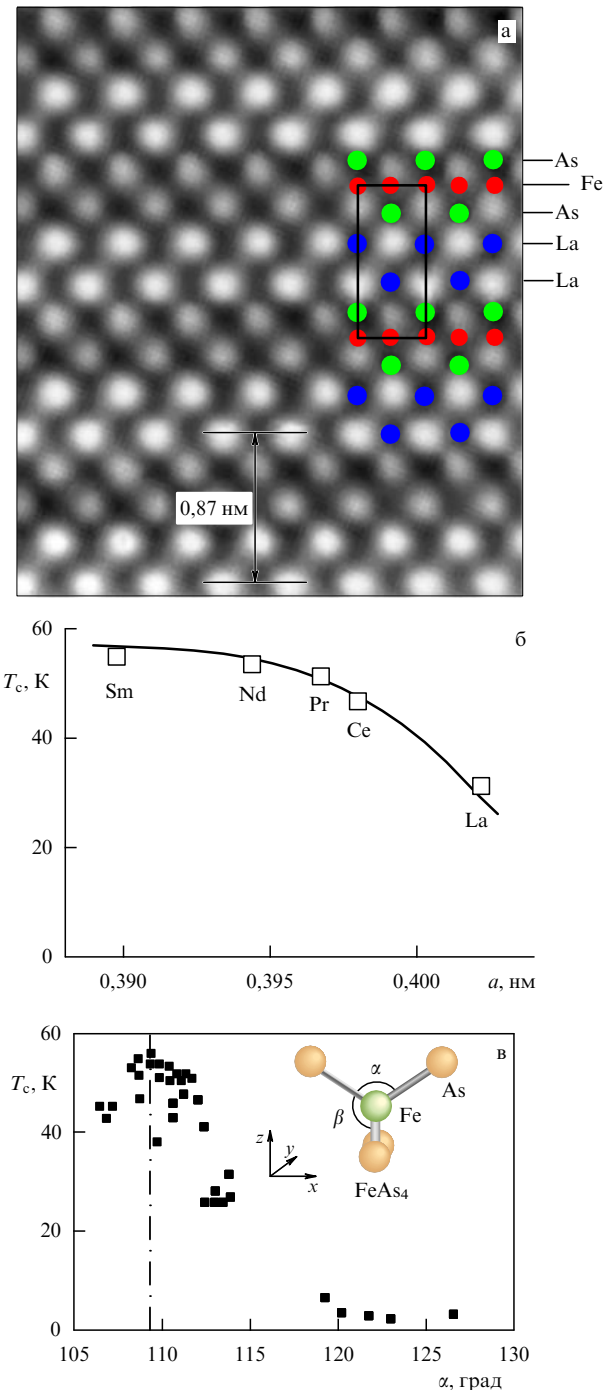


Рис. 3. (а) Атомная структура  $\text{LaOFeAs}$  (в направлении  $[100]$ ) (по данным высокоразрешающей просвечивающей микроскопии [87]). (б) Корреляции температуры критического перехода и параметра решетки  $a$  для СП-оксисарсенидов  $\text{LnO}_{1-x}\text{FeAs}$ ,  $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$  [36]. (в) Корреляции температуры критического перехода  $T_c$  и угла  $\alpha$  связи  $\text{As-Fe-As}$  в тетраэдрах  $\text{FeAs}_4$ , составляющих молекулярные слои  $\text{FeAs}$  для ряда сверхпроводящих оксисарсенидов [88].

допирования. Например, донорные электроны в  $\text{FeAs}$ -слоях могут быть созданы при частичном замещении в соседних  $\text{LnO}$ -слоях двухвалентных анионов  $\text{O}^{2-}$  одновалентными  $\text{F}^{1-}$ , в результате чего различие между зарядовыми состояниями слоев  $\text{LnO}$  и  $\text{FeAs}$  возрастает.

Каждый  $\text{MPn}$ -слой состоит из квадратной сетки атомов  $M$ , выше и ниже которых расположены атомы пниктогена  $Pn$ . Атомы переходных металлов имеют

координационные числа (КЧ) равные четырем, их координационными полиэдрами (КП) являются сжатые по оси  $c$  тетраэдры  $MPn_4$ . Иными словами, молекулярный  $MPn$ -слой можно представить как состоящий из сопряженных тетраэдров  $MPn_4$ . В свою очередь, для атомов редкоземельных элементов  $Ln$ , имеющих КЧ=8, координационными полиэдрами являются искаженные квадратные антипризмы  $LnO_4Pn_4$ ; для атомов кислорода КЧ=4, КП — тетраэдры  $OLn_4$ .

Кристаллическая структура тетрагональных  $LnOMPn$  характеризуется решеточными параметрами  $a$  ( $b = a$ ) и

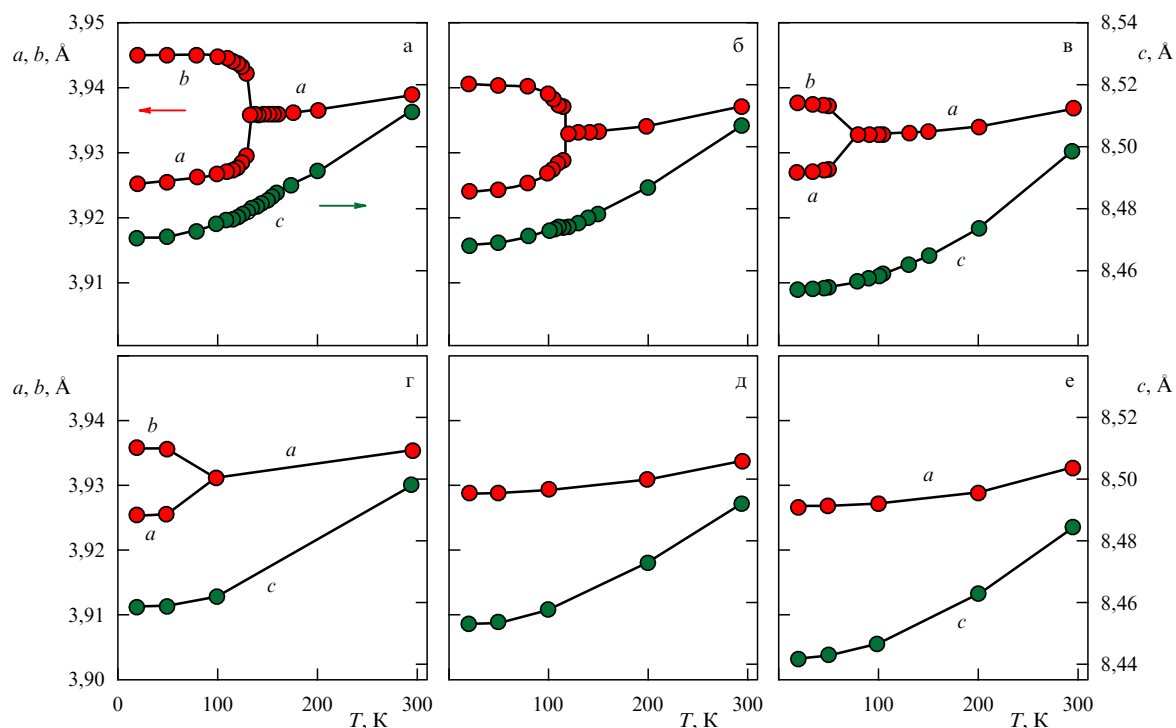
$c$ , а также двумя так называемыми внутренними параметрами  $z_{Ln}$  и  $z_{Pn}$ , определяющими межслоевые расстояния  $Ln-O$  и  $M-Pn$  соответственно (см. [71]). В ячейке атомы занимают позиции:  $Ln — 2c(0,25, 0,25, z_{Ln})$ ,  $O — 2a(0,75, 0,25, 0)$ ,  $M — 2b(0,75, 0,25, 0,5)$ ,  $Pn — 2c(0,25, 0,25, z_{Pn})$ .

Параметры решеток для ряда четырехкомпонентных оксиарсенидов  $LnOFeAs$ , а также новых сверхпроводящих материалов на их основе представлены в табл. 3.

Отмечена [36] корреляция между критической температурой и параметрами решетки  $LnOFeAs$ : величина  $T_c$

**Таблица 3.** Параметры решетки тетрагональных (структурный тип  $ZrCuSiAs$ , пространственная группа  $P4/nmm$ ) оксиарсенидов редкоземельных и переходных металлов и сверхпроводящих фаз на их основе

| Фаза                                                                              | $T_c^{\max}$ | Параметры решетки |          |         | Литература |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------|----------|---------|------------|
|                                                                                   |              | $a(=b)$ , нм      | $c$ , нм | $c/a$   |            |
| LaOFeAs                                                                           | —            | 0,403552          | 0,87393  | 2,16559 | [1]        |
| LaO <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> FeAs, $x = 0,05-0,12$                           | 26           | 0,40320           | 0,87263  | 2,16426 | [1]        |
| LaO <sub>0,9</sub> F <sub>0,1</sub> FeAs <sub>1-x</sub> , $x = 0,05-0,1$          | 26–28        | 0,402819          | 0,872397 | 2,16573 | [57]       |
| La <sub>0,87</sub> Sr <sub>0,13</sub> OFeAs                                       | 25           | 0,40350           | 0,87710  | 2,17373 | [17]       |
| LaO <sub>0,9</sub> FeAs                                                           | —            | 0,403421          | 0,873545 | 2,16534 | [58]       |
| LaO <sub>0,85</sub> FeAs                                                          | 28,3         | 0,4022            | 0,8707   | 2,16484 | [36]       |
| La <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> O <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> FeAs, $x = 0,15$ | 26,2         | 0,40293           | 0,8718   | 2,16365 | [70]       |
| LaONiAs                                                                           | 2,75         | 0,4119            | 0,8180   | 1,98591 | [60]       |
| LaO <sub>0,9</sub> F <sub>0,1</sub> NiAs                                          | 3,8          | 0,4115            | 0,8169   | 1,98518 | [60]       |
| LaOCOAs                                                                           | —            | 0,40526           | 0,84620  | 2,0880  | [61]       |
| CeOFeAs                                                                           | —            | 0,3996            | 0,8648   | 2,16416 | [51]       |
| CeO <sub>0,84</sub> F <sub>0,16</sub> FeAs                                        | 41           | 0,3989            | 0,8631   | 2,16370 | [51]       |
| CeO <sub>0,85</sub> FeAs                                                          | 42,6         | 0,3979            | 0,8605   | 2,16260 | [36]       |
| PrOFeAs                                                                           | —            | 0,39853           | 0,8595   | 2,15668 | [56]       |
| PrO <sub>0,89</sub> F <sub>0,11</sub> FeAs                                        | 52           | 0,3967            | 0,8561   | 2,15805 | [56]       |
| PrO <sub>0,85</sub> FeAs                                                          | 48,2         | 0,3968            | 0,8566   | 2,15877 | [36]       |
| NdO <sub>0,85</sub> FeAs                                                          | 51           | 0,3943            | 0,8521   | 2,16104 | [36]       |
| SmOFeAs                                                                           | —            | 0,3933            | 0,8495   | 2,15993 | [26]       |
| SmOFeAs                                                                           | —            | 0,39391           | 0,84970  | 2,15709 | [64]       |
| SmO <sub>0,93</sub> F <sub>0,07</sub> FeAs                                        | —            | 0,39344           | 0,84817  | 2,15578 | [64]       |
| SmO <sub>0,90</sub> F <sub>0,10</sub> FeAs                                        | 55           | 0,3915            | 0,8428   | 2,15275 | [26]       |
| SmO <sub>0,90</sub> F <sub>0,10</sub> FeAs                                        | 43           | 0,3940            | 0,8496   | 2,15634 | [9]        |
| SmO <sub>0,85</sub> FeAs                                                          | 55           | 0,3897            | 0,8407   | 2,15730 | [36]       |
| GdO <sub>0,83</sub> F <sub>0,17</sub> FeAs                                        | 36,6         | 0,4001            | 0,8650   | 2,16196 | [22]       |
| Gd <sub>0,8</sub> Th <sub>0,2</sub> OFeAs                                         | 55           | 0,3917            | 0,8440   | 2,15471 | [53]       |
| GdO <sub>0,85</sub> FeAs                                                          | 53,5         | 0,3890            | 0,8383   | 2,15501 | [27]       |
| TbOFeAs                                                                           | —            | 0,38632           | 0,8322   | 2,15596 | [59]       |
| TbO <sub>0,8</sub> F <sub>0,2</sub> FeAs                                          | 45,9         | 0,3860            | 0,8332   | 2,15855 | [59]       |
| Tb <sub>0,8</sub> Th <sub>0,2</sub> OFeAs                                         | 52           | 0,3902            | 0,84115  | 2,15569 | [62]       |
| DyO <sub>0,9</sub> F <sub>0,1</sub> FeAs                                          | 45,4         | 0,3843            | 0,82837  | 2,15552 | [59]       |



**Рис. 4.** Температурные зависимости решеточных постоянных  $a$ ,  $b$  и  $c$  для  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  при  $x = 0$  (а),  $x = 0,05$  (б),  $x = 0,10$  (в),  $x = 0,12$  (г),  $x = 0,15$  (д) и  $x = 0,20$  (е) [90]. Видно, что искажение тетраэдрической структуры ( $a \neq b$ ) уменьшается с возрастанием содержания фтора и исчезает при  $x \sim 0,15$ .

заметно уменьшается с возрастанием параметра  $a$  (рис. 3б). Иногда эту зависимость трактуют в терминах внутреннего или "химического" давления, создаваемого атомами редкоземельных металлов (РЗМ) в решетке, тем не менее вопрос о природе такой корреляции остается открытым. Другая интересная корреляция отмечается [88] между  $T_c$  и углами  $\alpha$  связей As–Fe–As в тетраэдрах  $\text{FeAs}_4$ , формирующих слои  $\text{FeAs}$  в структуре оксиарсенидов. Как видно из рис. 3в, критическая температура значительно увеличивается при приближении  $\alpha$  к значению  $109,47^\circ$ , т.е. когда группировки  $\text{FeAs}_4$  принимают форму, близкую к правильным тетраэдрам. Отмечено, что такой структурной трансформации группировок  $\text{FeAs}_4$  в структуре, например,  $\text{NdOFeAs}$  способствует наличие кислородных вакансий в составе  $\text{NdO}$ -слоев [88].

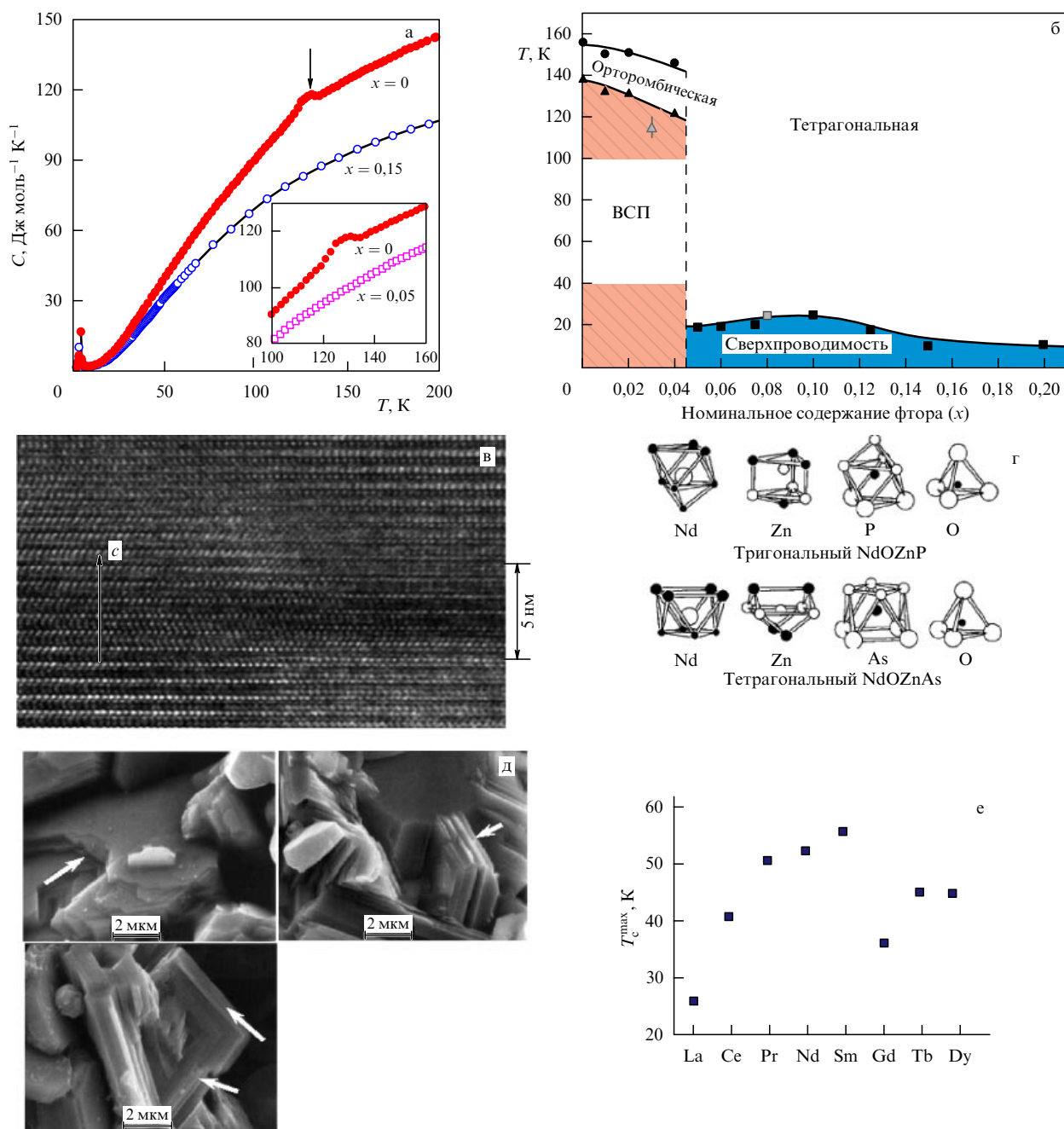
В области низких температур, согласно результатам экспериментов по дифракции нейтронов [20] и рентгеновской дифракции на порошках  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  [89], в несверхпроводящих составах 1111-оксиарсенидов искажается их тетрагональная (пространственная группа  $P4/nmm$ ) структура и происходит фазовый переход в орторомбическую (или моноклинную) структуру (пространственная группа  $Cmma$ ). К аналогичным выводам пришли авторы работы [29], обнаружившие искажения тетрагональной ячейки  $\text{NdOFeAs}$  при  $T = 145$  К, что на 20 К ниже, чем для  $\text{LaOFeAs}$ , причем фазовый переход в моноклинную структуру может быть стимулирован приложением внешнего давления.

Наглядную картину фазовых переходов для несверхпроводящих ( $x \leq 0,07$ ) и сверхпроводящих ( $x > 0,07$ )  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAsO}$  получили авторы работы [90] с помощью синхротронной рентгеновской дифракции высокого разрешения (рис. 4). Из рисунка видно, что фазовый

переход при допировании постепенно подавляется и полностью исчезает при содержании фтора  $x \sim 0,15$ . Об этом свидетельствуют и данные других физических экспериментов, например результаты [35] по измерению теплоемкости  $C(T)$  соединения  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  (рис. 5а). Важно подчеркнуть [90], что для ряда сверхпроводящих составов, степень допирования которых ниже "оптимальной" ( $x = 0,20$ ), низкотемпературный переход в моноклинную структуру сохраняется, однако степень искажения тетрагональной структуры при этом заметно уменьшается (см. рис. 4).

С другой стороны, в работе [91] показано, что примитивные ячейки этих структур становятся идентичными, если принять значения  $z$ -координат атомов О и Fe равными 0 и 0,5 соответственно. В экспериментах [20] соответствующие значения  $z$  составили  $-0,0057$  и  $0,5006$ .

Более сложную картину взаимосвязи структурного и фазового переходов наблюдали авторы работы [92] на основе комплексного исследования недопированного  $\text{LaOFeAs}$  с применением ряда взаимодополняющих методов. Согласно данным [92] при  $T < 200$  К происходит фазовый переход из тетрагональной структуры (пространственная группа  $P4/nmm$ ) с параметрами  $a = b = 0,403463(5)$  нм и  $c = 0,874382(15)$  нм в орторомбическую структуру (пространственная группа  $Cmma$ ) с параметрами  $a = 0,568100(14)$  нм,  $b = 0,571000(14)$  нм и  $c = 0,87144(2)$  нм ( $T = 85$  К). Причиной перехода может быть [92] эффект Яна–Теллера, сопровождающийся существенным понижением плотности состояний  $N(E_F)$  на уровне Ферми при искажении решетки. После завершения структурного перехода при  $T = 145$  К происходит магнитный фазовый переход, обусловленный образованием дальнего порядка для магнитных моментов Fe. Важно отметить, что электронное или дырочное допиро-



**Рис. 5.** (а) Температурная зависимость теплоемкости для  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  переменного состава ( $x$ ) [35]. Стрелкой обозначен скачок  $C$  при  $T = 130 \text{ К}$ , соответствующий фазовому (магнитному) переходу. (б) Обобщенная фазовая диаграмма допированного фтором  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  [93]. (в) Область искажения атомной структуры  $\text{LaOFeP}$  (в направлении  $[100]$ ) в присутствии дефектов слоевой упаковки по данным высокоразрешающей просвечивающей микроскопии [87]. (г) Координационные полиэдры атомов-компонентов для тетрагональной и тригональной структур семейства оксиниктидов  $\text{LnOZn(P,As)}$  [72]. (д) Микрофотографии структуры образцов  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  [95]. Стрелками указаны пластинчатые микрокристаллиты. (е) Максимальные температуры критического перехода для допированных фтором оксиарсенидов  $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ .

вание оксиарсенидов данные фазовые переходы подавляет.

Описанная ситуация наглядно иллюстрируется диаграммой (рис. 5б), построенной [93] по результатам экспериментов на допированном фтором оксиарсениде  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  с использованием мюонной ( $\mu\text{on spin rotation}$ ,  $\mu\text{SR}$ ) ядерной гамма-резонансной (ЯГР) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  спектроскопии. Видно, что в области малых концентраций фтора ( $x < 0,043$ ) с понижением температуры на первом этапе (при  $T \sim 155 \text{ К}$ ) происходит

фазовый переход из тетрагональной структуры в орторомбическую, а затем (при  $T \sim 140 \text{ К}$ ) — образование дальнего магнитного порядка — области волн спиновой плотности (ВСП). Напротив, при  $x > 0,045$  оксиарсениды  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  сохраняют тетрагональную структуру и при низких температурах переходят в сверхпроводящее состояние. Более детально особенности строения "переходной" области — между магнитным и сверхпроводящим состояниями  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x \sim 0,04-0,06$ ) — по данным  $\mu\text{SR}$ -спектроскопии обсуждается в [94].

Поскольку все сверхпроводящие 1111-материалы представляют собой неидеальные (допированные или нестехиометрические) составы  $LnOFeAs$ , то определенное внимание уделяется изучению влияния допирования подрешеток (или присутствия атомных вакансий) на их кристаллографические параметры. Обобщая результаты (см. табл. 3), можно утверждать, что изменение параметров решеток допированных фаз, как правило, подчиняется правилу Вегарда, т.е. параметры монотонно возрастают (уменьшаются) при увеличении концентрации допантов с большим (меньшим) ионным радиусом, чем у замещаемого элемента.

Для нестехиометрических оксиарсенидов систематические данные о взаимосвязи типа и концентрации вакансий (по подрешеткам кислорода [27, 36, 49, 58] или мышьяка [57]) пока отсутствуют. Отмечается [36], что при введении 15 % кислородных вакансий в фазах  $LnO_{0,85}FeAs$  ( $Ln = La-Sm$ ) происходит сжатие (на  $\sim 3,1\%$ ) слоев  $FeAs$  вдоль оси  $a$ . Для всех СП-фаз на основе  $LnOFeAs$  базисная тетрагональная структура сохраняется. Детальные сведения о локальных структурных деформациях (атомных релаксационных эффектах) вблизи примесей и (или) вакансий в оксиарсенидах отсутствуют. Нет также систематических данных и о концентрационных изменениях структурных параметров  $LnOFeAs$  при одновременном введении в кристалл разнотипных дефектов, например примесей замещения ( $Sr \rightarrow La$ ) и вакансий по подрешетке кислорода ( $La_{0,85}Sr_{0,15}O_{1-x}FeAs$  [63]) или As-вакансий и примесей фтора в подрешетке кислорода ( $La(O_{0,9}F_{0,1})FeAs_{1-x}$  [57]).

Исследования [87] структурных особенностей фаз  $LnOFePn$  ( $Ln = La, Nd$ ,  $Pn = As, P$ ) методами электронной дифракции и просвечивающей микроскопии (ТЕМ) с высоким разрешением позволили, в частности, визуализировать их атомное строение (рис. 3а), а также обсудить ряд структурных дефектов этих кристаллов. Например, обращается внимание на присутствие дефектов слоевых упаковок (stacking faults) и протяженных планарных дефектов (вдоль плоскостей  $ab$ ), возникающих вблизи межзеренных границ поликристаллических образцов. Структурные напряжения и искажения вблизи подобных дефектов (в радиусе около 5 нм) можно видеть на рис. 5в. Происхождение таких дефектов связывают [87] с особенностями синтеза этих оксипниктидов.

Кристаллографические параметры 17 четырехкомпонентных оксифосфидных фаз:  $LnOFeP$  ( $Ln = La-Nd$ ),  $LnORuP$  ( $Ln = La-Nd, Sm, Gd$ ) и  $LnOCOP$  ( $Ln = La-Nd-Sm$ ), представлены в [71]. Авторы работы [72] приводят кристаллографические данные о структуре 12 цинксодежащих оксифосфидов  $LnOZnAs$  ( $Ln = Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm$ ) и девяти оксиарсенидов  $LnOZnAs$  ( $Ln = Y, La-Nd, Sm, Gd-Dy$ ), которые кристаллизуются в виде как тетрагональной структуры типа  $ZrCuSiAs$ , так и тригональной типа  $NdOZnP$  (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ). Обе структуры составлены слоями  $LnO$  и  $Zn(P, As)$ , но различаются типами координации атомов (рис. 5г).

В заключение укажем работы [95–97] по изучению микроструктуры образцов оксипниктидов. Как правило, обращают внимание на пластинчатую форму микрокристаллитов в составе получаемых продуктов, которые могут образовывать различные конгломераты (рис. 5д). Микроструктура образцов  $NdO_{1-x}F_xFeAs$  недавно исследована также с помощью сканирующей SQUID-

микроскопии (SQUID — Superconducting Quantum Interference Device) [96]. Зависимость намагниченности поликристаллического  $LaO_{0,89}F_{0,11}FeAs$  и возникновения перколяционных токов от величины зерен рассмотрены в [97].

### 3. Физические свойства сверхпроводящих оксиарсенидов

В данном разделе будут изложены результаты физических экспериментов по изучению свойств новых оксиарсенидных 1111-материалов, среди которых естественно, наибольшее внимание привлекли их сверхпроводящие и магнитные параметры.

#### 3.1. Сверхпроводимость оксиарсенидов

Как отмечалось, большинство известных "идеальных" недопированных тетрагональных оксипниктидов  $LnOMPn$  (типа  $ZrCuSiAs$ ) сверхпроводниками не являются, и лишь единичные фазы (например,  $LaOFeP$  или  $LaONiP$  (см. табл. 1)) обнаруживают [74–76] переход в СП-состояние при низких температурах,  $T_c < 6$  К. Этот эффект хорошо описывается [98–101] в рамках стандартных представлений электрон-фононного механизма в модели Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) и особого научного интереса не представляет.

Отметим, что авторы работы [102] на основании измерений температурных зависимостей теплоемкости образцов  $LaOFeP$  и  $LaO_{0,94}F_{0,06}FeP$  предполагают наличие в этих фазах сильных электронных корреляций и спиновых флуктуаций, что может указывать на нетрадиционный тип спаривания, обусловленный упомянутыми спиновыми флуктуациями. С другой стороны, детальные исследования [76] на хорошо аттестованных образцах  $LaOFeP$  сверхпроводящего перехода (при температурах вплоть до  $T \sim 0,35$  К) не выявили, а появившиеся сообщения о сверхпроводимости этого оксифторида в [76] связываются либо с нестехиометрией по кислороду исследованных образцов, либо с присутствием в них примесных фаз, таких как  $LaFe_4P_{12}$  ( $T_c = 4,1$  К [103]) или металлический лантан ( $T_c = 6,9$  К), тогда как стехиометрический  $LaOFeP$  является обычным парамагнитным металлом.

Согласно имеющимся данным (см. [1, 5–27]), высокотемпературная ( $T_c > 26$  К) сверхпроводимость возникает *исключительно* в оксиарсенидных фазах при *непрерывном условии* их допирования электронами или дырками (см. табл. 1).

Как показано в пионерской работе [1], достижение критической температуры  $T_c \sim 26$  К для  $LaOFeAs$  оказалось возможным при *допировании подрешетки кислорода фтором*,  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  ( $x = 0,12-0,15$ ),  $T_c \sim 26$  К. Этот прием сразу был использован для ряда родственных  $LnOFeAs$ -фаз ( $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$ ), в результате чего было обнаружено семейство новых ВТСП со следующими критическими температурами:  $T_c \sim 41$  К ( $CeO_{1-x}F_xFeAs$ ) [51],  $T_c \sim 52$  К ( $PrO_{1-x}F_xFeAs$ ) [56],  $T_c \sim 51$  К ( $NdO_{1-x}F_xFeAs$ ) [19],  $T_c \sim 56$  К ( $SmO_{1-x}F_xFeAs$ ) [26] и  $T_c \sim 37$  К ( $GdO_{1-x}F_xFeAs$ ) [53]. Более того, впервые удалось синтезировать [59] допированные фтором оксиарсениды тербия и диспрозия:  $TbO_{1-x}F_xFeAs$  ( $T_c \sim 46$  К) и  $DyO_{1-x}F_xFeAs$  ( $T_c \sim 45$  К), стехиометрические фазы ( $Tb, Dy$ ) $OFeAs$  которых являются нестабильными. Отметим, что достигнутая критическая тем-

пература  $T_c \sim 56$  К, зафиксированная для ряда образцов допированного фтором оксиарсенида самария [26], является на сегодня максимальной для данного класса материалов (рис. 5е).

Обнаружено, что реализации ВТСП-состояния 1111-оксипниктидов путем *электронного допирования* может быть достигнута также замещением в слое  $LnO$  трехвалентного иона  $Ln^{3+}$  четырехвалентным — торием. В результате были успешно синтезированы сверхпроводники  $Gd_{1-x}Th_xOFeAs$  ( $T_c \sim 55$  К) [22] и  $Tb_{1-x}Th_xOFeAs$  ( $T_c \sim 52$  К) [62]. Заметим, что  $T_c$  этих материалов оказалась на  $\sim 10-15$  К выше, чем для ВТСП-систем на основе тех же оксиарсенидов ( $GdOFeAs$  и  $TbOFeAs$ ), в которых близкий уровень допирования достигался введением в подрешетку кислорода фтора. Причины эффекта пока не ясны. Попытки достичь ВТСП-состояния допированием фтором оксиарсенидов, содержащих вместо атомов железа другие переходные металлы (Ni, Ru [60, 104]), оказались безуспешными — как и допирование оксифосфидов [76].

Наряду с электронным допированием, эффективным способом получения ВТСП-оксиарсенидов оказалось *дырочное допирование*, которое реализовано двумя способами (см. табл. 1). Первый предполагает создание определенной концентрации атомных вакансий в подрешетке кислорода, достигаемый эффект для серии нестехиометрических фаз  $LnO_{0,85}FeAs$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) [36] иллюстрирует рис. 6а, б. Интересно отметить, что введение кислородных вакансий в некоторые оксиарсениды  $LnOFeAs$  позволило получить ВТСП-материалы, максимальные  $T_c$  которых превышают значения  $T_c$  соответствующих систем, допированных фтором, тогда как для других  $LnOFeAs$  ситуация обратная (см. табл. 1).

Второй способ дырочного допирования заключается в замещении трехвалентного иона  $Ln^{3+}$  в слое  $LnO$  двухвалентным допантом, например  $Sr^{2+}$  [17]. В то же время попытка "двойного" дырочного допирования (т.е. одновременного создания в  $LaOFeAs$  кислородных вакансий и частичного замещения атомов лантана стронцием) привела к драматическому понижению  $T_c$ : для образца  $La_{0,85}Sr_{0,15}O_{0,87}FeAs$  получена  $T_c \sim 8$  К [63]. Наоборот, "двойное" допирование  $La \rightarrow K$  и  $O \rightarrow F$  (составы  $La_{1-x}K_x(O_{1-x}F_x)FeAs$ , где  $x = 0,15, 0,20$ ) практически не изменило величину  $T_c \sim 26$  К [70], достигнутую для образцов  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  с  $x = 0,05-0,12$  [1]. Наконец, третий способ дырочного допирования рассмотрен в работе [57]. Изученные образцы содержали вакансии по подрешетке мышьяка:  $LaO_{0,9}F_{0,1}FeAs_{1-x}$ ,  $x = 0,05-0,1$ . По сравнению с  $T_c \sim 26$  К оксиарсенида  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  [1] критическая температура  $LaO_{0,9}F_{0,1}FeAs_{1-x}$  изменяется незначительно ( $T_c \sim 26-28$  К) [57].

Накопленный экспериментальный материал позволяет указать на ряд факторов, которые влияют на критическую температуру перехода для сверхпроводящих 1111-материалов на основе оксиарсенидов.

Ряд из них мы уже отмечали. Это — структурные факторы: параметры решетки (рис. 3б) и углы связи As—Fe—As в тетраэдрах  $FeAs_4$  (рис. 3в), а также непосредственно связанные с ними химические факторы: состав (рис. 5е) и степень комплектности подрешеток кристаллов (отклонение от стехиометрии). Авторы работы [105], исследуя корреляционные соотношения между  $T_c$  и углами ( $\alpha_{1,2}$ ) Fe—As—Fe-связей и между  $T_c$  и длинами ( $d$ ) Fe—Fe и Fe—As-связей, обнаружили (рис. 6в) от-

сутствие каких-либо корреляций между  $T_c$  и  $d$  и, напротив, четкую зависимость  $T_c$  от углов  $\alpha_{1,2}$ . Последнюю объясняют наличием корреляционных соотношений между упомянутыми углами, параметрами обмена  $J_{1,2}$  и шириной валентной зоны  $W$  [106, 107]. Тогда величина  $T_c$  должна быть [105] непосредственно связана с параметром  $U/W$ , где  $U$  — кулоновский корреляционный параметр.

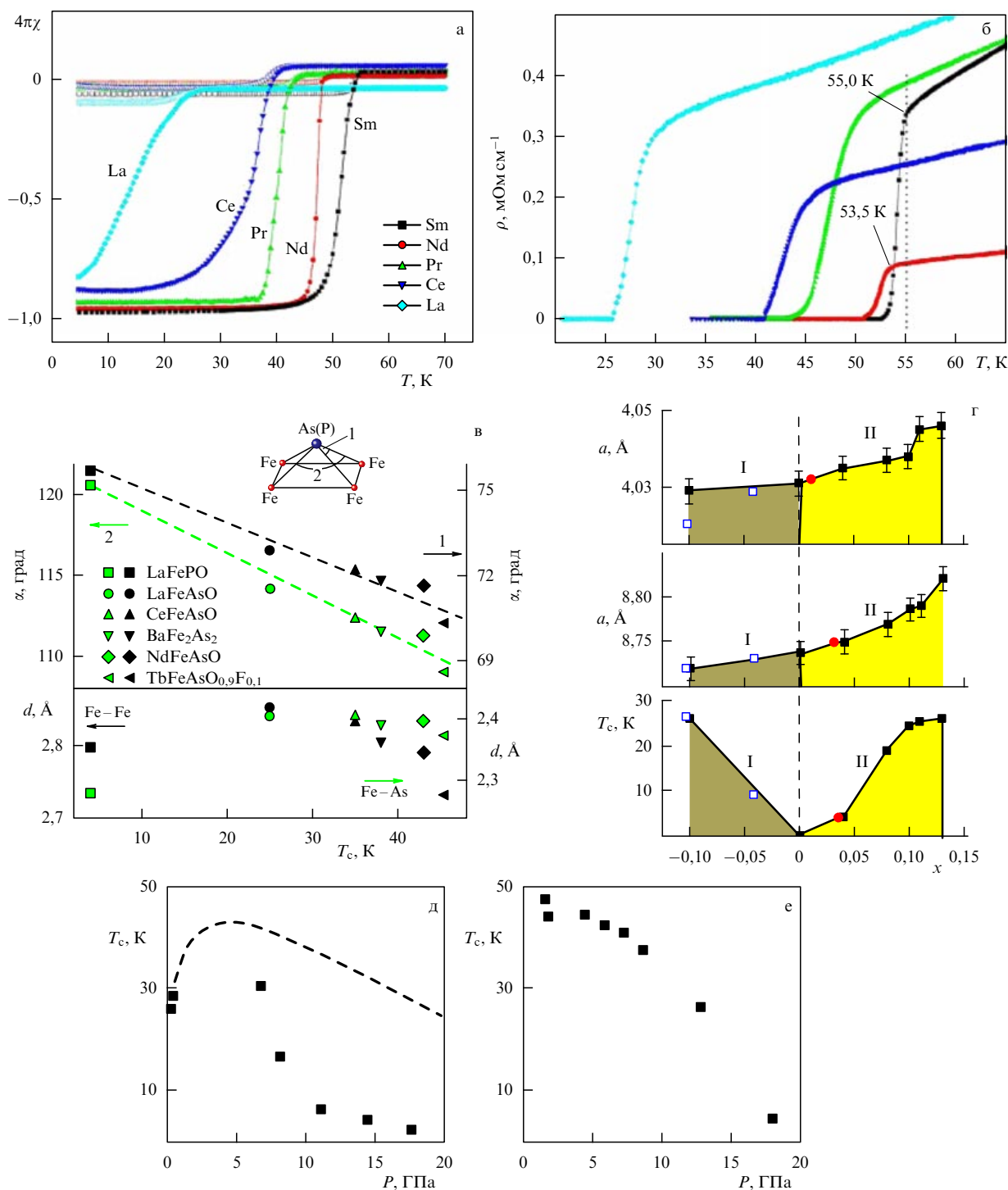
Анализируя данные по концентрационной зависимости  $T_c$  при электронном ( $F \rightarrow O$ ) и дырочном ( $Sr \rightarrow La$ ) допировании  $LaOFeAs$ , авторы работы [108] обнаружили, что изменение  $T_c$  1111-СП-материалов относительно  $T_c$  базисной (несверхпроводящей) фазы имеет "симметричный" тип (рис. 6г). При этом, однако, корреляции между параметрами решетки ( $a$  и  $c$ ) и  $T_c$  в области как электронного (I), так и дырочного (II) допирования нет: с возрастанием  $T_c$  в области I оба параметра ( $a$  и  $c$ ) уменьшаются, тогда как в области II увеличиваются.

Одним из важных факторов, существенно влияющих на температуру критического перехода оксиарсенидов, является внешнее давление  $P$ . Этот факт неоднократно отмечался в работах (см. [49, 109, 110]), где использовался синтез под давлением.

Специальные исследования эффекта воздействия давления для образцов номинального состава  $La_{0,89}F_{0,11}FeAs$  [6, 50] обнаружили немонотонное возрастание  $T_c$  — от 26 К при  $P = 0$  до максимального значения  $T_c \sim 43$  К при  $P = 4$  ГПа. Дальнейшее увеличение  $P$  приводит к быстрому уменьшению  $T_c$ . Согласно оценкам [50], в интервале давлений от атмосферного до  $P = 1,93$  ГПа  $T_c$  возрастает:  $dT_c/dP \sim 1,2$  К ГПа<sup>-1</sup>.

Сравнительные исследования [111] зависимости  $T_c/P$  для оксиарсенидов с разными РЗМ,  $La_{0,89}F_{0,11}FeAs$  и  $CeO_{0,88}F_{0,12}FeAs$ , показали (рис. 6д, е) что для  $La_{0,89}F_{0,11}FeAs$   $T_c$  достигает максимума в интервале давлений 1–6,8 ГПа, тогда как при приложении давления к образцу  $CeO_{0,88}F_{0,12}FeAs$  величина  $T_c$  монотонно уменьшается (от 47 К) вплоть до 4,5 К при  $P = 19$  ГПа. Возможное простое объяснение этого результата состоит в следующем [111]. Приложение внешнего давления будет способствовать возрастанию концентрации носителей в слое FeAs. Однако каждый сверхпроводящий оксиарсенид имеет свой "оптимальный" уровень допирования, обеспечивающий достижение максимальной  $T_c$ . Поэтому начальное возрастание  $T_c$  с повышением давления для  $La_{0,89}F_{0,11}FeAs$  можно объяснить тем, что уровень допирования этого образца ниже "идеального", тогда как уровень допирования  $CeO_{0,88}F_{0,12}FeAs$  близок к "идеальному" и его сжатие приводит к уменьшению  $T_c$ .

Характер влияния приложенного давления (положительный или отрицательный) на величину  $T_c$  конкретного оксипниктида непосредственно определяется уровнем его допирования [112]. При анализе результатов экспериментов на серии образцов  $SmO_{1-x}F_xFeAs$ , как несверхпроводящих ( $x = 0$  и 0,05), так и сверхпроводящих ( $x = 0,15$  и 0,30), обнаружено, что для  $SmO_{0,85}F_{0,15}FeAs$  в интервале  $0 < P < 1$  ГПа  $T_c$  возрастает (со скоростью  $\sim 0,9$  К ГПа<sup>-1</sup>), оставаясь при дальнейшем увеличении давления практически неизменной ( $\sim 25,6$  К). Наоборот, для  $SmO_{0,70}F_{0,30}FeAs$   $T_c$  монотонно уменьшается:  $dT_c/dP \sim -2,3$  К ГПа<sup>-1</sup>. Заметим, что к внешнему давлению весьма чувствительна также магнитная структура несверхпроводящих составов



**Рис. 6.** Температурные зависимости (а) магнитной восприимчивости  $\chi$  и (б) электросопротивления  $\rho$  для нестехиометрических оксиарсенидов  $\text{LnO}_{0.85}\text{FeAs}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) [36]. (в) Корреляционные соотношения между  $T_c$  и углами связей  $\alpha_{1,2}$  и между  $T_c$  и межатомными расстояниями  $d$  для некоторых СП-арсенидов [105]. (г) Концентрационные зависимости  $T_c$  и параметров решеток  $a$  и  $c$  при электронном (область I: F → O) и дырочном (область II: Sr → La) допировании  $\text{LaOFeAs}$  [108]. Зависимости критической температуры (д)  $\text{La}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$  (штриховая кривая — данные работы [6]) и (е)  $\text{CeO}_{0.88}\text{F}_{0.12}\text{FeAs}$  от внешнего давления  $P$  [111].

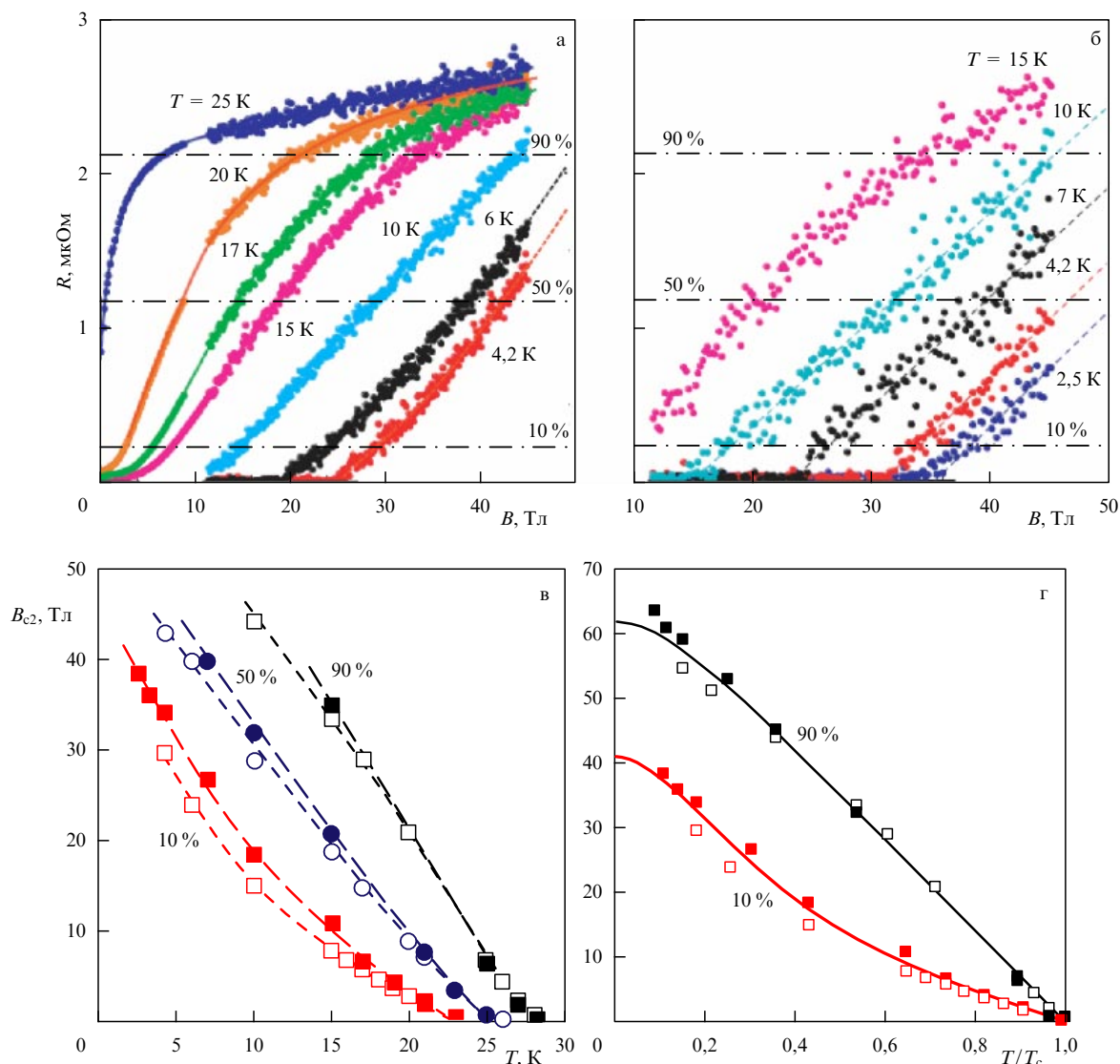
$\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  (см. [112]). На этот факт обратили внимание также авторы работы [29].

### 3.2. Магнитные характеристики

При исследовании магнитных свойств оксиарсенидных фаз основное внимание было сосредоточено на двух проблемах: установлении магнитного состояния (структуры) исходных (недопированных) кристаллов  $\text{LnOFeAs}$

и изучения критических полей для СП-материалов на их основе.

В исследованиях магнитной структуры кристаллов  $\text{LnOFeAs}$  использовался ряд экспериментальных и теоретических подходов, результаты которых изложены в разделах 3.3 и 4. Здесь же упомянем наиболее интересные данные по обнаружению неожиданно высоких верхних критических полей  $B_{c2}$  для ряда 1111-оксиарсенидных



**Рис. 7.** (а, б) Зависимость сопротивления  $R$  сверхпроводящего ( $T_c = 26$  K) оксиарсенида  $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$  от внешнего магнитного поля  $B$ , ориентированного (а) перпендикулярно и (б) параллельно плоскости образца в интервале температур  $T = 4,2 - 25$  K. Горизонтальными штрихпунктирными прямыми отмечено отношение сопротивления образца к его сопротивлению в нормальном состоянии  $R^T/R^{273\text{K}}$  [10]. (в) Зависимость критического магнитного поля  $B_{c2}$  от температуры. (г) Сравнение экспериментальной и теоретической (рассчитанной в рамках теории Гинзбурга–Ландау для различных резистивных состояний) зависимостей  $B_{c2}(T)$  для образца  $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$  (в процентах указано отношение  $R^T/R^{273\text{K}}$ ). Символы  $\square$ ,  $\circ$  и  $\blacksquare$ ,  $\bullet$  отвечают ориентации внешнего поля параллельно и перпендикулярно плоскости образца соответственно [10].

сверхпроводников, которые могут иметь существенное прикладное значение для генерации сильных магнитных полей.

Авторы [10] измерили величину сопротивления  $R$  сверхпроводящего ( $T_c = 26$  K)  $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$  в зависимости от напряженности приложенного (параллельно и перпендикулярно поверхности пластинчатого образца) внешнего поля  $B$ , создаваемого гибридным магнитом, при разных температурах (рис. 7а, б). Эти данные использованы для построения зависимостей  $B_{c2}$  от температуры. Как видно из рис. 7в, г,  $B_{c2}$  с температурой изменяется как  $B_{c2}/T = -2$  Тл  $\text{K}^{-1}$ , а максимальная величина  $B_{c2}^{\text{max}}$  ( $T=0$ ) очень велика — может достигать 60 Тл. Подобные исследования проведены для  $\text{NdO}_{0.82}\text{F}_{0.18}\text{FeAs}$  ( $B_{c2}^{\text{max}} \sim 300$  Тл) [113],  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}_{1-x}$  ( $B_{c2}/T = -5,4$  Тл  $\text{K}^{-1}$ ,  $B_{c2}^{\text{max}} \sim 63$  Тл) [57],  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  ( $B_{c2}/T = -2,5$  Тл  $\text{K}^{-1}$ ,  $B_{c2}^{\text{max}} \sim 56$  Тл) [114],  $\text{SmO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$  ( $B_{c2}/T = -5$  Тл  $\text{K}^{-1}$ ,  $B_{c2}^{\text{max}} \sim$

$\sim 150$  Тл) [115],  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.2}\text{O}_{0.8}\text{F}_{0.8}\text{FeAs}$  ( $B_{c2}^{\text{max}} \sim 122$  Тл) [70] и  $\text{SmO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  ( $B_{c2}/T = -0,69$  Тл  $\text{K}^{-1}$ ,  $B_{c2}^{\text{max}} \sim 312$  Тл) [116]. Обнаруженная для образцов  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  линейная зависимость нижнего критического поля  $B_{c1}$  от  $T$  обсуждается в [117].

В работах [118–122] проведены экспериментальные оценки параметра магнитной анизотропии  $\gamma = \lambda_c/\lambda_{ab}$  ( $\lambda$  — лондоновская глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник) и получены значения  $\gamma \sim 30$  ( $\text{SmO}_{0.82}\text{F}_{0.18}\text{FeAs}$  [119]),  $\gamma \sim 5$  ( $\text{NdO}_{0.82}\text{F}_{0.18}\text{FeAs}$  [120]),  $\gamma \sim 10$  ( $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  [121, 122]). Для монокристаллического образца  $\text{SmO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{FeAs}$  установлена [118] существенная зависимость  $\gamma$  от температуры: этот параметр изменялся от  $\gamma \sim 8$  (при  $T \sim T_c$ ) до  $\gamma \sim 23$  при  $T \sim 0,4T_c$ , что рассматривается [118] как свидетельство многозонного типа СП.

Специальные эксперименты на монокристалле  $\text{SmO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{FeAs}$  [123] выявили экспоненциальный тип

зависимости  $\lambda_{ab}/T$ . По оценкам [118]  $\lambda_{ab}$  составляет около  $210 \pm 30$  нм, по данным  $\mu$ RS-спектроскопии [124]  $\lambda(T=0) \sim 190$  нм.

### 3.3. Спектроскопические исследования свойств оксиарсенидов

В данном разделе изложены сведения о физических свойствах оксиарсенидных сверхпроводников, полученные с привлечением различных спектроскопических методов.

#### Рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры.

Методы рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС) применялись [125] для изучения образцов оксиарсенидов лантана  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  при  $x = 0, 0,13$  и самария  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  при  $x = 0,05, 0,15$ . Получены линии Fe  $L_3$  — РЭС, (O, F)  $K_\alpha$  — РЭС и (O, F)  $1s$  — РАС, которые, как известно, отражают энергетические распределения занятых (Fe) 3d-состояний и занятых и свободных (O, F) 2p-состояний соответственно. Для недопированного  $\text{LaOFeAs}$  найдено (рис. 8), что вблизи энергии Ферми  $E_F$  занятые O 2p-состояния практически отсутствуют, образуя интенсивный пик (рис. 8б), лежащий примерно на 5 эВ ниже  $E_F$ . Абсорбционный O  $1s$ -спектр содержит выраженные пики при энергиях, на 0,7, 2,6 и 5,9 эВ превышающих уровень Ферми. Максимум эмиссионного Fe  $L_3$ -спектра расположен на 0,9 эВ ниже  $E_F$ , спектральная линия также содержит наплыв при энергиях приблизительно на 3,0 эВ меньших  $E_F$ . Такое энергетическое распределение 3d-состояний Fe хорошо соответствует данным расчетов в приближении локальной плотности (local density approximation, LDA) и LDA + U (LDA с учетом кулоновских корреляций) [14, 15, 30, 126–133], свидетельствуя [125] о слабых корреляцион-

ных эффектах в La–Fe-оксиарсениде. К сходным выводам пришли авторы [134], изучившие O  $K_\alpha$ -спектры (РАС)  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ,  $x = 0$  и 0,15.

При увеличении в составе образцов (La, Sm)  $\text{O}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  допирующего элемента (фтора) основным эффектом явилось [125] сужение полос O  $K_\alpha$  (РЭС) и O  $1s$  (РАС) (см. рис. 8), тогда как вид эмиссионной Fe  $L_3$ -полосы практически не изменился. Эмиссионная F  $K_\alpha$ -полоса, имеющая максимумы, лежащие на 7,5 и 9,0 эВ ниже уровня Ферми, практически не перекрывается с Fe  $L_3$ - и O  $K_\alpha$ -полосами, следовательно, роль фтора сводится [125] в основном к изменению степени заполнения прифермиевских состояний FeAs-слоев.

Электронная спектроскопия (ЭС) применялась для исследований распределения валентных и основных состояний в 1111-СП  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x = 0,15$  [33],  $x = 0,12, 0,15$  [135] и  $x = 0, 0,12, 0,15, 0,2$  [136]),  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  и  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeP}$  [137, 138],  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x = 0, 0,1, 0,2$  [139],  $x = 0,07$  [140]),  $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x = 0, 0,10$ ) [65], а также для изоструктурных магнетиков  $\text{LaOCoAs}$  и  $\text{LaOCoP}$  [141].

В валентной области поликристаллического образца  $\text{SmO}_{0,85}\text{F}_{0,15}\text{FeAs}$  [33] проявляется пик спектральной плотности состояний (СПС) с энергией, примерно на 0,25 эВ меньшей  $E_F$ , который считается обусловленным прифермиевской Fe 3d-полосой. Заметных изменений формы ЭС-линий в зависимости от температуры (в интервале  $\Delta T = 31–170$  К), которые свидетельствовали бы о возникновении в СП-образце псевдощели, не наблюдалось. Одним из возможных объяснений может быть очень широкая область сверхпроводящего перехода в исследованной поликристаллической керамике.

Наоборот, в последующих более детальных экспериментах [135, 136] (в частности, с использованием ЭС

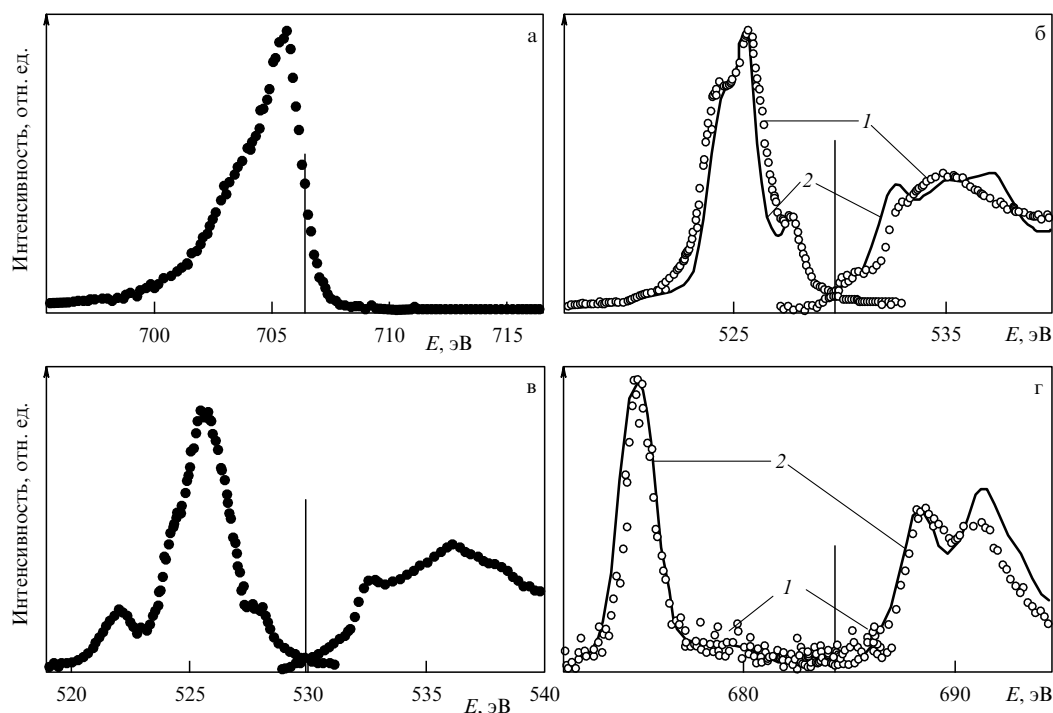
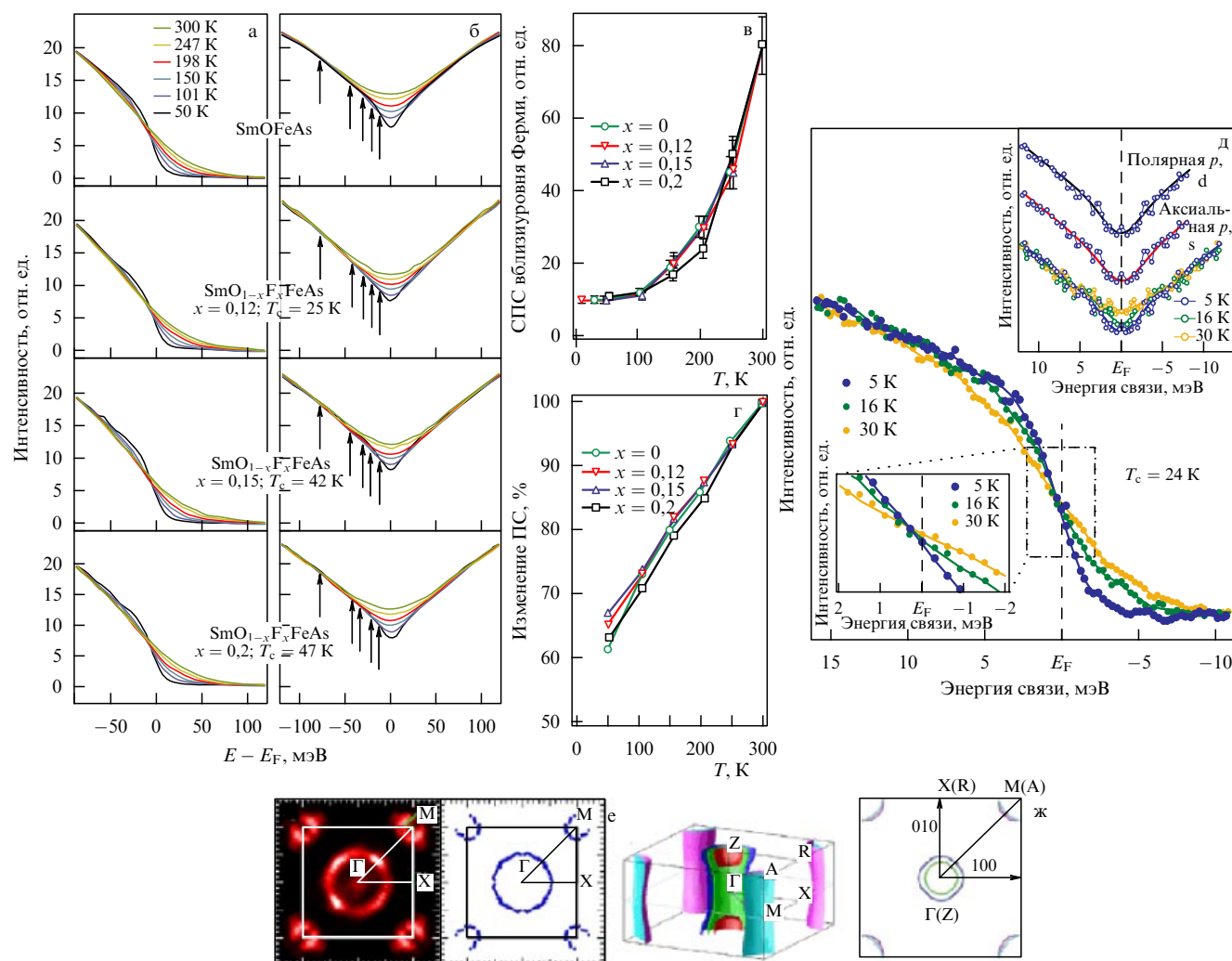


Рис. 8. Рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры La–Fe- и Sm–Fe-оксиарсенидов [125]: (а) Fe  $L_3$  — РЭС и (б) O  $K_\alpha$  — РЭС, O  $1s$  — РАС недопированного  $\text{LaOFeAs}$ , (в) O  $K_\alpha$  — РЭС, O  $1s$  — РАС и (г) F  $K_\alpha$  — РЭС, F  $1s$  — РАС  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ; 1 —  $x = 0,05$ , 2 —  $x = 0,15$ . Вертикальными линиями отмечен уровень Ферми.



**Рис. 9.** (а) Изменение электронных спектров в зависимости от температуры (энергия возбуждения  $h\nu = 22,7$  эВ) для  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  в прифермиевской области. (б) Симметризованные формы спектральных линий (стрелки обозначают подавление спектральной плотности состояний (СПС) при понижении температуры). (в) СПС вблизи уровня Ферми. (г) Изменение плотности состояний в зависимости от температуры для разных составов  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  [136]. (д) Температурные зависимости ЭС-спектров высокого разрешения в прифермиевской области  $\text{LaO}_{0.94}\text{F}_{0.07}\text{FeAs}$  [140]; на вставке: симметризованные (относительно  $E_F$ ) ЭС-спектры и результаты их подгонки (при  $T = 5$  К) с использованием s-, p- (полярной и аксиальной) и d-волновых функций. (е, ж) Поверхность Ферми  $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  по данным (е) ЭС с угловым разрешением и (ж) расчета методом FLAPW [65].

с угловым разрешением [136]) для образцов  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  обнаружено значительное уменьшение с понижением температуры спектральной плотности вблизи  $E_F$  (рис. 9), что является косвенным свидетельством возникновения сверхпроводящей псевдощели. При этом какой-либо определенной зависимости изменения СПС от степени допирования оксиарсенида фтором найдено не было.

Выполнена серия ЭС-экспериментов для оксиарсенидов  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  [137–140]. Установлен сдвиг основных La 4d- и As 3d-линий в область высоких энергий связи при возрастании степени электронного допирования (отношения F/O) [139], причем величина сдвига для 3d-линии As, атомное окружение которого при допировании остается неизменным, оказывается меньшей, чем для лантана. Температурное поведение ЭС-спектров  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  (рис. 9д) свидетельствует об уменьшении СПС вблизи  $E_F$  с уменьшением  $T$ . Тем не менее при низких температурах ( $T \approx 5$  К), намного меньших

$T_c = 24$  К, значение ПС не равно нулю, что может быть связано с: 1) многозонным типом сверхпроводимости и бесщелевым состоянием части листов поверхности Ферми, 2) наличием в образце примесных металлоподобных несверхпроводящих фаз или 3) наличием узлов р- или d-типа. Численная аппроксимация формы симметризованных (относительно  $E_F$ ) спектров (рис. 9д) в модели s-, p- или d-типов щели с учетом цилиндрической топологии поверхности Ферми позволила оценить величины щели:  $\Delta E \sim 3,6 \pm 0,3$  мэВ (s-тип и аксиальный p-тип) и  $\Delta E \sim 4,1 \pm 0,3$  мэВ (полярные p- и d-типы). Интересно отметить, что наличие псевдощели ( $\Delta E \sim 15–20$  мэВ) обнаружено при  $T > T_c = 24$  К, что аналогично ситуации для купратных ВТСП [142].

Сходные ЭС-эксперименты [137] для образцов  $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$  и  $\text{LaO}_{0.94}\text{F}_{0.06}\text{FeP}$  позволили оценить величину псевдощели для  $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$  как  $\Delta E \sim 0,1$  эВ, в то же время обнаружено отсутствие псевдощели в низкотемпературном ( $T_c = 5$  К) сверхпро-

воднике  $\text{LaO}_{0,94}\text{F}_{0,06}\text{FeP}$ . Электронные спектры с угловым разрешением для серии  $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$  и  $\text{Pr}$ ) анализируются в [143].

Методом ЭС с высоким угловым разрешением (по энергии и углом: 30 мэВ и  $0,5^\circ$  соответственно) выполнены [65] экспериментальные исследования поверхности Ферми (ПФ) на монокристаллическом образце  $\text{NdO}_{0,90}\text{F}_{0,10}\text{FeAs}$ . На рисунке 9е, ж приводится экспериментальное изображение ПФ, построенное интегрированием серии ЭС (в интервале 20 мэВ около  $E_F$ ), в сравнении с ПФ по данным расчета зонным полнопотенциальным методом присоединенных линейных плоских волн (full-potential linearized augmented plane wave, FLAPW). Видно, что эксперимент отлично согласуется с теорией, выделяя дырочные пакеты ПФ вокруг центра (точки Г) зоны Бриллюэна (ЗБ) и меньшие по диаметру электронные пакеты, центрированные на краях ЗБ (вдоль симметричных направлений А–М). Согласно экспериментальным оценкам величина псевдощели для  $\text{NdO}_{0,90}\text{F}_{0,10}\text{FeAs}$  составляет  $\Delta E \sim 20$  мэВ.

**Мёссбауэровская (ядерная гамма-резонансная, ЯГР) спектроскопия** на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  использовалась для исследования магнитных, электронных и структурных характеристик  $\text{LaOFeAs}$  [144, 145] и 1111-сверхпроводников:  $\text{LaO}_{0,89}\text{F}_{0,11}\text{FeAs}$  [144],  $\text{LaO}_{0,9}\text{FeAs}$  [146],  $\text{SmO}_{0,85}\text{FeAs}$  [147], а также СП  $\text{LaOFeP}$  ( $T_c = 7$  К) [148].

Изучены ЯГР- $^{57}\text{Fe}$ -спектры  $\text{LaOFeAs}$  [144] в интервале температур от 298 К до 4,2 К. Эти спектры имеют синглетную форму при  $T > 130$  К, затем происходит их мультиплетное расщепление, отражающее возникновение на резонирующих ядрах  $^{57}\text{Fe}$  сверхтонкого магнит-

ного поля ( $B_{\text{hf}} \sim 5$  Тл [145]). Эффект связывают с магнитным фазовым переходом в области  $T \sim 150$  К. Полученные на основе ЯГР-экспериментов оценки величины локального магнитного момента атома Fe составляют  $0,36 \mu_B$  [144] и  $0,26 \mu_B$  [145]. Малая величина квадрупольного расщепления ( $QS \sim 0,03 \text{ мм с}^{-1}$  [144] и  $0,3 \text{ мм с}^{-1}$  [145]) может свидетельствовать [144] о близком к изотропному распределении плотности 3d-электронов Fe.

Допирование подрешетки кислорода фтором принципиально меняет температурную зависимость ЯГР- $^{57}\text{Fe}$ -спектров  $\text{LaOFeAs}$ , которые сохраняют синглетную форму (рис. 10) во всем температурном интервале — как выше, так и ниже  $T_c = 26$  К, однозначно указывая на подавление магнитного фазового перехода и отсутствие магнитного порядка в фазе  $\text{LaO}_{0,89}\text{F}_{0,11}\text{FeAs}$ . Изомерный сдвиг (IS) (относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ) для обоих образцов оксиарсенидов [144–146] изменяется в интервале  $0,44\text{--}0,58 \text{ мм с}^{-1}$ , увеличиваясь с понижением температуры.

При введении в состав  $\text{LaOFeAs}$  кислородных вакансий ЯГР- $^{57}\text{Fe}$ -спектры фиксируют [146] наличие двух полос поглощения, интенсивности которых оказываются пропорциональными степени нестехиометричности образца  $\text{LaO}_{0,9}\text{FeAs}$ , и эта форма спектров сохраняется во всем исследованном температурном диапазоне (200–95 К). Наиболее интенсивный синглет соответствует ядрам  $^{57}\text{Fe}$ , находящимся в комплектом окружении атомов кислорода, второй — ядрам  $^{57}\text{Fe}$ , содержащим в ближнем окружении одну О-вакансию. Никаких других пиков, которые могли бы быть идентифицированы как проявления состояний атомов Fe в окружении двух О-вакансий, не обнаружено, что указывает на

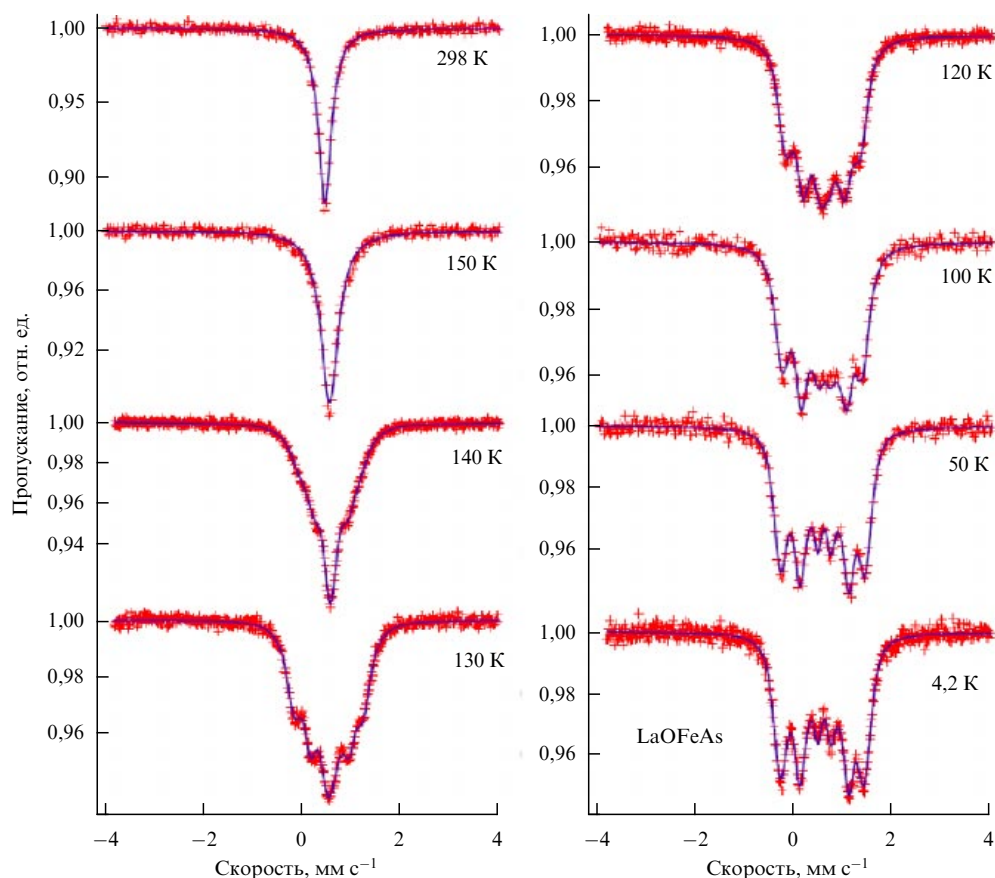


Рис. 10. ЯГР- $^{57}\text{Fe}$ -спектры  $\text{LaOFeAs}$  в интервале температур 4,2–298 К [144].

отсутствие заметной кластеризации вакансий. Значения  $IS$  ( $0,31–0,51 \text{ мм с}^{-1}$ ) для обеих неэквивалентных позиций атомов Fe близки типичным величинам для двухвалентного низкоспинового состояния атомов железа. При  $T = 95 \text{ К}$  оба типа атомов Fe оказываются магнитоупорядоченными [146]. Сходные результаты получены для имеющего дефицит по кислороду образца  $\text{SmO}_{0,85}\text{FeAs}$  [147], для которого в сверхпроводящей области ( $T < T_c = 52,4 \text{ К}$ ) изменения ЯГР- $^{57}\text{Fe}$ -спектров интерпретированы как результат возникновения магнитного упорядочения в слоях FeAs.

В отличие от случая  $\text{LaOFeAs}$ , для низкотемпературного сверхпроводника  $\text{LaOFeP}$  ЯГР- $^{57}\text{Fe}$ -спектры во всем исследованном интервале температур ( $4–298 \text{ К}$ ) имеют синглетную форму [148], обнаруживая лишь некоторое уширение при  $T < T_c = 7 \text{ К}$ . Значение  $IS$ , составляющее около  $0,30 \text{ мм с}^{-1}$ , близко к соответствующим величинам для оксиарсенидов.

Авторы работы [149] предложили использовать ЯГР-метод для фазового анализа СП-оксиарсенидов посредством сопоставления спектров синтезируемых образцов со спектрами наиболее типичных примесных фаз, которыми являются бинарные арсениды железа:  $\text{Fe}_2\text{As}$ ,  $\text{FeAs}$  и  $\text{FeAs}_2$ . Применив этот прием к образцу  $\text{La}_{0,9}\text{FeAs}$ , полученному по методике [1], авторы [149] определили, что продукт включает в себя около 11 % примеси — фазы  $\text{FeAs}_2$ .

**Спектроскопия ЯМР** на ядрах  $^{75}\text{As}$  и  $^{139}\text{La}$  для  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x = 0, 0,04$  и  $0,11$ ) [150], на ядрах  $^{75}\text{As}$  для  $\text{LaO}_{0,9}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  [151],  $\text{PrO}_{0,89}\text{F}_{0,11}\text{FeAs}$  [152],  $\text{LaO}_{1-x}\text{FeAsO}$  ( $x = 0, 0,25, 0,4$ ) и  $\text{NdFeAsO}_{0,6}$  [153], а также на ядрах  $^{19}\text{F}$  для  $\text{LaO}_{0,89}\text{F}_{0,11}\text{FeAs}$  [146] использовалась для исследования ряда локальных электронных, магнитных и сверхпроводящих параметров этих систем. В частности, измерения сдвига Найта  $K$  и величины, обратной времени спин-решеточной релаксации,  $T_1^{-1}$  для  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  обнаруживают, что локальная магнитная восприимчивость и спиновые флуктуации уменьшаются при приближении температуры к  $T_c$ , как и в купратных ВТСП [154]. Малая величина  $K$  ( $\sim 100 \text{ м.д.}$ ) указывает на незначительный спиновый перенос между слоями FeAs и LaO, подтверждая квазидвумерный тип электронной структуры оксиарсенида.

Один из интересных результатов [154] касается оценки лондоновской глубины проникновения магнитного поля  $\lambda$ . Согласно полученным данным,  $\lambda^{-2}$  монотонно возрастает без насыщения в интервале от  $T_c$  до  $T = 2 \text{ К}$  ( $0,1 T_c$ ), тогда как в БКШ-сверхпроводниках  $\lambda^{-2}$  остается практически неизменной в интервале от  $T_c$  до  $0,3 T_c$ . С использованием экстраполяции полученных данных до  $T = 0$  получена оценка  $\lambda \sim 215 \text{ нм}$ , что неплохо согласуется с результатами [118, 124] (см. раздел 3.2). В то же время, поскольку оксиарсенид — существенно анизотропная система, следует полагать, что  $\lambda_{ab} \ll \lambda_c$ . Согласно теории [155], для анизотропных сред  $\lambda_{ab} \sim \lambda/1,23$ , т.е. для  $\text{LaO}_{0,89}\text{F}_{0,11}\text{FeAs}$   $\lambda_{ab} \sim 175 \text{ нм}$ , что достаточно близко к величине  $\lambda_{ab} \sim 250 \text{ нм}$  для купратного ВТСП  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  со сравнимой  $T_c = 38 \text{ К}$  [156]. Далее, используя значение длины когерентности  $\xi = 4 \text{ нм}$  [10], можно рассчитать значение параметра Гинзбурга–Ландау  $\kappa = \lambda/\xi \sim 44$  [154].

Анализ  $^{75}\text{As}$ -ЯМР-линий для  $\text{LaO}_{0,9}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  [151] показал, что величина  $T_1^{-1}$  в интервале от  $T_c$  до  $0,1 T_c$  изменяется как  $T^3$ , что характерно для сверхпроводни-

ков d-типа. Для нормального состояния оксиарсенида  $T_1^{-1}$  и  $K$  уменьшаются при снижении температуры. Температурно-зависимая спиновая динамика (переход от антиферромагнитного состояния в сверхпроводящее) для  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x = 0, 0,04$  и  $0,11$ ) обсуждалась в [150] по данным ЯМР-спектров на ядрах  $^{75}\text{As}$  и  $^{139}\text{La}$ .

В результате ЯМР-экспериментов на ядрах  $^{75}\text{As}$  для нестехиометрических составов  $\text{LaO}_{1-x}\text{FeAs}$  ( $x = 0, 0,25, 0,4$ ) обнаружена [153] корреляция между квадрупольной частотой  $^{75}\text{v}_Q$  и  $T_c$ . Высказано предположение, что критическая температура оксиарсенидов будет непосредственно зависеть от локальной электронной конфигурации атомов железа и мышьяка, которые оказывают влияние на зонную структуру кристалла вследствие гибридизации 4p-орбиталей As и 3d-орбиталей Fe.

**Колебательные характеристики оксиарсенидов.** Измерения [31] рамановских поляризованных спектров для недопированных монокристаллических  $\text{LaOFeAs}$  и  $\text{SmOFeAs}$  позволили определить частоты  $\omega$  и симметрию рамановских фононов, связанных с межплоскостными смещениями (рис. 11); их величины в сопоставлении с результатами теоретических расчетов [14, 107, 129] приведены в табл. 4. Сравнивая частоты колебаний атомов для  $\text{LaOFeAs}$  и  $\text{SmOFeAs}$ , можно заметить, что  $\omega_{\text{Sm}} > \omega_{\text{La}}$ , что легко объясняется на основе стандартной зависимости [157] фононных частот от атомных масс  $m$  и ближайших межатомных расстояний  $d$ , которая в данном случае имеет вид  $\omega_{\text{Sm}}/\omega_{\text{La}} \sim (m_{\text{Sm}}/m_{\text{La}})^{1/2} (d_{\text{Sm}}/d_{\text{La}})^{2/3}$ . Используя значения атомных масс и межатомных расстояний, можно получить  $\omega_{\text{Sm}} \sim 1,026\omega_{\text{La}}$ , что хорошо согласуется с данными эксперимента ( $\omega_{\text{Sm}} \sim 1,049\omega_{\text{La}}$ ). Аналогичным образом

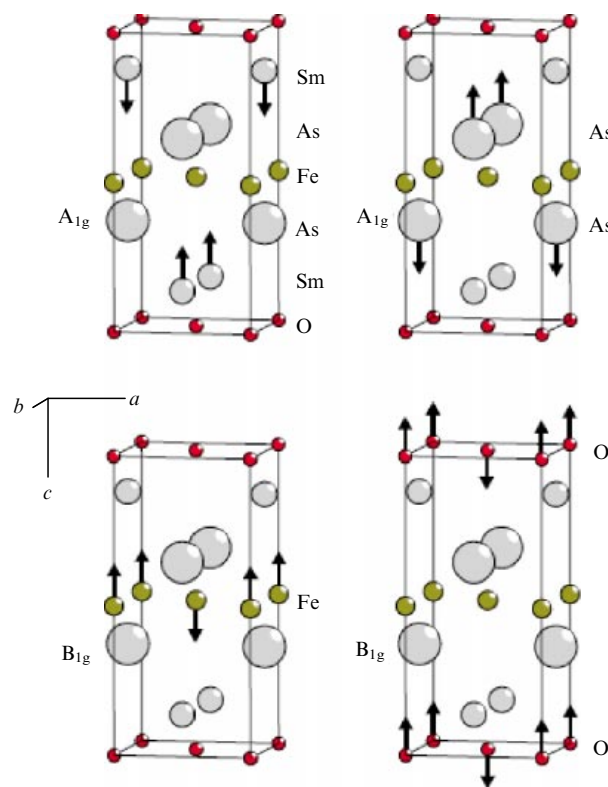


Рис. 11. Собственные векторы всех невырожденных фононов для межплоскостных колебаний атомов в  $\text{SmOFeAs}$  [31].

**Таблица 4.** Экспериментальные [31] и теоретические [14, 107, 129] значения частоты  $[\text{см}^{-1}]$  в точке  $\Gamma$  рамановских фононов для  $\text{SmOFeAs}$  и  $\text{LaOFeAs}$

| Мода (симметрия)        | $\text{SmOFeAs}$ [31] | $\text{LaOFeAs}$ [31] | $\text{LaOFeAs}$ [14] | $\text{LaOFeAs}$ [129] | $\text{LaOFeAs}$ [107] |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| $A_{1g}(\text{Sm, La})$ | 170                   | 162                   | 180                   | 183                    | 178                    |
| $A_{1g}(\text{As})$     | 201                   | 208                   | 200                   | 208                    | 201                    |
| $B_{1g}(\text{Fe})$     | 208                   | 201                   | 217                   | 216                    | 221                    |
| $B_{1g}(\text{O})$      | 345                   | 316                   | 311                   | 294                    | 284                    |

можно объяснить [31] изменения частот колебаний других атомов при переходе от  $\text{LaOFeAs}$  к  $\text{SmOFeAs}$ .

Изучены [158] рамановские спектры (при комнатной температуре) и с использованием теоретико-группового анализа и расчетов *ab initio* проведена классификация наблюдаемых мод для допированных оксиарсенидов  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  и  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  с переменным содержанием O/F. Учет не только межплоскостных, но и внутриплоскостных атомных смещений позволил определить восемь активных мод. Установлено, что колебательные моды  $E_g$  и  $A_{1g}$  атомов лантана заметно подавляются при введении в решетку оксиарсенида атомов фтора, тогда как на  $E_g$ - и  $A_{1g}$ -моды мышьяка и железа присутствие допанта оказывает лишь малое воздействие. В случае  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  моды  $E_g$  и  $A_{1g}$ , соответствующие колебаниям лантана, отсутствуют, тогда как  $E_g$ -мода кислорода смещается на частоту около  $450 \text{ см}^{-1}$ . Три спектральные особенности в диапазоне частот около  $500 \text{ см}^{-1}$  могут быть связаны [158] с многофононными процессами, хотя не исключается их связь с магнитными флуктуациями или межзонными переходами d-состояний.

Колебательные спектры  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  в диапазоне температур 8–300 К приводятся в работе [159]. Отмечается подавление спектральной интенсивности в области частот  $\omega < 400 \text{ см}^{-1}$  при понижении температуры, что может свидетельствовать об открытии щели в спектре плотности состояний.

В заключение раздела кратко упомянем другие методы исследования свойств СП-оксиарсенидов. Среди

них — мюонная спектроскопия [160–163], андреевская (микроконтактная) [164–168], оптическая [169, 170] и сканирующая туннельная [171] спектроскопия, инфракрасная эллипсометрия [172]. Изучены эффекты Нёрнста [173], Холла [174, 175]. Наконец, высокие (отрицательные) коэффициенты Зеебека ряда  $\text{LnOFeAs}$ -фаз при низких температурах указывают на то, что эти соединения, обладающие высокой электронной проводимостью, могут стать перспективными материалами для термоэлектрических модулей, работающих в области азотных температур [176].

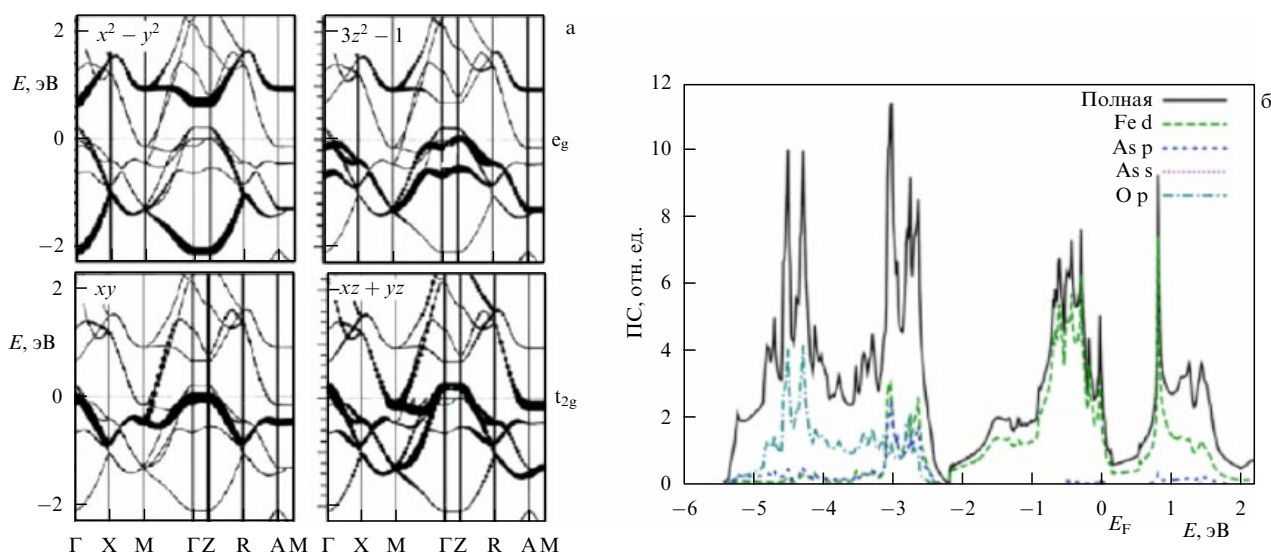
## 4. Моделирование зонной структуры и свойств сверхпроводящих оксиниктидов

Методы зонной теории нашли широкое применение при изучении особенностей электронной структуры, природы межатомных взаимодействий, магнитных и ряда других свойств новых оксиарсенидных 1111-сверхпроводников, а также активно применялись при построении теоретических микроскопических моделей этих материалов. Основные результаты этих исследований приведены в разделах 4.1–4.3.

### 4.1. Зонные расчеты

**4.1.1. Энергетические зоны и поверхность Ферми.** Интересные сведения об особенностях электронной структуры базисных фаз новых СП-материалов — оксиарсенидов ( $\text{LaOFeAs}$  [14, 15, 30, 127–129, 177–183],  $\text{LaOMAs}$  ( $M = \text{V, Cr, \dots, Ni, Cu}$ ) [177],  $\text{LnOFeAs}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) [30],  $\text{LnOFeAs}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd}$ ) [184]), оксифосфидов ( $\text{LaOFeP}$  [99, 185, 186],  $\text{LaONiP}$  [100]), оксивисмутидов ( $\text{LaOMBi}$  ( $M = \text{V, Cr, \dots, Ni, Cu}$ ) [28, 187, 188]) — получены с привлечением вычислительной зонной теории конденсированного состояния.

Опишем основные особенности энергетического спектра этих соединений на примере  $\text{LaOFeAs}$  (рис. 12а) [129], полная и парциальная плотности состояний (ПС) которого [14] приведены на рис. 12б. Видно, что валент-



**Рис. 12.** (а) Энергетические зоны  $\text{LaOFeAs}$  (отмечены вклады 3d-состояний Fe различной симметрии) [129]. (б) Полная и парциальная плотности состояний  $\text{LaOFeAs}$  [14].

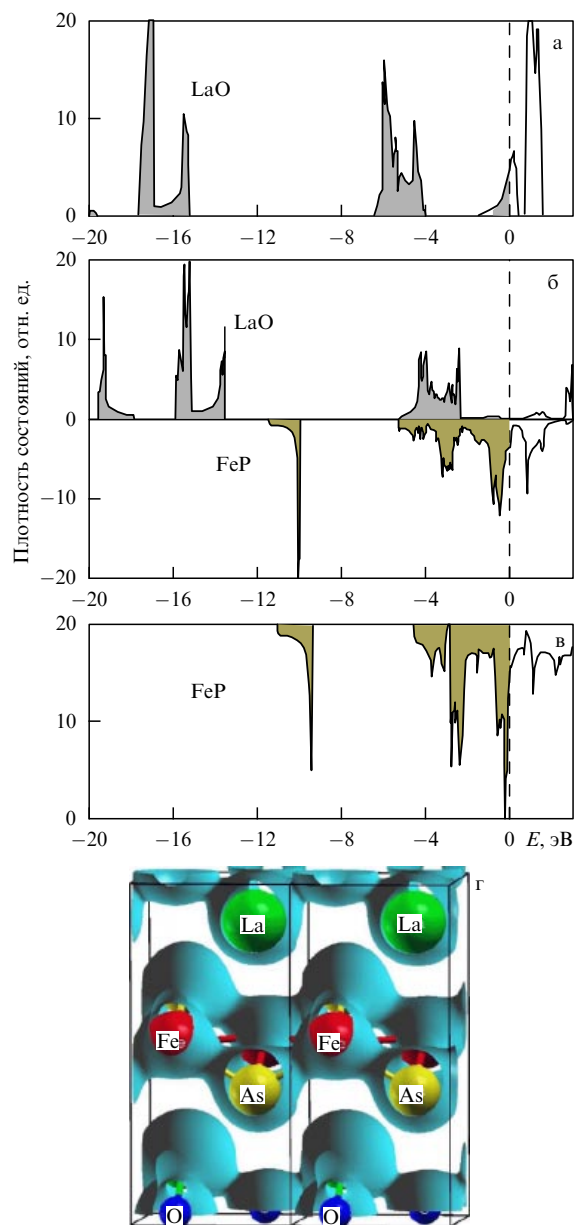
ная зона оксиарсенида в энергетическом интервале от  $-5,6$  эВ до уровня Ферми ( $E_F = 0$ ) составлена преимущественно Fe 3d- и As 4p-состояниями. Ее нижний край (в интервале от  $-5,6$  эВ до  $-2,3$  эВ) включает в себя перекрывающиеся (гибридные) Fe 3d- и As 4p-состояния. Прифермиевская область (от  $-2,3$  эВ до  $E_F$ ) состоит в основном из Fe 3d-состояний, которые вносят основной вклад в полную ПС на уровне Ферми  $N^{\text{tot}}(E_F)$ , т.е. являются ответственными за проводящие свойства системы. Важно отметить, что вклады состояний LaO-слоя в эту область валентной зоны весьма малы, т.е. ковалентное взаимодействие между слоями LaO и FeAs слабое. Полоса La 4f-состояний располагается на  $\sim 2$  эВ выше  $E_F$ .

Пересекающие  $E_F$  квазиплоские Fe 3d-подобные зоны образуют систему электронных и дырочных карманов (рис. 12а), формируя характерную топологию поверхности Ферми (рис. 9е, ж), которая состоит из двух дырочных цилиндров в центре ЗБ и двух электронных листов, расположенных вдоль граней ЗБ.

Уровень Ферми для комплексного LaOFeAs располагается на крутом склоне пика плотности 3d-состояний Fe (плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F) \sim 4,2$  состояния на 1 эВ [129]), вблизи от спектральной псевдощели (рис. 12б). Тогда в рамках модели жесткой полосы можно предположить, что электронное допирование должно способствовать резкому понижению  $N(E_F)$ . Обратный эффект должен сопровождать дырочное допирование, способствующее быстрому возрастанию  $N(E_F)$  и магнитной неустойчивости системы.

Результаты расчетов электронной структуры оксипниктидов [14, 15, 30, 127–129, 177–188] позволили объяснить основные особенности системы межатомных взаимодействий (химической связи) в этих фазах. Так, из распределения ПС LaOFeAs (рис. 12б) видно, что в области валентной зоны (в интервале от  $-5$  эВ до  $E_F$ ) максимальные вклады принадлежат Fe 3d- и As 3p-состояниям, гибридизация которых определяет ковалентную составляющую Fe–As-связей в слоях FeAs. В гораздо меньшей степени перекрываются орбитали атомов кислорода (мышьяка) и лантана. Наглядное представление о роли межслоевых взаимодействий в оксипниктидах (на примере LaOFeP) дает [99] использование концепции так называемых *строительных блоков* [189–191]. Эта концепция подразумевает расчет строительных блоков фазы (для LaOFeP — слоев LaO и FeP) с их геометрией в составе оксифосфида и сопоставление их ПС с таковой для LaOFeP. Видно (рис. 13), что вследствие взаимодействия этих слоев состояния металлоподобного слоя LaO сдвигаются вниз по шкале энергий на  $\sim 2$  эВ. Кроме того, за счет передачи электрона из слоя LaO в слой FeP в последнем происходит заметное заполнение 3d-состояний Fe, тогда как в спектре LaO-слоя в кристалле LaOFeP возникает запрещенная щель. В то же время эффективные заряды атомов, как показывают их численные оценки (табл. 5) по схеме Бадера [192], отличаются от формальных ионных зарядов, свидетельствуя о смешанном ионно-ковалентном типе связи в оксипниктидах. Картина зарядовых распределений [193] в этих фазах представлена на рис. 13г.

Дополнительные сведения о ковалентной составляющей связей (характере гибридизации Fe–As-орбиталей) и их влиянии на зонную структуру оксипниктидов



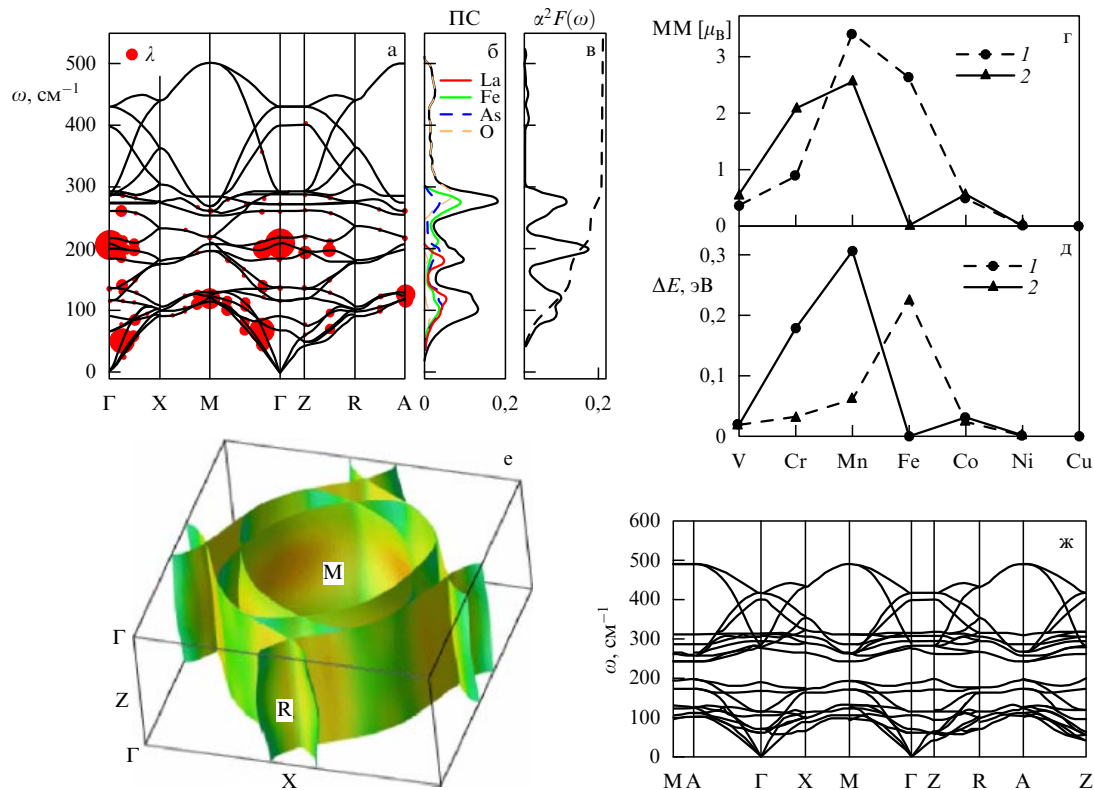
**Рис. 13.** Плотности состояний изолированных "строительных блоков" оксифторида Fe–La: (а) слоя LaO, (в) слоя FeP и (б) этих слоев в составе фазы LaOFeP (штриховые линии — уровень Ферми) [99]. (г) Изозлектронная ( $\rho = 0,36 e$  на  $1 \text{ \AA}^3$ ) поверхность LaOFeAs [193].

**Таблица 5.** Атомные заряды (в  $e$ ) для LaOFeP, рассчитанные по схеме Бадера в сравнении с формально ионными зарядами [99]

| Атом (слой)   | La                  | O                  | Fe                  | P                  | LaO                   | FeP                   |
|---------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| Схема Бадера  | 9,05                | 7,31               | 7,59                | 6,05               | 16,36                 | 13,64                 |
| Ионные заряды | $8(\text{La}^{3+})$ | $8(\text{O}^{2-})$ | $6(\text{Fe}^{2+})$ | $8(\text{P}^{3-})$ | $16(\text{LaO})^{1+}$ | $14(\text{FeP})^{1-}$ |

получили авторы работы [194], применив для анализа связей формализм функций Ванье.

Таким образом, обсуждаемые оксипниктиды можно определить как *анизотропные ионные металлы*, в которых проводимость осуществляется исключительно за



**Рис. 14.** (а) Дисперсионный спектр фоновых частот  $\omega$ , (б) полная и атомные плотности фоновых состояний, (в) функция Элиашберга  $\alpha^2 F(\omega)$  для LaOFeAs [129]. Радиусы выделенных областей на рис. а пропорциональны парциальным константам  $\lambda_{\text{ep}}$  электрон-фононного взаимодействия для каждой фоновой моды. (г) Магнитные моменты на атомах переходных металлов и (д) энергии стабилизации ферромагнитного состояния (относительно немагнитного)  $\Delta E = E_{\text{FM}}^{\text{tot}} - E_{\text{NM}}^{\text{tot}}$  для LaOMBi (кривая 1) [187] и LaOMAs (кривая 2) [177], где  $M = \text{V, Cr, ... , Ni, Cu}$ . (е) Поверхность Ферми и (ж) фоновый спектр LaONiP [101].

счет состояний слоев "переходный металл – пниктоген", а связь между соседними слоями в кристалле носит преимущественно ионный характер [195].

В работах [14, 107, 129] на примере LaOFeAs рассмотрена с привлечением вычислительных методов проблема электрон-фононного взаимодействия, рассчитаны параметры фоновой частоты этого кристалла и оценена константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda_{\text{ep}}$ . Основные результаты представлены на рис. 14. Видно, что спектр фоновых частот кристалла охватывает область до  $\omega \sim 500 \text{ см}^{-1}$ , причем область частот колебаний атомов кислорода (от  $300 \text{ см}^{-1}$  до  $500 \text{ см}^{-1}$ ) отделена от области частот колебаний всех других атомов решетки  $\omega < 300 \text{ см}^{-1}$ . Последние заметно перекрываются (вносят сравнимый вклад в полную плотность фоновых состояний) и, подобно зонам электронных состояний (рис. 12а), имеют малую дисперсию в направлении  $z$ , что не позволяет четко идентифицировать пики функции Элиашберга  $\alpha^2 F(\omega)$  (рис. 14в). Из рисунка 14а–в также видно, что фоновые моды отдельных атомов вносят сравнимые вклады в  $\lambda_{\text{ep}}$ , а общая величина этой константы для LaOFeAs оказывается весьма малой:  $\lambda_{\text{ep}} < 0,21$ . Решение уравнения Элиашберга для данной величины  $\lambda_{\text{ep}}$  дает оценку температуры критического перехода  $T_c \sim 0,8 \text{ К}$ , что много меньше экспериментального значения:  $T_c \sim 26 \text{ К}$ . Это с очевидностью демонстрирует неприменимость стандартной теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) для описания сверхпроводимости в оксипниктидах.

Предпринят ряд попыток описать изменение зонной структуры при 1) электронном допировании LaOFeAs, 2) изменении типа редкоземельного металла:  $\text{LnOFeAs}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) [30, 184], 3) изменении типа переходного металла: LaOMAs ( $M = \text{V, Cr, ... , Ni, Cu}$ ) [177], 4) замене мышьяка фосфором (оксифосфиды  $\text{LaO(Fe, Ni)P}$  [99, 100, 185, 186]) или висмутом (оксивисмутиды  $\text{LaOMBi}$  ( $M = \text{V, Cr, ... , Ni, Cu}$ ) [28, 187, 188]).

Модельные расчеты изменения электронных состояний [196] монослоя FeAs с геометрией, соответствующей геометрии этих слоев в LaOFeAs, в результате дырочного (электронного) допирования показали, что плотность состояний на уровне Ферми монотонно уменьшается (увеличивается); основным состоянием монослоя является антиферромагнитное. В сценарии, предложенном авторами [179], основная роль допирования LaOFeAs фтором сводится к подавлению ферромагнитных флуктуаций в исходном кристалле.

Авторы статьи [30] с примечательным названием "Высокотемпературная сверхпроводимость в оксипниктидах переходных металлов: загадка редкоземельных элементов?" провели систематические расчеты серии фаз  $\text{LnOFeAs}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) и каких-либо значимых изменений в параметрах их зонной структуры, которые позволили бы объяснить резкие различия в наблюдаемых величинах  $T_c$  в зависимости от типа редкоземельных металлов, не обнаружили. В работе [184] обсуждается роль степени локализации 4f-электро-

нов в формировании общей зонной картины  $LnOFeAs$  ( $Ln = Ce, Pr, Nd$ ).

Для выяснения роли 3d-металлов ( $M = V, Cr, \dots, Ni, Cu$ ) в формировании электронной и магнитной структуры оксиарсенидов была проведена серия расчетов [177]. Получено (рис. 14г, д), что кристаллы  $LaOMAs$ , за исключением  $LaOFeAs$ ,  $LaONiAs$  и  $LaOCuAs$ , являются магнетиками, причем отмечено, что фазы  $LaOFeAs$ ,  $LaONiAs$ , в которых обнаружена сверхпроводимость, лежат на границе магнитной стабильности систем этого ряда.

Заметное различие обнаружено между зонными структурами оксиарсенидов и оксифосфидов. Например, строение ПФ низкотемпературного ( $T_c \sim 3,0 - 4,2$  К) сверхпроводника  $LaONiP$  [101] (рис. 14д) существенно отличается от строения ПФ  $LaOFeAs$  (рис. 9е, ж), что связано как с различиями в концентрации валентных электронов в ячейке этих фаз, так и с более сильными ковалентными взаимодействиями  $Ni-P$  по сравнению со взаимодействиями  $Fe-As$  [101]. Фононный спектр  $LaONiP$  (рис. 14е) состоит из 12 фононных зон, расположенных в области  $\omega < 200$   $cm^{-1}$ , которые соответствуют акустическим модам и модам смешанного типа — преимущественно связанным с колебаниями металлических атомов. Эта группа зон отделена щелью от группы высших зон с максимальной частотой около 500  $cm^{-1}$ , отражающих колебания атомов фосфора ( $\omega < 300$   $cm^{-1}$ ) и кислорода ( $\omega > 300$   $cm^{-1}$ ). Согласно [101] константа электрон-фононного взаимодействия составляет  $\lambda_{ep} = 0,58$ , и это значение втрое выше, чем  $\lambda_{ep}$  для  $LaOFeAs$  ( $\sim 0,2$  [129]). Оценка критической температуры для  $LaONiP$  по модели Элиашберга дает  $T_c \sim 2,6$  К, что хорошо согласуется с экспериментальным результатом. Таким образом,  $LaONiP$ , в отличие от рассмотренных ранее оксиарсенидов, следует отнести к обычным низкотемпературным БКШ-сверхпроводникам с электрон-фононным механизмом спаривания.

Расчеты для серии оксисмугтитов  $LaOMBi$  ( $M = V, Cr, \dots, Ni, Cu$ ) [187, 188] позволили установить, что на границе магнитной нестабильности этого ряда расположена фаза  $LaONiBi$ , тогда как  $LaOFeBi$ , в отличие от изоэлектронного  $LaOFeAs$ , имеет на атомах железа заметные локальные магнитные моменты (рис. 14г, д). Это позволило предположить [187] наличие сверхпроводимости  $LaONiBi$ , что и было затем успешно подтверждено экспериментально [30].

Проведен [181] теоретический анализ воздействия на ПФ  $LaOFeAs$  внешнего давления. Установлено, что под действием внешнего давления меняется топология электронных листов поверхности Ферми — за счет возрастания орбитального вырождения, что оказывается подобным эффекту, получаемому при допировании оксиарсенида фтором. В свою очередь, возрастание орбитального вырождения на ПФ может привести к сильным межорбитальным флуктуациям и, как следствие, к межорбитальному спариванию, которому отводят [181] решающую роль в механизме сверхпроводимости оксиарсенидов. На примере нестехиометрических фаз  $LnO_{0,85}FeAs$  ( $Ln = Sm$  и  $Nd$ ) с отрицательными коэффициентами сжатия  $dT_c/dP = -1,8$  К ГПа $^{-1}$  ( $NdO_{0,85}FeAs$ )  $dT_c/dP = -1,4$  К ГПа $^{-1}$  ( $SmO_{0,85}FeAs$ ) проведен [197] анализ влияния внешнего давления на величину  $N(E_F)$ , которая, как следует из результатов расчетов, монотонно уменьшается при повышении давления от 0 до 12 ГПа.

На основе расчетов распределения электронной плотности в кристалле  $LaOFeAs$  построено [198] распределение позитронного потенциала  $V^+$  как инвертированного кулоновского потенциала  $V_{Coul}$  с учетом электрон-позитронной корреляции ( $V^+ = -V_{Coul} + V_{corr}$ ) и вычислены волновые функции позитронов. Обнаружено, что позитронная плотность будет максимальной в межатомных порах плоскости атомов La вблизи атомов As, а также может быть частично локализована вблизи атомов Fe. Делается вывод о том, что метод аннигиляции позитронов может быть использован для экспериментального исследования топологии поверхности Ферми этих материалов.

**4.1.2. Корреляционные эффекты.** Влияние кулоновских корреляций (см. обзор [199]) на электронные состояния 1111-оксипниктидов обсуждалось на примере  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  [15, 200],  $SmO_{1-x}F_xFeAs$  [201] и  $LaOFeAs$  [130] с привлечением результатов расчетов в рамках теории динамического среднего поля (dynamical mean field theory, DMFT) с использованием метода LDA + DMFT. Согласно [15, 202] оксипниктиды в нормальном состоянии относятся к семейству сильнокоррелированных металлов; причем учет корреляций должен существенно влиять на положение 3d-полосы Fe, сдвигая ее спектральный максимум (относительно такого по данным LDA-расчетов) на  $\sim 3,5$  эВ вниз от  $E_F$  [15]. Напротив, результаты [130] свидетельствуют о малом воздействии кулоновских корреляций на структуру энергетических состояний  $LaOFeAs$ : энергия кулоновского отталкивания  $U = 4,0$  эВ не превышает ширины зоны  $W \sim 4$  эВ. Согласно [130] хаббардовские подзоны имеют малую интенсивность, а основной пик плотности состояний 3d-полосы Fe по LDA- и LDA + DMFT-оценкам находится в интервале энергий на 1,2–0,8 эВ меньших  $E_F$ , что хорошо соответствует данным экспериментов по рентгеновской эмиссии [125]. Причины противоречивости выводов [15, 201] и [130] пока не ясны и этот вопрос требует дальнейших исследований. В частности, авторы [202] отмечают, что получаемые в расчетах оценки  $U$  и  $J$  для 3d-электронов Fe значительно зависят от используемого базиса. В результате расчетов для  $LaOFeAs$  в базисах  $O\ 2p + As\ 4p + Fe\ 3d$ -орбиталей и в базисе только Fe 3d-орбиталей были получены значения  $U = 3-4$  эВ и  $U = 0,8$  эВ соответственно.

Весьма интригующими и требующими дальнейших исследований представляются результаты работы [200], авторы которой обратили внимание (на примере  $LaO_{1-x}F_xFeAs$ ) на значительное завышение вычисленных как стандартными методами LDA, LDA + GGA, так и методом LDA +  $U$  величин магнитных моментов атомов Fe:  $\sim 1-2 \mu_B$  — в сравнении с величинами 0,2–0,35  $\mu_B$ , получаемыми, например, при экспериментальных исследованиях оксипниктидов с использованием методов нейтронной дифракции [20], мессбауэровской [144] или мюонной [145] спектроскопии. Как известно, при положительных величинах кулоновского потенциала  $U$  изменится локализация d-электронов, а ММ атомов возрастают. Проведены [200] модельные расчеты для отрицательных значений  $U$  (что может иметь место в случае  $J > U$ ). Обнаружено, что экспериментальные величины ММ Fe воспроизводятся при отрицательных значениях  $U \sim -1$ , которые могут быть [200] связаны с

магнитной природой оксиарсенидов, в частности с наличием волн спиновой плотности (ВСП).

## 4.2. Моделирование свойств оксиниктидов

**4.2.1. Магнитные свойства.** Определенное внимание при зонных расчетах уделяется описанию магнитной структуры оксиарсенидов и родственных им фаз.

В ряде стандартных зонных LDA-расчетов LaOFeAs трактуется [14, 15] как немагнитный металл с возможными ферромагнитными (ФМ) или антиферромагнитными (АФМ) флуктуациями. Более детальные расчеты показали, что для LaOFeAs АФМ-состояние более устойчивое, чем немагнитное [126, 182], причем АФМ-состояние имеет [107, 159, 178] особый тип упорядочения — в виде полос (stripe-like) (рис. 15а, б), что подтверждается данными нейтронного рассеяния [20]. Аналогичный тип АФМ-упорядочения недавно определен [203] в нейтронных экспериментах для NdOFeAs (рис. 15а, б).

Найдены сравнительные оценки [8] энергий шести вероятных состояний LaOFeAs — немагнитного, ферромагнитного и четырех типов антиферромагнитного состояния: АФМ-G, АФМ-S, АФМ-CE1 и АФМ-CE2 (рис. 15в–е). Как видно из табл. 6, основным состоянием LaOFeAs является антиферромагнитное состояние типа S (stripe-like), при котором система является "плохим" металлом с очень низкой плотностью состояний на уровне Ферми, что согласуется с отсутствием сверхпроводимости недопированного LaOFeAs. Отмечается [8], что энергетический выигрыш при стабилизации АФМ-S-состояния весьма мал и эта система может принимать большое число других метастабильных АФМ-конфигураций. Кроме того, формирование АФМ-структуры может сопровождаться орбитальным упорядочением с последующим структурным переходом кристалла оксиарсенида из тетрагональной симметрии в орторомбическую. Однако расчет LaOFeAs для АФМ-S-состояния дает величину магнитного момента на атомах Fe около  $2\mu_B$ , что много выше экспериментального значения  $0,26–0,36\mu_B$  [144, 145]. Как видно из табл. 6, наиболее близкий к экспериментальному результату ММ Fe получен для ФМ-состояния.

Авторы работы [204] обратили внимание на принципиальное различие магнитных состояний изоструктурного и изоэлектронного оксифосфида LaOFeP, который

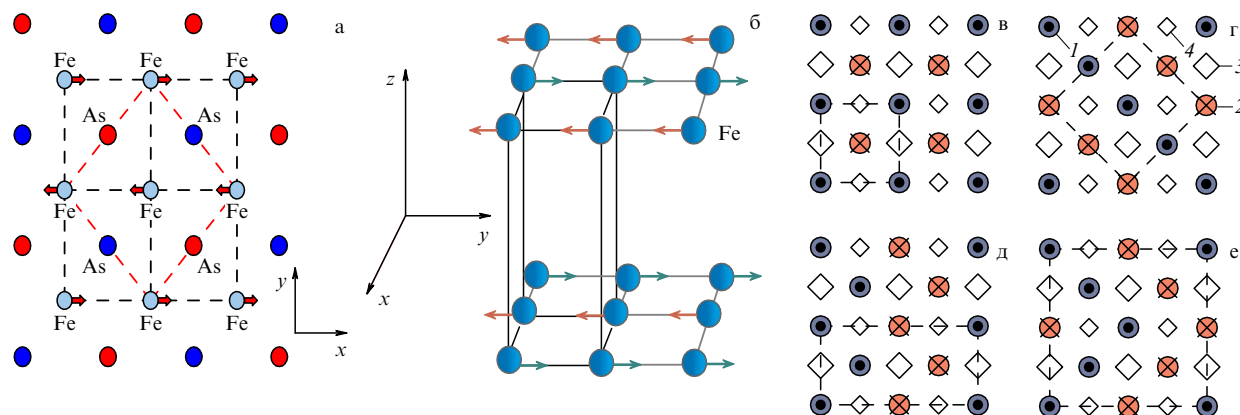
**Таблица 6.** Полные энергии  $\Delta E_{\text{tot}}$  (относительно энергии немагнитного состояния) и магнитные моменты атома Fe [ $\mu_B$ ] для ферромагнитного и возможных типов АФМ упорядочения спинов в LaOFeAs [8]

| Магнитная структура* | $-\Delta E_{\text{tot}}$ , эВ на формульную единицу** | ММ Fe**     |
|----------------------|-------------------------------------------------------|-------------|
| ФМ                   | 0,004                                                 | 0,40        |
| АФМ-G                | 0,080 (0,016)                                         | 1,89 (1,51) |
| АФМ-S                | 0,174 (0,098)                                         | 2,12 (2,00) |
| АФМ-CE1              | 0,064                                                 | 1,88        |
| АФМ-CE2              | 0,116                                                 | 2,12        |

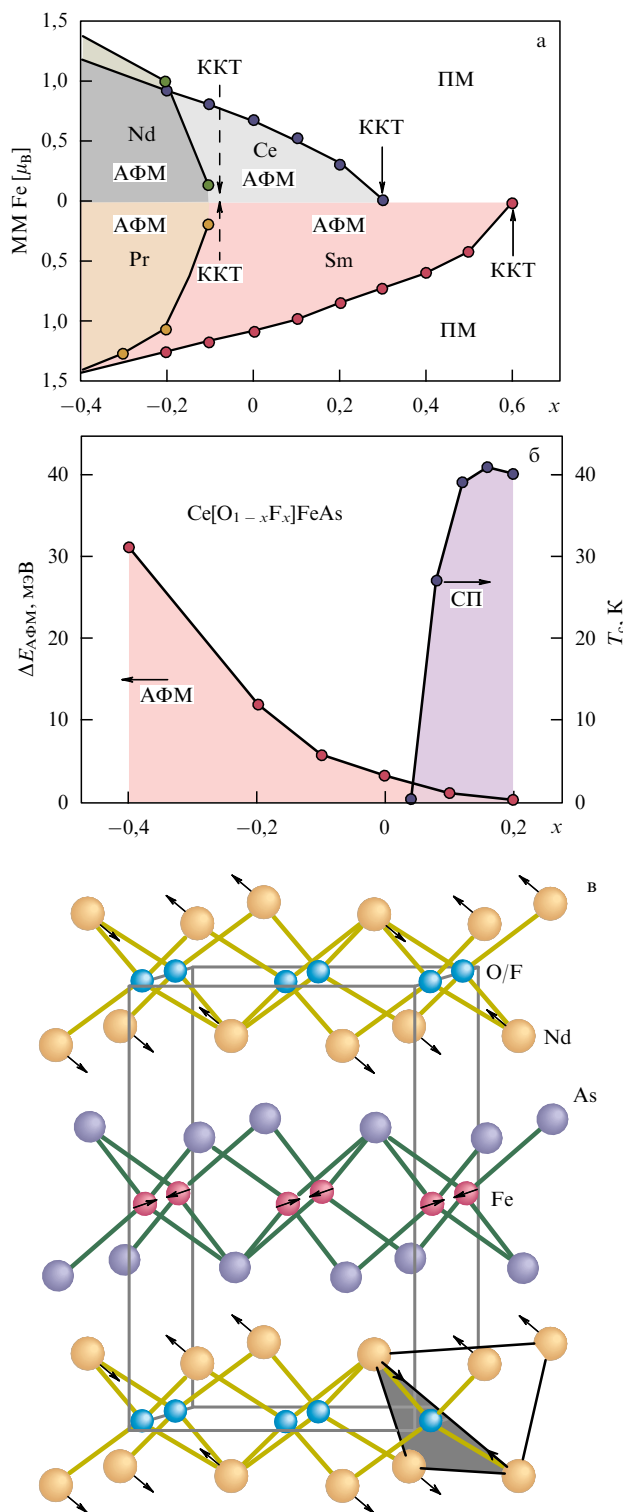
\* См. рис. 15.

\*\* В скобках приведены значения для релаксированных структур.

является немагнитным металлом, и антиферромагнетика оксиарсенида LaOFeAs и высказали предположение, что при  $T = 0$  эти системы находятся вблизи критической квантовой точки (ККТ) фазового перехода АФМ  $\leftrightarrow$  парамагнетик. Для поиска магнитных ККТ в ряде СП-оксиарсенидов проведены [204] расчеты (в приближении виртуального кристалла) магнитных фазовых диаграмм соединений  $Ln\text{OFeAs}$  ( $Ln = \text{Pr, Nd, Sm, Ce}$ ), допированных электронами или дырками. Недопированные  $Ln\text{OFeAs}$  ( $Ln = \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$ ) — парамагнетики, тогда как оксиарсениды  $Ln\text{OFeAs}$ , где  $Ln = \text{La, Sm}$  и  $\text{Ce}$ , являются антиферромагнетиками с ММ на атомах железа  $1,62\mu_B$ ,  $1,08\mu_B$  и  $0,66\mu_B$  соответственно. Магнитная картина для допированных кристаллов  $Ln\text{OFeAs}$  показана на рис. 16а. Так,  $\text{PrOFeAs}$  и  $\text{NdOFeAs}$  переходят в АФМ-состояние при критической концентрации дырок  $x \sim 0,075$ , тогда как АФМ-структура  $\text{CeOFeAs}$  и  $\text{SmOFeAs}$  разрушается при достижении концентрации электронных допантов 0,25 и 0,60 соответственно. На рисунке 16б представлена разница между энергиями АФМ-состояния и немагнитного состояния допированного  $\text{CeOFeAs}$  и экспериментальная зависимость  $T_c$  от концентрации электронного допанта (фтора). Видно, что область АФМ-нестабильности и область сверхпроводимости перекрываются, а ККТ находится в последней. Магнитные ККТ других оксиниктидов также расположены вблизи их областей СП.



**Рис. 15.** (а, б) Тип АФМ-упорядочения спинов атомов Fe (в слоях FeAs) в виде полос (stripe-like) для (а) LaOFeAs [178] и (б) NdOFeAs [203]. (в–е) Типы АФМ-упорядочения в FeAs-слое для оксиарсенида LaOFeAs [8]: (в) АФМ-G, (г) АФМ-S, (д) АФМ-CE1 и (е) АФМ-CE2. 1 и 2 — атомы Fe со спином "вверх" (1) и "вниз" (2), 3 и 4 — атомы As в верхней (3) и нижней (4) по отношению к "центральной" сетке атомов Fe атомных сетках мышьяка.



**Рис. 16.** (а) Величина магнитного момента (ММ) атомов Fe для допированных дырками ( $x < 0$ ) и электронами ( $x > 0$ ) оксиарсенидов  $\text{LnOFeAs}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  и  $\text{Ce}$ ), (б) разность  $\Delta E_{\text{АФМ}}$  между энергиями АФМ-состояния и немагнитного состояния и температура  $T_c$  сверхпроводящего перехода для допированного фтором  $\text{CeOFeAs}$  [203]. Обозначены области антиферромагнитного (АФМ), парамагнитного (ПМ) и сверхпроводящего (СП) состояний систем и критические квантовые точки (ККТ). (в) АФМ-структуры подрешеток Nd и Fe по данным нейтронной дифракции [209].

Таким образом, возникновение сверхпроводимости в оксиарсенидах в окрестности их магнитных ККТ, т.е. вблизи границы магнитной неустойчивости, может сви-

детельствовать о важной роли магнитных флуктуаций в механизме спаривания для этих сверхпроводников. Подобные корреляции между магнетизмом, ККТ и сверхпроводимостью отмечались также для ряда систем с тяжелыми фермионами, таких как  $\text{CeRhIn}_5$  [205],  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [206, 207] или  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  [208].

В подавляющем большинстве работ, посвященных изучению магнитной структуры оксипниктидов, основное внимание уделяется спиновому состоянию сеток атомов железа. В связи с этим обратим внимание на недавнюю работу [209], в которой на примере  $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  рассмотрена роль 4f-подрешетки металла (Nd) в формировании общей магнитной структуры оксиарсенидов. С помощью метода дифракции нейтронов установлено, что при низких температурах дальний АФМ-порядок образуется как в подрешетке железа, так и в подрешетке неодима (рис. 16в), причем по оценкам [209] магнитные моменты атомов Fe и Nd составляют около  $0,9 \mu_B$  и  $1,55 \mu_B$  соответственно.

**4.2.2. Механические характеристики.** Интерес к изучению параметров упругости новых оксипниктидных СП-материалов обусловлен несколькими обстоятельствами. Прежде всего, константы упругости  $C_{ij}$  СП-кристаллов могут быть связаны с такими важными параметрами сверхпроводимости, как температура Дебая  $\Theta_D$  и константа электрон-фоонного взаимодействия  $\lambda$  [210]. Известен ряд эмпирических коррелятивных соотношений между  $T_c$  и механическими характеристиками сверхпроводников [211], согласно которым высокие значения  $T_c$ , как правило, имеют материалы с малыми величинами модуля объемного сжатия  $B$ , т.е. высокой сжимаемостью  $\beta$ . Действительно, для многих систем с повышенными  $T_c$  (таких как  $\text{YBCO}$ ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{MgCNi}_3$ ,  $\text{LnM}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{Ln}_2\text{C}_2\text{X}_2$  и т.д.) модули сжатия оказываются не более  $B \leq 200$  ГПа ( $\beta \geq 0,005$  ГПа<sup>-1</sup>) [210–216]. С другой стороны, СП-переход (до  $T_c \sim 11$  К) обнаружен для такого сверхтвердого материала, как допированный бором алмаз [217, 218].

В связи с принципиальной возможностью использования СП-оксипниктидов для генерации высоких магнитных полей (см. раздел 4.2.1) встает вопрос о механической устойчивости таких магнитов, материал которых подвергается воздействию большой силы Ампера.

Проведены [193] расчеты механических параметров моно- и поликристаллического  $\text{LaOFeAs}$  — базисной фазы новых СП. Шесть независимых коэффициентов упругости этого тетрагонального кристалла ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  и  $C_{66}$ ) (табл. 7) оказались положительными и удовлетворяющими известному критерию Борна механической устойчивости 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  $2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0$ . Расчетный фактор механической анизотропии  $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 0,65$ . Вычисление модулей упругости — объемного сжатия  $B$  и сдвига  $G$  — выполнено в двух аппроксимациях — Войгта (V) и Реусса (R) (см. [219]):

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

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

$$G_R = 15 \left( 18 \frac{B_V}{C^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1},$$

**Таблица 7.** Параметры упругости в приближениях Войгта (V) и Реусса (R) для монокристалла LaOFeAs и в модели Войгта–Реусса–Хилла (VRH) для керамики из кристаллов LaOFeAs

| Монокристалл                                  |          |         |
|-----------------------------------------------|----------|---------|
| Константы упругости, ГПа                      | $C_{11}$ | 191,9   |
|                                               | $C_{12}$ | 55,9    |
|                                               | $C_{13}$ | 61,6    |
|                                               | $C_{33}$ | 144,8   |
|                                               | $C_{44}$ | 44,1    |
|                                               | $C_{66}$ | 77,9    |
| Модуль сжатия, ГПа                            | $B_V$    | 98,5    |
|                                               | $B_R$    | 97,2    |
| Модуль сдвига, ГПа                            | $G_V$    | 56,5    |
|                                               | $G_R$    | 55,9    |
| $B_V/G_V$                                     |          | 1,74    |
| Керамика                                      |          |         |
| Модуль сжатия $B_{VRH}$ , ГПа                 |          | 97,9    |
| Сжимаемость $\beta_{VRH}$ , ГПа <sup>-1</sup> |          | 0,01022 |
| Модуль сдвига $G_{VRH}$ , ГПа                 |          | 56,2    |
| Модуль Юнга $Y_{VRH}$ , ГПа                   |          | 141,5   |
| Отношение Пуассона $\nu$                      |          | 0,259   |

где  $C^2 = (C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2$ ,  $M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$ . Результаты представлены в табл. 7. Поскольку оксидарсениды обычно синтезируют в виде поликристаллических образцов (см. табл. 1), проведены оценки параметров упругости для LaOFeAs-керамики. Для расчетов керамик — поликристаллических систем, представляющих собой агрегированную смесь микрокристаллитов со случайной взаимной ориентацией, применяли процедуру усреднения величин, получаемых по схемам Войгта и Реусса. Для этой цели использовалась аппроксимация Войгта–Реусса–Хилла (VRH) (см. [219]) для получения величин усредненных модулей сжатия  $B_{VRH} = 1/2(B_V + B_R)$  и сдвига  $G_{VRH} = 1/2(G_V + G_R)$ , затем для керамик определялись модули Юнга  $Y_{VRH}$ , отношение Пуассона  $\nu$  и сжимаемость  $\beta_{VRH} = 1/B_{VRH}$  (табл. 7).

Поскольку по результатам расчета  $B_{VRH} > G_{VRH}$ , параметром, лимитирующим механическую стабильность LaOFeAs, является модуль сдвига  $G_{VRH}$ . Модуль сжатия  $B$  весьма мал ( $\sim 98$  ГПа): меньше, чем для других СП-материалов, например, для  $MgB_2$  ( $B \sim 122$ – $161$  ГПа [220]),  $MgCNi_3$  ( $B \sim 172$ – $210$  ГПа [221]),  $YBCO$  ( $B \sim 200$  ГПа) и  $YNi_2B_2C$  ( $B \sim 200$  ГПа [212]). Таким образом, по сравнению с другими сверхпроводниками LaOFeAs является мягким материалом и обладает высокой сжимаемостью:  $\beta \sim 0,0102$  ГПа<sup>-1</sup>.

Наконец, согласно критерию [222], материал является хрупким, если  $B/G < 1,75$ . Для LaOFeAs  $B/G \sim 1,74$ , т.е. этот материал находится на границе хрупкости. Величина отношения Пуассона  $\nu$  для ковалентных систем мала ( $\nu \sim 0,1$ ), тогда как для ионных кристаллов  $\nu \sim 0,25$  [223]. Кроме того, для ковалентных и ионных

систем известны соотношения  $G \sim 1,1B$  и  $G \sim 0,6B$  соответственно. Для LaOFeAs  $\nu \sim 0,26$  и  $G_V/B_V \sim 0,58$ , что подтверждает ионный тип межслоевых взаимодействий (см. рис. 13г).

#### 4.3. Теоретические модели сверхпроводимости в оксипниктидах

Изложенные в разделах 4.1, 4.2 сведения о зонной структуре и свойствах СП-оксипниктидов активно привлекались при разработке теоретических моделей, направленных на развитие представлений о механизмах сверхпроводимости и магнетизма в этих материалах. Сразу отметим, что в большинстве таких работ используются достаточно известные модельные представления о различных "нетрадиционных" механизмах спаривания (например, механизмов за счет взаимодействия со спиновыми флуктуациями и т.д., предложенных ранее для описания купратных ВТСП (см. обзор [224])), которыми "заменяют" традиционный электрон-фононный механизм для FeAs-сверхпроводников. Кратко рассмотрим основные из них.

Предложена так называемая минимальная модель [128], включающая в рассмотрение пять 3d-орбиталей Fe; сделан вывод о том, что моды спиновых флуктуаций могут определять нестандартный механизм s-спаривания. Рассмотрена возможность описания СП-состояния как следствия кулоновских взаимодействий d-электронов атомов Fe [225, 226]. Высказано предположение [227] о том, что СП-состояния d-симметрии в оксипниктидах могут возникать после разрушения дальнего магнитного порядка (волн спиновой плотности с переменным направлением магнетизации) в результате допирования этих систем.

Развита модель [228] строения сверхпроводящего FeAs-слоя, в которой основное внимание уделено эффекту вырождения  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталей Fe в кристаллическом поле. Модель позволяет описать антиферромагнитное состояние базисных фаз и предсказывает d-тип СП-состояний при их допировании. Авторы работы [13] показали, что согласно теории среднего поля наиболее вероятное основное СП-состояние может иметь тип  $d_{xy}$  или  $d_{xy} + id_{x^2-y^2}$ , причем второе состояние будет реализовываться в допированных системах при понижении температуры. Преобладающая роль  $d_{xy}$ -типа сверхпроводящего состояния принята также в модели [229]. Ряд других попыток описать в рамках модельных подходов тип спаривания, а также сосуществование магнетизма и сверхпроводимости предпринят в работах [18, 230–234].

В рамках четырехзонной модели развиты [235] представления о магнитных экситонах и поведении спиновой магнитной восприимчивости в СП-оксипниктидах. Показано, что спектр спиновых флуктуаций имеет антиферромагнитный тип за счет как межзонного, так и внутризонного рассеяния; обсуждены особенности спектров магнитных экситонов в области СП-состояния системы.

Автор работы [236] предлагает механизм СП, подразумевающий возникновение в допированных оксипниктидах немагнитных биполяронов, бозе-конденсация которых может стать причиной сверхпроводимости (см. также [237, 238]). Применимость другого, так называемого дырочного, механизма сверхпроводимости (см. [239]) для описания оксипниктидов анализируется в [240].

Предложена [241] также "универсальная модель" сверхпроводимости, подразумевающая спаривание электронов с параллельными спинами и существование в оксиарсенидах выделенных зарядовых и магнитных "полос" (вихревых линий), которая использована для описания воздействия внешнего давления на температуру перехода. Эта модель применена в [242] для расчета оптимального уровня допирования СП-оксипниктидов. О возможном механизме сверхпроводимости, сочетающем в себе спаривание электрон–электрон и электрон–дырка вследствие соответственно электрон-фононных и кулоновских взаимодействий сообщается в работе [243].

Предложен ряд эффективных гамильтонианов [133, 244–247], на основе которых рассмотрено поведение электронов и дырок, магнитные характеристики, типы симметрии спаренных состояний и каналы спаривания в Fe-содержащих оксипниктидах. В рамках теории групп проведена [248, 249] классификация СП-состояний тетрагональных систем с двумя орбиталями.

В работах [106, 250–254] развиваются микроскопические модели магнитных характеристик оксипниктидов: взаимосвязи спиновых волн, типов спаривания и топологии поверхности Ферми [250, 251], типов сверхобменных взаимодействий между атомами Fe и магнитных возмущений [252], магнитных состояний с учетом различной степени делокализации валентных электронов [252]. Обсуждена [106] конкурентная роль двух типов ближних сверхобменных взаимодействий в формировании сосуществующих коллинеарных АФМ-систем в двух подрешетках и разрушении магнитного порядка при дырочном или электронном допировании оксипниктидов.

В целом, можно отметить, что, несмотря на множество предложенных микроскопических моделей [13, 106, 133, 128–136, 240–254], природа конкуренции (или сосуществования) магнитных и сверхпроводящих явлений, как и механизм спаривания в оксипниктидных материалах, остается предметом дискуссий.

## 5. Новые сверхпроводники на основе тройных арсенидов $AFe_2As_2$ : 122-фазы

Открытие [1–35] сверхпроводимости материалов на основе четырехкомпонентных слоистых оксиарсенидов  $LnOFeAs$  (1111-фазы) стимулировало активные поиски новых сверхпроводников среди других родственных соединений.

Особое внимание привлек [255] арсенид  $BaFe_2As_2$  — представитель обширного семейства трехкомпонентных 122-фаз со структурным типом  $ThCr_2Si_2$  [85, 256–261]. Этот арсенид, подобно 1111-оксиарсенидам  $LnOFeAs$ , имеет слоистую тетрагональную структуру, которая образована чередующимися слоями  $FeAs$  и атомными сетками бария; как и в кристаллах  $LnOFeAs$ , в  $BaFe_2As_2$  молекулярные  $FeAs$ -слои состоят из сопряженных тетраэдров  $FeAs_4$  (см. рис. 1). Изучение физических свойств  $BaFe_2As_2$  [255] показало, что это соединение (парамагнетик) при  $T = 140$  К претерпевает фазовый переход, четко фиксируемый на температурных зависимостях теплопроводности, проводимости и магнитной восприимчивости. Аналогичная аномалия свойств при близких температурах присуща  $LaOFeAs$ , из чего был сделан вывод [255], что арсенид  $BaFe_2As_2$  является перспективной матрицей для получения новых сверхпроводников.

Вскоре это предположение блестяще подтвердилось: в образцах допированного калием арсенида  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  обнаружен [38] переход в сверхпроводящее состояние с максимальной температурой  $T_c \sim 38$  К для состава  $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$ ; затем был синтезирован ряд подобных сверхпроводящих материалов с близкими значениями  $T_c$ . Заметим, что среди "идеальных" (недопированных) тройных  $ThCr_2Si_2$ -подобных фаз известно несколько низкотемпературных ( $T_c < 5$  К) сверхпроводников:  $LaIr_2Ge_2$ ,  $LaRu_2P_2$ ,  $YIr_{2-x}Si_{2+x}$  и  $BaNi_2P_2$  [39, 85, 258–262].

К настоящему времени синтезирован ряд сверхпроводящих материалов на основе тройных арсенидных фаз  $AFe_2As_2$  ( $A$  — щелочноземельный металл), получены новые сведения об их структурных, проводящих, магнитных, электронных свойствах. Сразу отметим, что в слоистых 122-фазах  $AFe_2As_2$  (как и в 1111-фазах  $LnOFeAs$ ) проводимость имеет резко анизотропный характер и осуществляется исключительно за счет состояний  $FeAs$ -слоев и арсениды  $AFe_2As_2$  переходят в сверхпроводящее состояние в результате их допирования. В то же время в отличие от  $LnOFeAs$  обсуждаемые 122-фазы  $AFe_2As_2$  не содержат кислорода и редкоземельных элементов.

### 5.1. Синтез и кристаллическая структура 122-фаз и сверхпроводящих материалов на их основе

Как и в случае 1111-фаз, одним из основных методов получения образцов тройных  $AFe_2As_2$ -фаз и сверхпроводящих материалов на их основе является твердофазный синтез (ТС). Как правило, в качестве реагентов используют исходные простые вещества (см. табл. 2).

Например, *поликристаллические* образцы  $BaFe_2As_2$  получали [255] из смеси чистых  $Ba$ ,  $Fe$  и сублимированного  $As$  (взятых в соотношении 1,05:2:2), которую помещали в тигель из  $Al_2O_3$  и затем запаивали (в атмосфере чистого аргона) в кварцевую трубку. На первой стадии шихту нагревали до  $T = 1123$  К со скоростью  $50$  К  $ч^{-1}$ , выдерживали при этой температуре  $10$  ч и затем охлаждали до комнатной температуры. Затем продукт гомогенизировали (размолом в агатовой ступке) и вновь отжигали при  $T = 1173$  К в течение  $25$  ч. После охлаждения продукт вновь гомогенизировали, прессовали в таблетки и нагревали до  $T = 973$  К. В итоге получали порошок черного цвета, устойчивый на воздухе. Фазовый анализ показал, что в приготовленных по данной методике образцах  $BaFe_2As_2$  содержание примесных фаз не превышает  $1\%$ . Сходные способы использованы для синтеза других арсенидов: ( $SrFe_2As_2$ ,  $KFe_2As_2$ ,  $CsFe_2As_2$ ) (см. табл. 2). Для получения сверхпроводящих (допированных) материалов на основе этих фаз также часто используют ТС простых веществ (см. табл. 2).

Другой способ предполагает применение в качестве прекурсоров ряда бинарных фаз. При этом синтез включает в себя несколько этапов. Например, при синтезе образцов  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  [41] на первом этапе ТС из простых веществ получали арсениды соответствующих металлов:  $SrAs$ ,  $KAs$  и  $Fe_2As$ . Затем порошки этих арсенидов смешивали, прессовали в таблетки, которые заворачивали в танталовую фольгу, запаивали в кварцевую трубку в атмосфере  $Ar$  и отжигали при температуре  $750–900^\circ C$  в течение  $24$  ч. Авторы работы [42] для получения СП  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  применили "смешанный" способ, используя в качестве исходных реаген-

**Таблица 8.** 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                                                     | $T_c^{\text{max}}, \text{K}^*$ | Параметры ячейки |                |        | Литература |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|----------------|--------|------------|
|                                                          |                                | $a, \text{нм}$   | $c, \text{нм}$ | $c/a$  |            |
| $\text{KFe}_2\text{As}_2$                                | 3,8                            | 0,3841           | 1,3839         | 3,6026 | [41]       |
| $\text{CsFe}_2\text{As}_2$                               | 2,7                            | 0,3889           | 1,5006         | 3,8582 | [41]       |
| $\text{CaFe}_2\text{As}_2$                               | —                              | 0,3912           | 1,1667         | 2,9824 | [80]       |
| $\text{CaFe}_2\text{As}_2$                               | —                              | 0,3872           | 1,1730         | 3,0294 | [81]       |
| $\text{SrFe}_2\text{As}_2$                               | —                              | 0,3924           | 1,238          | 3,1549 | [37]       |
| $\text{SrFe}_2\text{As}_2$                               | —                              | 0,3961           | 1,2376         | 3,1245 | [41]       |
| $\text{BaFe}_2\text{As}_2$                               | —                              | 0,3944           | 1,3115         | 3,3256 | [79]       |
| $\text{EuFe}_2\text{As}_2$                               | —                              | 0,3910           | 1,2136         | 3,1036 | [43]       |
| $\text{EuFe}_2\text{As}_2$                               | —                              | 0,3907           | 1,2114         | 3,1006 | [78]       |
| $\text{Ca}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$   | $\sim 20$                      | 0,3829           | 1,1862         | 3,0979 | [81]       |
| $\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$    | 37                             | 0,3863           | 1,3554         | 3,5091 | [79]       |
| $\text{Sr}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$   | 37                             | 0,3906           | 1,3701         | 3,5080 | [41]       |
| $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$    | 38                             | 0,3909           | 1,3212         | 3,3799 | [38]       |
| $\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{Fe}_2\text{As}_2$  | $\sim 30$                      | 0,3919           | 1,3256         | 3,3825 | [38]       |
| $\text{Ba}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{Fe}_2\text{As}_2$ | —                              | 0,3957           | 1,2989         | 3,2825 | [42]       |

\* Максимальная температура критического перехода для сверхпроводящих образцов.

тов арсениды металлов ( $\text{BaAs} + \text{FeAs}$ ) в смеси с чистыми веществами ( $\text{Fe} + \text{K}$ ).

Наиболее заметные успехи достигнуты в выращивании *монокристаллических* арсенидов (см. табл. 2). Так, монокристаллы  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  (пластинчатой формы, со средними размерами  $3 \times 3 \times 0,5 \text{ мм}$ ) выращивались [263] методом кристаллизации в расплаве Sn следующим образом. Смесь  $\text{Sr} + \text{Fe} + \text{As}$  обжигали при  $T = 850^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, размалывали и затем вновь отжигали при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Полученный продукт (который состоял в основном из  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  с 5 % примесной фазы  $\text{FeAs}$ ) размельчали и помещали в расплав олова в соотношении  $\text{SrFe}_2\text{As}_2 : \text{Sn} = 1 : 48$ . Ампулу запаивали, нагревали до  $T = 1000^\circ\text{C}$  и затем постепенно охлаждали до  $T = 500^\circ\text{C}$  в течение 36 ч. На завершающей стадии (при  $T = 500^\circ\text{C}$ ) олово отфильтровывали от кристаллов  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ .

По сходной методике (в расплаве Sn) удастся вырастить монокристаллы СП-фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  и  $\text{A}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [45], используя в качестве стартовых простые вещества. Сообщается [78] о синтезе монокристаллов  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  (из чистых веществ:  $\text{Eu} + \text{Fe} + \text{As}$ ) по методу Бриджмена. Для получения высококачественных монокристаллов  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  применен метод спонтанной кристаллизации [44]. Ряд других методов синтеза описан в [264, 265].

При нормальных условиях фазы  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  имеют тетрагональную структуру (тип  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ , пространственная группа  $I4/mmm$ ), образованную чередующимися слоями  $\text{FeAs}$  и атомными сетками щелочных (щелочноземельных) металлов  $A$  (см. рис. 1). В ячейке атомы расположены в позициях:  $\text{Fe}: 2d(0,5, 0, 0,25)$ ,  $\text{As}: 4e(0, 0, z_{\text{As}})$  и  $A: 2a(0, 0, 0)$ . Имеющиеся в литературе

данные по параметрам кристаллической структуры обсуждаемых фаз представлены в табл. 8.

Отметим, что семейство тройных  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -подобных фаз весьма велико: включает в себя более 400 соединений. Сведения о параметрах решетки многих из них можно найти в работе [266].

Изучены особенности структурного состояния тройных арсенидов в области низких температур. Отчетливые аномалии на температурных зависимостях электропроводности для поликристаллических керамик  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  при  $T = 140 \text{ К}$  [38, 42, 255],  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  при  $T = 205 \text{ К}$  [37, 40, 41] и  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  при  $T = 170 - 150 \text{ К}$  [80, 81], а также аномалии на зависимостях теплоемкости  $C(T)$  и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для монокристалла  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [79, 52] соответствуют, согласно данным рентгеновской дифракции [79, 267], структурному фазовому переходу второго рода. Результаты экспериментов с использованием нейтронной дифракции (на порошке) [268] указывают на переход кристалла  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  в области низких температур из тетрагональной структуры (пространственная группа  $I4/mmm$ ,  $a = 0,395702 \text{ нм}$ ,  $c = 1,29685 \text{ нм}$ ) в орторомбическую (пространственная группа  $Fmmm$ ,  $a = 0,561587 \text{ нм}$ ,  $b = 0,557125 \text{ нм}$ ,  $c = 1,29428 \text{ нм}$ ), в которой атомы расположены в позициях:  $\text{Fe} 8f(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $\text{As} 8i(0, 0, z_{\text{As}})$ , и  $\text{Ba} 4a(0, 0, 0)$ . Аналогичный переход по данным нейтронографических экспериментов претерпевает  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  [269]. Следует отметить, что в сверхпроводящих (допированных щелочными металлами) арсенидах фазовый переход с понижением температуры не наблюдается.

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 не получено. Изме-

рения, проведенные на единичных образцах, позволяют лишь сделать вывод о том, что при частичном замещении катионов в *A*-подрешетке может происходить анизотропная деформация структуры. Например, кристалл  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  по сравнению с  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  сжат по оси *a* и растянут по оси *c* [42]. Анализ [41] 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 увеличиваются с возрастанием содержания щелочного металла. Однако параметры *a* и *c* изменяются противоположным образом: с возрастанием соотношения *K*/*Sr* параметр *a* уменьшается (от 0,39156 нм для  $\text{Sr}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Fe}_2\text{As}_2$  до 0,38522 нм для  $\text{Sr}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ), тогда как параметр *c* заметно увеличивается. 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  $\text{Sr}_{0,1}\text{K}_{0,9}\text{Fe}_2\text{As}_2$ .

## 5.2. Сверхпроводимость и магнетизм

Как показано в пионерской работе [38], переход в СП-состояние арсенида  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  происходит при частичном замещении двухвалентных атомов бария  $\text{Ba}^{2+}$  одновалентным калием  $\text{K}^{1+}$ , т.е. при дырочном допировании, при этом критическая температура для  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  достигает  $T_c \sim 38$  К. Аналогичный прием позволил получить сверхпроводящие составы на основе  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  посредством допирования его калием и цезием ( $\text{Sr}_{1-x}(\text{K}, \text{Cs})_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ) с очень близкими  $T_c \sim 37\text{--}38$  К [40, 41], а также на основе  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  при допировании его натрием — с  $T_c \sim 20$  К [81].

Однако попытка достичь СП-состояния  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  при его электронном допировании (частичном замещении  $\text{Ba}^{2+}$  трехвалентным  $\text{La}^{3+}$ ) оказалась безуспешной. Определенные надежды как на базисную фазу новых арсенидных СП возлагают на  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ , физические свойства которого подобны [43, 270] физическим свойствам  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  и  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ . Измерения электросопротивления и теплоемкости монокристалла  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  привело авторов работы [78] к заключению о том, что данная фаза является магнитным аналогом СП  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ .

Авторы работы [44] 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. 17а), что максимальное значение  $T_c$  соответствует  $x \sim 0,5\text{--}0,6$ , тогда как при  $x \sim 0,9$  сверхпроводимость в системе исчезает. Согласно измерениям [42], для  $\text{K}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  коэффициент Зеебека *S* имеет положительное и достаточно большое значение. Следовательно, основными носителями в подобных системах (как и в ВТСП-купратах) являются дырки, чем эти системы отличаются от оксиарсенидов, для которых  $S < 0$  [176]. Рассмотрено [41] влияние типа дырочных допантов (калия или цезия) на величину критического поля в сверхпроводящих образцах с близким составом:  $\text{Sr}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  и  $\text{Sr}_{0,6}\text{Cs}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ .

Проведены интересные эксперименты [79] на монокристаллических образцах  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  и  $\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{Fe}_2\text{As}_2$  по изучению анизотропии термодинамических и электромагнитных свойств этих слоистых фаз. В частности, магнитная восприимчивость  $\chi$  при комнатной температуре оказывается близка к изотропной, однако в области пониженных температур ( $T < 85$  К) наблюдалась ее отчетливая анизотропия:  $\chi_{||c} < \chi_{\perp c}$ . Для СП  $\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{Fe}_2\text{As}_2$  измеренный [79] коэффициент анизотропии верхнего критического поля  $\gamma = H_{\perp c}/H_{||c}$  лежит в интервале от 2,5 до 3,5

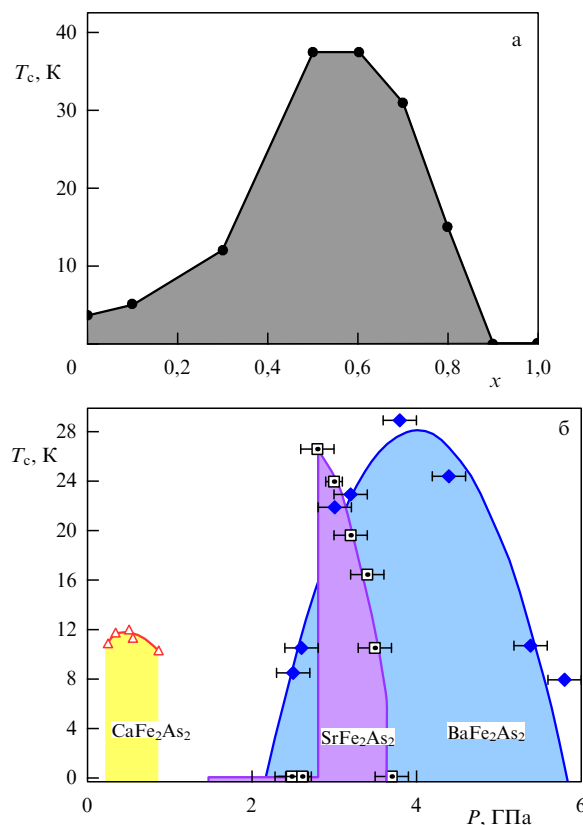
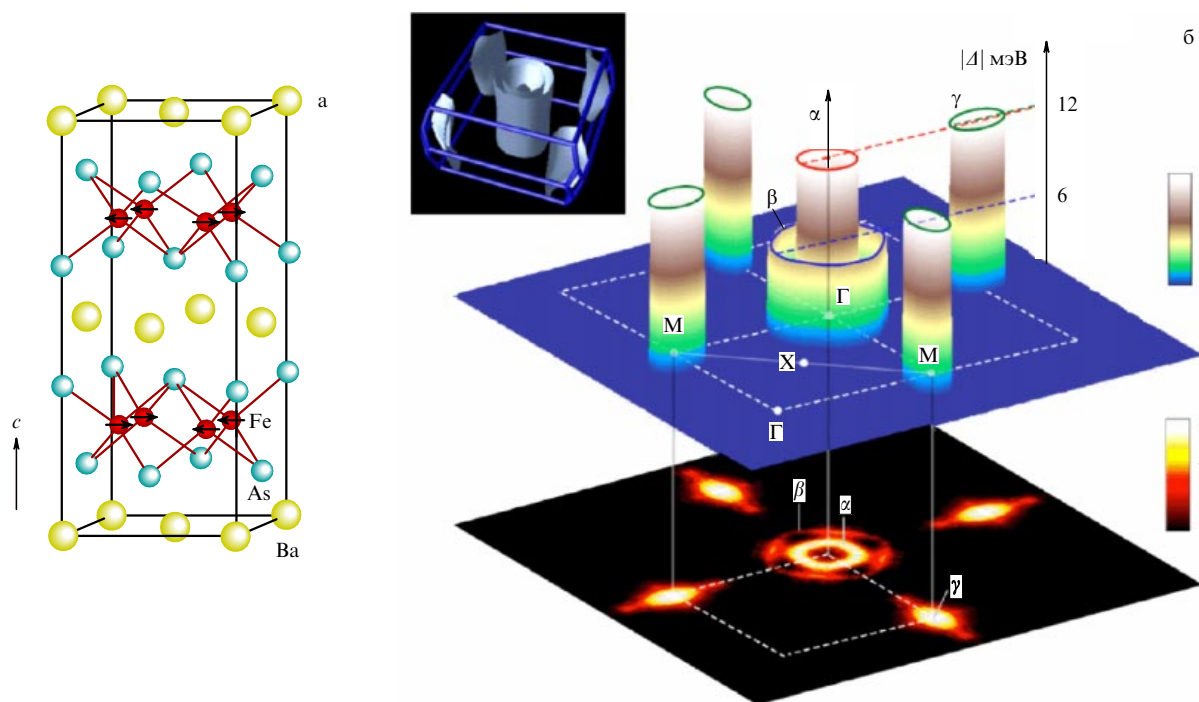


Рис. 17. (а) Зависимость  $T_c$  от состава  $\text{K}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  [41]. (б) Зависимость  $T_c$  от внешнего давления для недопированных фаз  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  и  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [274].

Начаты исследования влияния внешнего давления на свойства 122-фаз [271–273]. Для сверхпроводящего монокристаллического образца  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  обнаружено [271], что с возрастанием давления  $T_c$  линейно уменьшается. Наоборот, для несверхпроводящего  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  обнаружен переход в СП-состояние (при значениях критической температуры до  $T_c \sim 12$  К) [272, 273]. В недавней работе [274] выполнены систематические исследования влияния давления на свойства недопированных  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$ -,  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ - и  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ -фаз и обнаружен их переход в СП-состояние (рис. 17б). При этом в ряду  $\text{CaFe}_2\text{As}_2 \rightarrow \text{SrFe}_2\text{As}_2 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{As}_2$  область перехода в СП-состояние сдвигается в сторону более высоких значений давления, а индуцированная давлением величина  $T_c$  возрастает от  $\sim 12$  К для  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  до  $\sim 29$  К для  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . Последняя величина ( $\Delta T_c \sim 29$  К) является максимальной, из когда-либо полученных при приложении внешнего давления к сверхпроводникам [274].

Параметры СП-состояний допированных дырками 122-фаз обсуждались на основе данных оптической спектроскопии для  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  [275],  $\text{Ba}_{0,55}\text{K}_{0,45}\text{Fe}_2\text{As}_2$  [276], сканирующей туннельной микроскопии для  $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  [277].

Ряд экспериментов проведен с целью исследования взаимосвязи структурных и магнитных характеристик *AFe*<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-фаз. На основе данных оптической спектроскопии [270] для  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  и  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  сделан вывод о спиновой нестабильности этих систем и о возможности формирования в их спектре псевдощели, связанной с волнами спиновой плотности. Согласно данным ЯГР-спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , полученным при  $T = 298$ ,



**Рис. 18.** (а) Магнитная структура BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> по данным нейтронной дифракции [268]. (б) Вид поверхности Ферми Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> по данным фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [283]. На вставке: вид ПФ по данным зонного расчета [284]. Приведены оценки сверхпроводящих щелей [283].

77 и 4,2 К [38] для BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, дальний магнитный порядок в этом кристалле существует при  $T \leq 77$  К. Результаты экспериментов с использованием нейтронной дифракции на BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [268] и CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [278] позволили предположить наличие для их низкотемпературных (орторомбических) фаз АФМ-структуры, образуемой магнитными моментами атомов Fe (рис. 18а). Дополнительная информация о магнитных характеристиках 122-фаз получена с привлечением методов ЯМР-спектроскопии [279, 280],  $\mu$ RS- и ЯГР-спектроскопии [281].

В заключение отметим ряд интересных экспериментов по исследованию электронных свойств и топологии ПФ 122-фаз с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. На основе этих данных реконструирована ПФ AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [282, 283], которая отражает квазидвумерное электронное строение 122-фаз, включает в себя дырочные цилиндры в центре зоны Бриллюэна и электронные листы по ее краям, что хорошо соответствует данным зонного расчета [284] (рис. 18б). Этот же метод применен для анализа эволюции ПФ и обсуждения природы СП-псевдощели при допировании BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> калием [285–287]. Обнаружено [285], что в Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (по сравнению с исходным BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>) происходит возрастание радиуса дырочных цилиндров (центрированных в точке  $\Gamma$  3Б) и сжатие электронных цилиндров ПФ.

### 5.3. Моделирование зонной структуры и свойств 122-фаз

Расчетные методы зонной теории применяли к изучению электронной и магнитной структуры тройных арсенидных 122-фаз: BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [288–290], (Sr, Ba, La) Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [37], (Sr, Ba) Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [284] и допированной фазы Ba<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [288, 289].

Общее представление об особенностях электронного строения указанных фаз дает рис. 19, на котором приведены плотности 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> [288]. Видно, что для BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> в области высоких энергий связи расположены квазиистовные Ba 5р-состояния — в энергетическом интервале от –14,3 до –12,9 эВ — и As 4s-состояния — в интервале от –12,0 до –10,2 эВ, к которым примешиваются довольно незначительные вклады Fe 3d- и Ba 5р-состояний. Валентная зона составлена преимущественно Fe 3d- и As 4р-состояниями. Ее структура (подполосы А–С (рис. 19)) включает в себя область гибридных Fe 3d- и As 4р-состояний, ответственных за ковалентные связи Fe–As (подполосы А, В), тогда как прифермиевская область (подполосы С, D) содержит в основном вклады Fe 3d-состояний. 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 состоянию Ba<sup>2+</sup>.

Таким образом, проводимость в этих фазах будет осуществляться за счет слоев FeAs, причем "внутрислоевые" связи Fe–As имеют значительную ковалентную составляющую, тогда как сами слои FeAs в кристалле взаимодействуют с соседними сетками Ba исключительно посредством ионных связей. Таким образом, эти 122-фазы, как и родственные им 1111-фазы, можно описать как *квазидвумерные ионные металлы* [195].

Вопрос о влиянии кулоновских корреляций на тонкое распределение энергетических зон в AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-фазах остается открытым.

Проведено моделирование магнитной структуры BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [290] в предположении немагнитного, ФМ- и коллинеарного АФМ-состояний с полосным (stripe-ordering) спиновым упорядочением (рис. 5в), которое

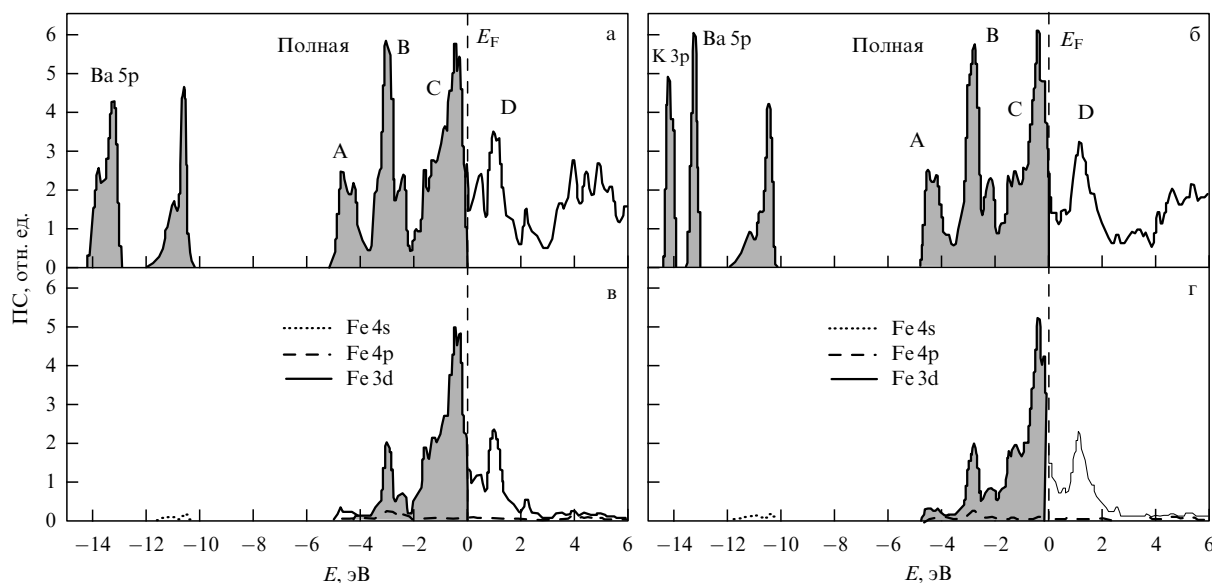


Рис. 19. (а, б) Полные и (в, г) парциальные (для атомов железа) плотности состояний  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  (а, в) и  $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$  (б, г) [288].

согласно энергетическим оценкам оказывается наиболее стабильным. Для этого состояния величина рассчитанного ММ на атом Fe составляет около  $2,6 \mu\text{B}$ . Для АФМ-состояния плотность на уровне Ферми ( $N(E_F) \sim 2,4$  состояний на 1 эВ) заметно уменьшается по сравнению с таковой для немагнитного состояния ( $\sim 3,9$  состояний на 1 эВ). Кроме того, максимальный вклад в  $N(E_F)$  вносят состояния железа со спином, направленным "вниз", тогда как плотность высокоспиновых состояний много меньше, на основании чего авторы работы [290] 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 изменяет характера строения прифермиевских зон и сводится [288] к частичному "опустошению" Fe 3d-подобной подполосы. При этом плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  возрастает на  $\sim 20\%$ , причем исключительно за счет 3d-состояний Fe, тогда как вклады в  $N(E_F)$  состояний As остаются на уровне 4%.

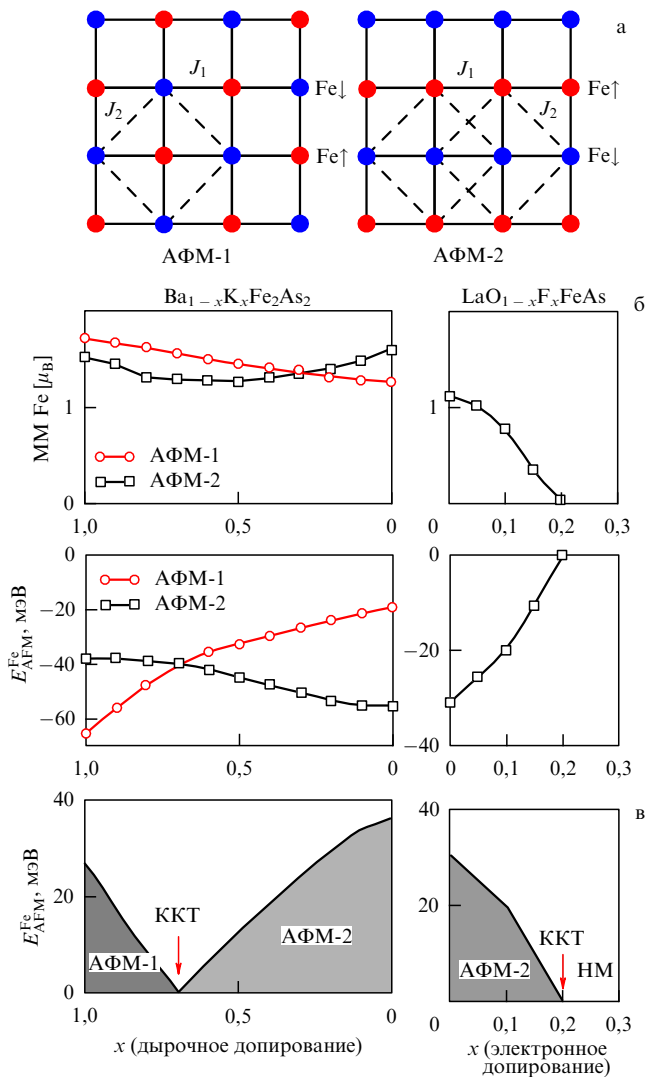
Проведен [289] анализ изменения типа магнитного упорядочения от степени допирования  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . Рассмотрены два типа АФМ-упорядочения (в слое FeAs: АФМ-1 и АФМ-2 (рис. 20а)) при дырочном допировании  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  в сравнении с АМФ-упорядочением в электронно-допированном  $\text{LaOFeAs}$ . Основные результаты показаны на рис. 20б. Во-первых, во всем интервале концентрации дырочного допанта АФМ-состояние  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  оказывается более энергетически выгодным, чем немагнитное (НМ), иными словами, допирование не подавляет магнетизм, в отличие от электронного допирования  $\text{LaOFeAs}$ . Во-вторых, ММ атомов Fe в  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  остаются достаточно постоянными, вне зависимости от соотношения Ba/K, тогда как с возрастанием содержания в системе  $\text{LaOFeAs}$  фтора резко уменьшаются — вплоть до нуля для  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  при  $x = 0,2$ . Наконец, для  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ККТ существует между АФМ-1- и АФМ-2-состояниями (достигается при  $J_2 = J_1/2$ , где  $J_1$  и  $J_2$  — обменные интегралы (рис. 20а), тогда как ККТ на диаграмме  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  разделяет АФМ-2-состояние и немагнитные состояния.

В заключение кратко остановимся на первых теоретических оценках механических характеристик 122-фаз, которые проведены в [291] на примере  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ . Получено, что модуль объемного сжатия этой фазы мал ( $\sim 67$  ГПа), заметно меньше, чем для 1111-фазы —  $\text{LaOFeAs}$  ( $\sim 98$  ГПа (см. табл. 7)). Кроме того, согласно оценкам [291]  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  является хрупким. Показано [291], что  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  механически гораздо менее устойчив, и, очевидно, менее прочен, чем  $\text{LaOFeAs}$ . Качественное объяснение этого факта можно дать с учетом особенностей межатомных связей в этих фазах. Действительно, если для  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  система химической связи включает в себя ковалентные "внутрислоевые" Fe–As-связи и ионные взаимодействия между слоями щелочноземельного металла и слоями FeAs, то для оксиарсенида  $\text{LaOFeAs}$ , помимо указанных, реализуется дополнительная компонента межслоевых LaO–FeAs взаимодействий: ковалентная связь La–As.

## 6. Заключение

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщить результаты первого этапа исследований новых FeAs-сверхпроводников, последовавших за их открытием [1] в феврале 2008 г.

К основным достижениям этого этапа можно отнести следующие. Обнаружен новый класс высокотемпературных ( $T_c \sim 26\text{--}55$  К) сверхпроводников на основе двух родственных семейств слоистых соединений: четырехкомпонентных оксиарсенидов переходных и редкоземельных металлов  $L_n\text{OFeAs}$  — 1111-фазы — и бескислородных тройных арсенидов  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  — 122-фазы. Разработаны эффективные методы синтеза этих сверхпроводящих материалов в поли- и монокристаллическом состоянии. Проведены многочисленные исследования их свойств, в том числе структурных, сверхпроводящих, магнитных и др. В рамках расчетных методов зонной теории определены особенности электронной структуры, химической связи, а также выполнены оценки типов спинового упорядочения и механических характеристик.



**Рис. 20.** (а) Типы антиферромагнитного упорядочения в слое FeAs: АФМ-1 и АФМ-2 для  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  [289]. (б) Магнитные моменты атомов Fe и энергия стабилизации АФМ-состояний (относительно энергии немагнитного состояния  $E_{NM}=0$ ) на один атом Fe для  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  (дырочное допирование) и  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  (электронное допирование) [289]. (в) Фазовые диаграммы, построенные на основе расчетов полных энергий этих 122- и 1111-фаз. Указаны критические квантовые точки и типы АФМ-структур (АФМ-1 и АФМ-2, stripe-like)).

В частности, для большинства исходных (недопированных) 1111- и 122-фаз обнаружен структурный (и магнитный) фазовый переход при понижении температуры, который подавляется при их допировании. Определены основные условия перехода исходных (недопированных) 1111- и 122-фаз в сверхпроводящее состояние. Для 1111-фаз условием такого перехода является электронное или дырочное допирование, которое осуществляется в результате атомных замещений (или создания решеточных вакансий) преимущественно в молекулярных слоях "редкоземельный металл – кислород". Наоборот, переход в сверхпроводящее состояние 122-фаз оказывается возможным либо при их дырочном допировании, либо под воздействием внешнего давления. В последнем случае для 122-фаз обнаружено рекордно высокое повышение температуры критического перехода ( $\Delta T_c \sim 29$  K), достигнутое при приложении внеш-

него давления. Другим рекордным результатом для этого класса СП-материалов являются экстремально высокие значения верхних критических полей  $B_{c2}$ , вплоть до  $\sim 300$  Тл, найденные для ряда 1111-оксиселенидных сверхпроводников, что может иметь важное прикладное значение для генерации сильных магнитных полей.

Новые FeAs-сверхпроводники являются чрезвычайно интересными объектами для ревизии и развития существующих модельных представлений о природе сверхпроводимости, поскольку являются материалами, богатыми железом — металлом, обладающим магнитными свойствами, а переход в сверхпроводящее состояние осуществляется на границе их магнитной неустойчивости.

Вместе с тем можно утверждать, что исследования этого нового класса FeAs-сверхпроводящих материалов только начинаются. Существует много проблем, связанных с дальнейшим детальным изучением их свойств, касающихся, например, влияния на сверхпроводящие характеристики барической обработки, зернограницных и размерных эффектов, сравнения поведения этих систем в монокристаллическом, пленочном и нанокристаллическом состояниях, роли примесных фаз. Важными вопросами представляются определение особенностей электронных и магнитных состояний поверхности FeAs-сверхпроводников.

Несомненный интерес представляют дальнейшие исследования с целью расширения класса этих сверхпроводящих систем, например постановка работ по изучению эффектов допирования подрешеток железа или мышьяка  $LnOFeAs$  и  $AFe_2As_2$ . До сих пор исследования в этом направлении в основном ограничивались замещениями в слоях  $LnO$  или сетках атомов  $A$ . Недавно получены первые обнадеживающие результаты: при допировании кобальтом  $LaOFeAs$  обнаружен [292, 293] его переход в сверхпроводящее состояние (с  $T_c \sim 14$  K для состава  $LaOFe_{0.89}Co_{0.11}As$  [292]). Другим важным ориентиром при поиске новых СП-материалов может служить недавно обнаруженная сверхпроводимость  $LiFeAs$  (с максимальной  $T_c \sim 18$  K для состава  $Li_{0.6}FeAs$  [46]). Возможно, этот материал положит начало третьему (вслед за 1111- и 122-фазами) семейству — семейству так называемых 111-сверхпроводников.

Постановка таких работ, на наш взгляд, является важным шагом к объяснению природы сверхпроводимости систем вблизи границы их магнитной неустойчивости и созданию адекватных физических моделей для их описания и, кроме того, будет иметь существенное значение для развития физического материаловедения новых сверхпроводников.

В период подготовки рукописи к печати исследования новых оксиниктидных и пниктидных сверхпроводников интенсивно продолжались. Отметим ряд наиболее интересных результатов.

Предприняты поиски новых сверхпроводящих 1111-фаз; синтезированы сверхпроводники  $HoO_{1-\delta}FeAs$  ( $T_c \sim 50,5$  K),  $YO_{1-\delta}FeAs$  ( $T_c \sim 46,5$  K),  $DyO_{1-\delta}FeAs$  ( $T_c \sim 52,2$  K),  $TbO_{1-\delta}FeAs$  ( $T_c \sim 48,5$  K) [294],  $GdONiBi$  ( $T_c \sim 4,5$  K),  $Gd_{0.9}Sr_{0.1}ONiBi$  ( $T_c \sim 4,7$  K) [295]. Выполнены работы по синтезу 1111-фаз, допированных по подрешетке железа кобальтом [296–299] и никелем [300], продолжено изучение физических свойств оксиниктидов [301–312]. Любопытное исследование выполнили авторы [313], изучившие динамику роста биологич-

ческих клеток при их контакте с  $\text{PrO}_{1-\delta}\text{FeAs}$ , сделан вывод о биологической совместимости этого и родственных ему сверхпроводников, содержащих токсичный элемент — мышьяк.

Значительное число работ посвящено 122-фазам. Синтезированы новые сверхпроводники:  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 20$  K),  $\text{Eu}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 32$  K) [314],  $\text{BaFe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{As}_2$  ( $T_c \sim 22$  K) [315],  $\text{SrNi}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 0,6$  K) [316],  $\text{BaFe}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{As}_2$  ( $T_c \sim 21$  K) [317],  $\text{BaNi}_2\text{As}_2$  ( $T_c \sim 0,7$  K) [318]. Продолжены исследования различных физических свойств 122-фаз [319–335].

Синтезирована [336] стехиометрическая 111-фаза —  $\text{LiFeAs}$  (пространственная группа  $P4/nmm$ , структурный тип  $\text{PbFCl}$ , параметры решетки:  $a = 0,3792$  нм,  $c = 0,364$  нм) с температурой сверхпроводящего перехода 18 K (см. также [337]). Выполнены первые работы по изучению особенностей зонной структуры  $\text{LiFeAs}$  [338–340], а также  $\text{Li}_{0,5}\text{FeAs}$ - и  $\text{LiCoAs}$ -фаз [338].

К наиболее важным результатам последнего периода следует также отнести обнаружение сверхпроводимости ( $T_c \sim 8$  K) [341] в  $\alpha$ -фазе моноселенида железа  $\text{FeSe}_{1-x}$  ( $x \sim 0,12$ ). Эта фаза имеет слоистую тетрагональную структуру (тип  $\text{PbO}$ , пространственная группа  $P4/nmm$ ), в которой каждый слой образован сопряженными тетраэдрами  $\text{FeSe}_4$ , как и проводящие  $\text{FeAs}$ -слои в обсуждавшихся в обзоре 1111-, 122- и 111-фазах. В последующих экспериментах, варьируя степень нестехиометрии  $\text{FeSe}_{1-x}$ , удалось получить поликристаллические образцы с  $T_c \sim 14$  K и затем в результате воздействия на них внешнего давления достичь критической температуры  $T_c \sim 27$  K [342–344]. Выращены монокристаллы  $\text{FeSe}_{1-x}$  [345], выполнены ЯМР-эксперименты (на ядрах  $^{77}\text{Se}$ ) [346]. Исследованы зонная структура, топология поверхности Ферми, параметры магнитных взаимодействий  $\text{FeSe}$  [347, 348]. Наконец, обнаружено, что при замещении в составе  $\text{FeSe}$  части атомов селена атомами теллура получаемые [349] образцы  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0,82}$  также являются сверхпроводниками с  $T_c \sim 14$  K. На наш взгляд, дальнейшие детальные исследования физических свойств сверхпроводящего  $\text{FeSe}$  — как наиболее простого по химическому составу прототипа рассмотренного в настоящем обзоре семейства оксипниктидных и пниктидных сверхпроводников — представляют значительный интерес и будут способствовать более глубокому пониманию природы этих интересных материалов.

## Список литературы

- Kamihara Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296 (2008)
- Bednorz J G, Müller K A Z. *Phys. B* **64** 189 (1986)
- Hebard A F et al. *Nature* **350** 600 (1991)
- Nagamatsu J et al. *Nature* **410** 63 (2001)
- Hand E *Nature* **452** 922 (2008)
- Takahashi H et al. *Nature* **453** 376 (2008)
- Day C *Phys. Today* **61** (5) 11 (2008)
- Ishibashi S, Terakura K, Hosono H *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 053709 (2008)
- Chen X H et al. *Nature* **453** 761 (2008)
- Hunte F et al. *Nature* **453** 903 (2008)
- Cho A *Science* **320** 432 (2008)
- Chen G F et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002 (2008)
- Li J, Wang Y-P *Chinese Phys. Lett.* **25** 2232 (2008)
- Singh D J, Du M-H *Phys. Rev. Lett.* **100** 237003 (2008)
- Haule K, Shim J H, Kotliar G *Phys. Rev. Lett.* **100** 226402 (2008)
- Cho A *Science* **320** 870 (2008)
- Wen H-H et al. *Europhys. Lett.* **82** 17009 (2008)
- Han Q, Chen Y, Wang Z D *Europhys. Lett.* **82** 37007 (2008)
- Ren Z-A et al. *Europhys. Lett.* **82** 57002 (2008)
- de la Cruz C et al. *Nature* **453** 899 (2008)
- Wu D et al. *Sci. China G* **51** 715 (2008)
- Cheng P et al. *Sci. China G* **51** 719 (2008)
- Sun Y, Guidry M, Wu C L *Chinese Sci. Bull.* **53** 1617 (2008)
- Grant P M *Nature* **453** 1000 (2008)
- Chen G-F et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 2235 (2008)
- Ren Z-A et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 2215 (2008)
- Yang J et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 082001 (2008)
- Кожевников В Л и др. *Письма ЖЭТФ* **87** 747 (2008) [Kozhevnikov V L et al. *JETP Lett.* **87** 649 (2008)]
- Fratini M et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 092002 (2008)
- Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V *Письма ЖЭТФ* **87** 647 (2008) [*JETP Lett.* **87** 560 (2008)]
- Hadjiev V G et al. *Phys. Rev. B* **77** 220505(R) (2008)
- Mu G et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 2221 (2008)
- Ou H-W et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 2225 (2008)
- Chen T Y et al. *Nature* **453** 1224 (2008)
- Ding L et al. *Phys. Rev. B* **77** 180510(R) (2008)
- Ren Z-A et al. *Europhys. Lett.* **83** 17002 (2008); arXiv:0804.2582
- Krellner C et al. *Phys. Rev. B* **78** 100504(R) (2008); arXiv:0806.1043
- Rotter M, Tegel M, Johrendt D *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006 (2008); arXiv:0805.4630
- Mine T et al. *Solid State Commun.* **147** 111 (2008)
- Chen G-F et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 3403 (2008)
- Sasmal K et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 107007 (2008); arXiv:0806.1301
- Wu G et al. *Europhys. Lett.* **84** 17010 (2008); arXiv:0806.1459
- Ren Z et al. *Phys. Rev. B* **78** 052501 (2008)
- Wang X F et al., arXiv:0806.2452
- Chen G F et al., arXiv:0806.2648
- Wang X C et al., arXiv:0806.4688
- Hiroi Z, arXiv:0805.4668
- Connelly N G et al. (Eds) *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005* (Cambridge: Royal Society of Chemistry Publ., 2005)
- Ding Q et al., arXiv:0806.0976
- Lu W et al. *New J. Phys.* **10** 063026 (2008)
- Chen G F et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002 (2008); arXiv:0803.3790
- Cheng P et al., arXiv:0804.0835
- Wang C et al. *Europhys. Lett.* **83** 67006 (2008); arXiv:0804.4290
- Prozorov R et al., arXiv:0805.2783
- Jia Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 032503 (2008); arXiv:0806.0532
- Ren Z-A et al., arXiv:0803.4283
- Fuchs G et al., arXiv:0806.0781
- Awana V P S et al. *J. Supercond. Novel Magn.* **21** 167 (2008)
- Bos J-W G et al. *Chem. Commun.* **31** 3634 (2008)
- Li Z et al. *Phys. Rev. B* **78** 060504(R) (2008); arXiv:0803.2572
- Yanagi U et al. *Phys. Rev. B* **77** 224431 (2008); arXiv:0806.0123
- Li L-J et al. *Phys. Rev. B* **78** 132506 (2008); arXiv:0806.1675
- Wu G et al. *Phys. Rev. B* **78** 092503 (2008); arXiv:0806.1687
- Martinelli A et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 095017 (2008)
- Liu C et al., arXiv:0806.2274
- Ma Y et al., arXiv:0806.2839
- Gao Z et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 112001 (2008)
- Gao Z et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 105024 (2008)
- Hashimoto K et al., arXiv:0806.3149
- Singh S et al., arXiv:0806.3571
- Zimmer B I et al. *J. Alloys Comp.* **229** 238 (1995)
- Nientiedt A T, Jeitschko W *Inorg. Chem.* **37** 386 (1998)
- Kayanuma K et al. *Thin Solid Films* **516** 5800 (2008)
- Kamihara Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012 (2006)
- Watanabe T et al. *Inorg. Chem.* **46** 7719 (2007)
- McQueen T M et al. *Phys. Rev. B* **78** 024521 (2008)
- Hamlin J J et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 365220 (2008)
- Jeevan H S et al. *Phys. Rev. B* **78** 052502 (2008)
- Ni N et al. *Phys. Rev. B* **78** 014507 (2008)
- Ni N et al. *Phys. Rev. B* **78** 014523 (2008)
- Wu G et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 422201 (2008); arXiv:0806.4279
- Ronning F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 322201 (2008)

83. Nientiedt A T et al. *Chem. Sci.* **52** 560 (1997)
84. Brylak M, Möller M H, Jeitschko W J. *Solid State Chem.* **115** 305 (1995)
85. Quebe P, Terbüchte L J, Jeitschko W J. *Alloys Comp.* **302** 70 (2000)
86. Lincke H et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632** 1804 (2006)
87. Ma C et al., arXiv:0806.3159
88. Lee C-H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 083704 (2008)
89. Nomura T et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 125028 (2008); arXiv:0804.3569
90. Margadonna S et al., arXiv:0806.3962
91. Yildirim T, arXiv:0805.2888
92. McGuire M A et al. *Phys. Rev. B* **78** 094517 (2008); arXiv:0806.3878
93. Luetkens H et al., arXiv:0806.3533
94. Takeshita S et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 103703 (2008); arXiv:0806.4798
95. Shekhar C et al., arXiv:0806.1661
96. Hicks C W et al., arXiv:0807.0467
97. Yamamoto A et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 252501 (2008)
98. Kamihara Y et al. *Phys. Rev. B* **77** 214515 (2008)
99. Lebègue S *Phys. Rev. B* **75** 35110 (2007)
100. Zhang W-B et al. *Phys. Rev. B* **77** 214513 (2008)
101. Subedi A, Singh D J, Du M-H *Phys. Rev. B* **78** 060506(R) (2008); arXiv:0806.3785
102. Kohama Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 094715 (2008); arXiv:0806.3139
103. Meisner G P *Physica B + C* **108** 763 (1981)
104. Chen G F et al., arXiv:0803.4384
105. Zhao J et al. *Nature Mater.* **7** 953 (2008); arXiv:0806.2528
106. Si Q, Abrahams E *Phys. Rev. Lett.* **101** 076401 (2008)
107. Yildirim T *Phys. Rev. Lett.* **101** 057010 (2008)
108. Mu G et al., arXiv:0806.2104
109. Lu W et al. *Solid State Commun.* **148** 168 (2008); arXiv:0804.3725
110. Ding Q et al., arXiv:0806.2379
111. Zocco D A et al. *Physica C* **468** 2229 (2008); arXiv:0805.4372
112. Lorenz B et al. *Phys. Rev. B* **78** 012505 (2008)
113. Wang X L et al., arXiv:0806.0063
114. Narduzzo A et al. *Phys. Rev. B* **78** 012507 (2008)
115. Senatore C et al. *Phys. Rev. B* **78** 054514 (2008)
116. Yang H et al. *Phys. Rev. B* **78** 092504 (2008); arXiv:0806.0980
117. Ren C et al., arXiv:0804.1726
118. Weyeneth S et al., arXiv:0806.1024
119. Dubroka A et al., arXiv:0805.2415
120. Jia Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 032503 (2008)
121. Shan L et al., arXiv:0803.2405
122. Zhu X et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 105001 (2008)
123. Malone L et al., arXiv:0806.3908
124. Khasanov R et al. *Phys. Rev. B* **78** 092506 (2008); arXiv:0805.1923
125. Kurmaev E Z et al., arXiv:0805.0668
126. Cao C, Hirschfeld P J, Cheng H-P *Phys. Rev. B* **77** 220506(R) (2008)
127. Eschrig H, arXiv:0804.0186
128. Kuroki K et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004 (2008)
129. Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A *Phys. Rev. Lett.* **101** 026403 (2008)
130. Shorikov A O et al., arXiv:0804.3283
131. Sushko P V et al., arXiv:0807.2213
132. Si Q, Abrahams E, arXiv:0804.2480
133. Daghofer M et al., arXiv:0805.0148
134. Kroll T et al., arXiv:0806.2625
135. Liu Y et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 3761 (2008); arXiv:0805.3821
136. Ou H W et al. *Solid State Commun.* **148** 504 (2008); arXiv:0806.0078
137. Ishida Y et al., arXiv:0805.2647
138. Malaeb W et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 093714 (2008); arXiv:0806.3860
139. Koitzsch A et al., arXiv:0806.0833
140. Sato T et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 063708 (2008)
141. Yanagi H et al. *Phys. Rev. B* **77** 224431 (2008)
142. Sato T et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2254 (1999)
143. Jia X et al. *Chinese Phys. Lett.* **25** 3765 (2008); arXiv:0806.0291
144. Kitao S et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 103706 (2008); arXiv:0805.0041
145. Klauss H-H et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 077005 (2008)
146. Nowik I et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 292201 (2008)
147. Felner I et al., arXiv:0805.2794
148. Tegel M et al., arXiv:0805.1208
149. Nowik I, Felner I J. *Supercond. Novel Magn.* **21** 297 (2008)
150. Nakai Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 073701 (2008)
151. Grafe H-J et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 047003 (2008)
152. Matano K et al. *Europhys. Lett.* **83** 57001 (2008); arXiv:0806.0249
153. Mukuda H et al., arXiv:0806.3238
154. Ahilan K et al. *Phys. Rev. B* **78** 100501(R) (2008)
155. Braford W, Gunn J M F *Physica C* **156** 515 (1988)
156. Sonier J E, Brewer J, Kiefl R F *Rev. Mod. Phys.* **72** 769 (2000)
157. Atanassova Y K et al. *Phys. Rev. B* **50** 586 (1994)
158. Zhao S C et al., arXiv:0806.0885
159. Dong J et al. *Europhys. Lett.* **83** 27006 (2008)
160. Drew A J et al., arXiv:0805.1042
161. Carlo J P et al., arXiv:0805.2186
162. Klauss H-H et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 077005 (2008); arXiv:0805.0264
163. Luetkens H et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 097009 (2008); arXiv:0804.3115
164. Yates K A et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 092003 (2008)
165. Chen T Y et al. *Nature* **453** 1224 (2008); arXiv:0805.4616
166. Shan L et al. *Europhys. Lett.* **83** 57004 (2008)
167. Samuely P et al., arXiv:0806.1672
168. Wang Y et al., arXiv:0806.1986
169. Boris A V et al., arXiv:0806.1732
170. Drechsler S L et al., arXiv:0805.1321
171. Millo O et al. *Phys. Rev. B* **78** 092505 (2008); arXiv:0807.0359
172. Dubroka A et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 097011 (2008)
173. Zhu Z W et al. *New J. Phys.* **10** 063021 (2008)
174. Cheng P et al. *Phys. Rev. B* **78** 134508 (2008); arXiv:0806.1668
175. Kohama Y et al. *Europhys. Lett.* **84** 37005 (2008); arXiv:0806.4215
176. Pinsard-Gaudart L et al. *Phys. Status Solidi (RRL)* **2** 185 (2008)
177. Xu G et al. *Europhys. Lett.* **82** 67002 (2008)
178. Ma F, Lu Z-Y, Xiang T, arXiv:0804.3370
179. Mazin I I et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003 (2008)
180. Mazin I I et al., arXiv:0806.1869
181. Zhang H-J et al., arXiv:0803.4487
182. Ma F, Lu Z-Y *Phys. Rev. B* **78** 033111 (2008)
183. Yin Z P et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 047001 (2008)
184. Purovskii L et al. *Europhys. Lett.* **84** 37006 (2008); arXiv:0807.1037
185. Che R et al., arXiv:0805.0397
186. Kamihara Y et al. *Phys. Rev. B* **77** 214515 (2008); arXiv:0805.2983
187. Shein I R, Kozhevnikov V L, Ivanovskii A L *Phys. Lett. A* **372** 5838 (2008)
188. Shein I R, Kozhevnikov V L, Ivanovskii A L *Phys. Rev. B* **78** 104519 (2008)
189. Chen B et al. *Science* **291** 1021 (2001)
190. Yaghi O M et al. *Nature* **423** 705 (2003)
191. Mellot-Draznieks C, Férey G *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **7** 13 (2003)
192. Bader R F W *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford: Clarendon Press, 1990)
193. Shein I R, Ivanovskii A L *Scripta Mater.* **59** 1099 (2008)
194. Vildosola V et al. *Phys. Rev. B* **78** 064518 (2008); arXiv:0806.3285
195. Shein I R, Ivanovskii A L *Письма в ЖЭТФ* **88** 115 (2008) [*JETP Lett.* **88** 107 (2008)]
196. Dai J, Li Z, Yang J, arXiv:0806.3865
197. Yi W et al., arXiv:0807.0675
198. Takenaka H, Singh D J *Phys. Rev. B* **78** 052503 (2008)
199. Изюмов Ю А, Курмаев Э З *УФН* **178** 25 (2008) [Izyumov Yu A, Kurmaev E Z *Phys. Usp.* **51** 23 (2008)]
200. Nakamura H et al., arXiv:0806.4804
201. Craco L et al. *Phys. Rev. B* **78** 134511 (2008); arXiv:0805.3636
202. Anisimov V I et al., arXiv:0807.0547
203. Chen Y et al., arXiv:0807.0622
204. Giovannetti G, Kumar S, van den Brink J *Physica B* **403** 3653 (2008); arXiv:0804.0866
205. Park T et al. *Nature* **440** 65 (2006)
206. Gegenwart P et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 1501 (1998)
207. Stockert O et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 136401 (2004)
208. Sato N K et al. *Nature* **410** 340 (2001)

209. Qiu Y et al., arXiv:0806.2195  
210. Lei M et al. *Phys. Rev. B* **47** 6154 (1993)  
211. Hirsch J E *Phys. Rev. B* **55** 9007 (1997)  
212. Meenakshi S et al. *Phys. Rev. B* **58** 3377 (1998)  
213. Jaenicke-Rössler U et al. *Physica C* **305** 209 (1998)  
214. Wang H-Y et al. *Phys. Rev. B* **72** 172502 (2005)  
215. Shein I R, Bannikov V V, Ivanovskii A L *Physica C* **468** 1 (2008)  
216. Güçlü N et al. *Physica C* **433** 115 (2005)  
217. Ekimov E A et al. *Nature* **428** 542 (2004)  
218. Takano T et al. *Diamond Relat. Mater.* **16** 911 (2007)  
219. Шеин И Р и др. *ФТТ* **49** 1015 (2007) [Shein I R et al. *Phys. Solid State* **49** 1067 (2007)]  
220. Islam A K M A et al. *Solid State Commun.* **139** 315 (2006)  
221. Vaitheeswaran G et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 326214 (2007)  
222. Pugh S F *Philos. Mag.* **45** 833 (1954)  
223. Haines J, Léger J M, Bocquillon G *Annu. Rev. Mater. Res.* **31** 1 (2001)  
224. Максимов Е Г *УФН* **170** 1033 (2000) [Maksimov E G *Phys. Usp.* **43** 965 (2000)]  
225. Lee P A, Wen X-G, arXiv:0804.1739  
226. Weng Z-Y, arXiv:0804.3228  
227. Huang X, arXiv:0806.3125  
228. Li T, arXiv:0804.0536  
229. Yao Z-J, Li J-X, Wang Z D, arXiv:0804.4166  
230. Qi X-L et al., arXiv:0804.4332  
231. Seo K, Bernevig B A, Hu J *Phys. Rev. Lett.* **101** 206404 (2008); arXiv:0805.2958  
232. Wan Y, Wang Q-H, arXiv:0805.0923  
233. Barzykin V, Gor'kov L P *Письма в ЖЭТФ* **88** 142 (2008) [*JETP Lett.* **88** 131 (2008)]  
234. Yang S et al., arXiv:0807.0587  
235. Korshunov M M, Eremin I *Phys. Rev. B* **78** 140509(R) (2008); arXiv:0804.1793  
236. Wachter P, arXiv:0806.0900  
237. Alexandrov A S, Ranninger J, Robaszkiewicz S *Phys. Rev. B* **33** 4526 (1986)  
238. Mott N F *Physica C* **205** 191 (1993)  
239. Hirsch J E, Marsiglio F *Phys. Rev. B* **39** 11515 (1989)  
240. Marsiglio F, Hirsch J E *Physica C* **468** 1047 (2008); arXiv:0804.0002  
241. Huang X, arXiv:0805.0355  
242. Huang X, arXiv:0807.0899  
243. Mazov L S, arXiv:0805.4097  
244. Shi J, arXiv:0806.0259  
245. Cvetkovic V, Tesanovic Z, arXiv:0804.4678  
246. Manousakis K et al. *Phys. Rev. B* **78** 205112 (2008); arXiv:0806.3432  
247. Nakamura K, Arita R, Imada M *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 093711 (2008); arXiv:0806.4750  
248. Zhou Y, Chen W-Q, Zhang F-C *Phys. Rev. B* **78** 064514 (2008); arXiv:0806.0712  
249. Wang Z-H et al., arXiv:0805.0736  
250. Ran Y et al., arXiv:0805.3535  
251. You W-L et al., arXiv:0807.1493  
252. Yao D-X, Carlson E W *Phys. Rev. B* **78** 052507 (2008); arXiv:0804.4115  
253. Wu J, Phillips P, Castro Neto A H *Phys. Rev. Lett.* **101** 126401 (2008); arXiv:0805.2167  
254. Haule K, Kotliar G, arXiv:0805.0722  
255. Rotter M et al. *Phys. Rev. B* **78** 020503(R) (2008)  
256. Johnson V, Jeitschko W J. *Solid State Chem.* **11** 161 (1974)  
257. Pfisterer M, Nagorsen G Z. *Naturforsch. B* **35** 703 (1980)  
258. Shelton R N, Braun H F, Musick E *Solid State Commun.* **52** 797 (1984)  
259. Francois M et al. *J. Less-Common. Met.* **113** 231 (1985)  
260. Jeitschko W, Glaum R, Boonk L J. *Solid State Chem.* **69** 93 (1987)  
261. Hirjak M et al. *J. Less-Comm. Met.* **105** 139 (1985)  
262. Jeitschko W, Reehuis M J. *Phys. Chem. Solids* **48** 667 (1987)  
263. Yan J-Q et al. *Phys. Rev. B* **78** 024516 (2008)  
264. Luo H et al. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 125014 (2008); arXiv:0807.0759  
265. Tegel M et al., arXiv:0806.4782  
266. Hoffmann R, Zheng C J. *Phys. Chem.* **89** 4175 (1985)  
267. Dong J K et al., arXiv:0806.3573  
268. Huang Q et al., arXiv:0806.2776  
269. Zhao J et al. *Phys. Rev. B* **78** 140504(R) (2008); arXiv:0807.1077  
270. Hu W Z et al., arXiv:0806.2652  
271. Torikachvili M S et al., arXiv:0807.1089  
272. Torikachvili M S et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 057006 (2008); arXiv:0807.0616  
273. Park T et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 322204 (2008)  
274. Alireza P L et al., arXiv:0807.1896  
275. Li G et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 107004 (2008); arXiv:0807.1094  
276. Yang J et al., arXiv:0807.1040  
277. Boyer M C et al., arXiv:0806.4400  
278. Goldman A I et al. *Phys. Rev. B* **78** 100506(R) (2008); arXiv:0807.1525  
279. Fukazawa H et al., arXiv:0806.4514  
280. Baek S-H et al., arXiv:0807.1084  
281. Jesche A et al. *Phys. Rev. B* **78** 180504(R) (2008); arXiv:0807.0632  
282. Yang L X et al., arXiv:0806.2627  
283. Ding H et al. *Europhys. Lett.* **83** 47001 (2008); arXiv:0807.0419  
284. Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V *Письма ЖЭТФ* **88** 155 (2008) [*JETP Lett.* **88** 144 (2008)]  
285. Liu C et al., arXiv:0806.3453  
286. Zhao L et al., arXiv:0807.0389  
287. Liu S et al. *Phys. Rev. B* **78** 184514 (2008); arXiv:0806.4806 (2008)  
288. Shein I R, Ivanovskii A L *Письма в ЖЭТФ* **88** 115 (2008) [*JETP Lett.* **88** 107 (2008)]  
289. Xu G et al., arXiv:0807.1401  
290. Ma F, Lu Z-Y, Xiang T, arXiv:0806.3526  
291. Shein I R, Ivanovskii A L, arXiv:0807.0984  
292. Sefat A S et al., arXiv:0807.0823  
293. Cao G et al., arXiv:0807.1304  
294. Yang J et al., arXiv:0809.3285  
295. Ge J, Cao S, Zhang J, arXiv:0807.5045  
296. Sefat A S et al. *Phys. Rev. B* **78** 104505 (2008)  
297. Li H et al., arXiv:0807.3153  
298. Kawabata A et al., arXiv:0808.2912  
299. Kawabata A et al., arXiv:0807.3480  
300. Cao G et al., arXiv:0807.4328  
301. Kimber S A J et al., arXiv:0807.4441  
302. Zhao J et al. *Phys. Rev. B* **78** 132504 (2008); arXiv:0807.4872  
303. Aczel A A et al., arXiv:0807.1044  
304. Chang B C et al., arXiv:0807.2833  
305. Tropeano M et al. *Phys. Rev. B* **78** 094518 (2008); arXiv:0807.0719  
306. Ignatov A et al., arXiv:0808.2134  
307. Christianson A D et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 157004 (2008); arXiv:0807.3370  
308. Le Tacon M et al., arXiv:0809.2898  
309. Coldea A I et al., arXiv:0807.4890  
310. Lu D H et al., arXiv:0807.2009  
311. Drew A J et al., arXiv:0807.4876  
312. Kametani F et al., arXiv:0809.3393  
313. Yang S et al., arXiv:0809.2169  
314. Jeevan H S et al. *Phys. Rev. B* **78** 092406 (2008); arXiv:0807.2530  
315. Sefat A S et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 117004 (2008); arXiv:0807.2237  
316. Bauer E D et al., arXiv:0808.1694  
317. Li L J et al., arXiv:0809.2009  
318. Ronning F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 342203 (2008); arXiv:0807.3788  
319. Yildirim T, arXiv:0807.3936  
320. Kumar M et al., arXiv:0807.4283  
321. Kaneko K et al., arXiv:0807.2608  
322. Miclea C F et al., arXiv:0808.2026  
323. Altarawneh M et al., arXiv:0807.4488  
324. Dai J et al., arXiv:0808.0065  
325. Kitagawa K et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 114709 (2008); arXiv:0807.4613  
326. Goko T et al., arXiv:0808.1425  
327. Gooch M et al. *Phys. Rev. B* **78** 180508(R) (2008); arXiv:0809.2054  
328. Chia E E M et al., arXiv:0809.4097  
329. Zbiri M et al., arXiv:0807.4429  
330. Su Y et al., arXiv:0807.1743

331. Mittal R et al. *Phys. Rev. B* **78** 104514 (2008); arXiv:0807.3172
332. Alireza P L et al., arXiv:0807.1896
333. Kreyssig A et al. *Phys. Rev. B* **78** 184517 (2008); arXiv:0807.3032
334. Leithe-Jasper A et al., arXiv:0807.2223
335. Lee H et al., arXiv:0809.3550
336. Tapp J H et al. *Phys. Rev. B* **78** 060505(R) 92008; arXiv:0807.2274
337. Pitcher M J et al. *Chem. Commun.* 5918 (2008); arXiv:0807.2228
338. Шейн И Р, Ивановский А Л *Письма в ЖЭТФ* **88** 377 (2008) [Shein I R, Ivanovskii A L *JETP Lett.* **88** (5) (2008)]
339. Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V *Письма в ЖЭТФ* **88** 621 (2008) [*JETP Lett.* **88** 543 (2008)]; arXiv:0807.1010
340. Belashchenko K D, Antropov V P, cond-mat/arXiv:0809.2586 (2008)
341. Hsu F-C et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14262 (2008)
342. Margadonna S et al. *Chem. Commun.* 5607 (2008); arXiv:0807.4610
343. Mizuguchi Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 152505 (2008); arXiv:0807.4315
344. Li L et al., arXiv:0809.0128
345. Zhang S B et al., arXiv:0809.1905
346. Kotegawa H et al., arXiv:0808.0040
347. Pulikkotil J J, van Schilfgaarde M, Antropov V P, arXiv:0809.0283
348. Subedi A et al. *Phys. Rev. B* **78** 134514 (2008); arXiv:0807.4312
349. Fang M H et al., arXiv:0807.4775

### New high-temperature superconductors based on rare earth and transition metal oxyarsenides and related phases: synthesis, properties and simulation

A.L. Ivanovskii

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
ul. Pervomaiskaya 91, 620041 Ekaterinburg, Russian Federation  
Tel. (7-343) 374-53 31. Fax (7-343) 374-44 95  
E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru*

The discovery in February 2008 of superconductivity with a transition temperature of about 26 K in fluorine-doped oxyarsenide  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  has stimulated enormous interest in and numerous studies of the superconducting and other physical properties of this material, resulting in a new family of high-temperature ( $T_c \sim 26-55$  K) superconductors based on layered rare earth and transition metal oxypnictides. The experimental and theoretical state of the art is reviewed concerning the synthesis, properties and simulation of the new family and related systems.

PACS numbers: **74.10. + v**, **74.20. - z**, **74.25. - q**, 74.70.Dd

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812c.1273

Bibliography — 349 references

*Received 15 July 2008*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **178** (12) 1273–1306 (2008)

*Physics – Uspekhi* **51** (12) (2008)