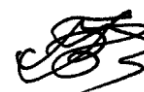


На правах рукописи



Рослова Мария Владимировна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ
НА ОСНОВЕ АРСЕНИДОВ И СЕЛЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА
С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета
Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова

Научный руководитель:

Морозов Игорь Викторович

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник,
Химический факультет МГУ
имени М. В. Ломоносова

Официальные оппоненты:

Зверева Ирина Алексеевна

доктор химических наук,
профессор,
Санкт-Петербургский
государственный университет

Ельцев Юрий Федорович

доктор физ.-мат. наук,
Физический институт
им. П. Н. Лебедева РАН

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова
(ИОНХ РАН)

Защита состоится 16 мая 2014 года в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском Государственном Университете имени М. В. Ломоносова по адресу 119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, аудитория 446.

Текст диссертации и автореферата доступны на сайте www.chem.msu.ru.

Автореферат размещен на сайте ВАК vak.ed.gov.ru.

Автореферат разослан ___ марта 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.51
кандидат химических наук



Хасанова Нелли Ракиповна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Сверхпроводимость привлекает внимание исследователей в течение более ста лет. Однако сложность этого явления, от уровня теоретических представлений до практики получения материала, существенным образом тормозит его применение. Открытие в 2008 г. сверхпроводимости с критическими температурами до 56 К в оксопниктидах железа $LnFeAsO_{1-x}F_x$ ($Ln = La - Gd$), а вслед за ними и в бескислородных ферроарсенидах и ферроселенидах щелочных и щелочноземельных металлов вызвало громадный интерес в научном сообществе. Высокие критические поля и относительно низкая анизотропия делают эти соединения весьма перспективными для практического применения. С другой стороны, железосодержащие сверхпроводники представляют собой новую платформу для изучения сверхпроводимости как явления. Их необычность заключается в экспериментально наблюдаемом сосуществовании сверхпроводимости и магнитного порядка, обусловленного тем, что как эффекты куперовского спаривания, так и обменные взаимодействия между ионами разыгрываются в подрешетке железа. Общей кристаллохимической особенностью всех железосодержащих сверхпроводников является слоистая структура, образованная за счет чередования т.н. слоев зарядовых резервуаров и проводящих слоев с антифлюоритоподобным строением $[FeX]$, где $X = As, Se$. Исследуемые фазы 122 (KFe_2As_2 и $A_xFe_{2-y}Se_2$, где $A = K, Rb$) содержат в слое зарядового резервуара плоские сетки из атомов щелочного металла, а фазы 111 ($NaFeAs$ и его производные) включают более компактные гофрированные слои из атомов Na. Путем изо- и гетеровалентного замещения атомов в обоих слоях можно варьировать кристаллическую и электронную структуру этих соединений в широких пределах. Получение сведений об особенностях поведения материалов семейств 111 и 122 с сочетанием сверхпроводимости и магнетизма представляет на сегодняшний день исключительный интерес. Близость сверхпроводящего и антиферромагнитного основных состояний в $NaFeAs$ позволяют сделать предположение о важной роли спиновых флуктуаций в формировании сверхпроводящего состояния в нем, тогда как в соединениях AFe_2As_2 и $A_xFe_{2-y}Se_2$, где A – щелочной металл, механизм возникновения сверхпроводимости может значительно отличаться. Таким образом, целью работы является синтез и изучение взаимосвязи состав – структура – свойства в сверхпроводящих арсенидах и селенидах семейств 111 и 122, с использованием в качестве инструмента изо- и гетеровалентного замещения в этих соединениях.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Получение соединений семейств 111 и 122 и исследование возможности замещения как в проводящих слоях, так и в слоях зарядового резервуара;
2. Рост монокристаллов с заданным составом, пригодных для проведения физических измерений;
3. Изучение влияния замещения на кристаллическое строение полученных соединений и сверхпроводимость в них;
4. Исследование локальной структуры и магнитных взаимодействий, приводящих к сосуществованию магнетизма и сверхпроводимости в изучаемых системах.

Для решения задач, поставленных в работе, применялся комплекс современных синтетических и инструментальных методов. Для получения поликристаллических образцов применялась методика ампульного синтеза, для роста кристаллов использовался метод кристаллизации из расплава собственных компонентов. Состав и структура образцов определялись методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), рентгеновской дифракции (РСА), локального рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции (ЭД). Проводилось изучение температурной зависимости магнитных, транспортных и тепловых свойств образцов. Для определения локального окружения и магнитного состояния атомов Fe использовалась мессбауэровская спектроскопия.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, выносимых на защиту:

1. Синтезирован ряд продуктов замещения железа на $3d$ и $4d$ элементы состава $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$. Замещение приводит к увеличению T_c в случае $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}$ и подавлению перехода в сверхпроводящее состояние в случае $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$. Образцы NaFeAs с замещением Fe на Rh, Pd, Cr, Mn синтезированы впервые.
2. Совместное применение комплекса различных инструментальных методов позволило выявить тонкие различия в локальном окружении и магнитном состоянии атомов Fe в NaFeAs и получить новые сведения о природе магнитного фазового перехода в этом соединении.
3. Впервые установлена возможность замещения в катионной подрешетке KFe_2As_2 (Fe на $3d$ или $4d$ элементы, а также K на Na), что приводит к уменьшению T_c , вследствие реализации редкого для железопниктидов сценария d -волновой сверхпроводимости.
4. Получены составы с различным катионным дефицитом в системах $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$). Комбинацией методов ЭД и ПЭМ выявлено, что сверхпроводимость в

этих системах не связана со сверхструктурным упорядочением в подрешетке Fe. Найдены микроскопические критерии различия между сверхпроводящими и не-сверхпроводящими образцами $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$.

Практическая значимость. Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят фундаментальный вклад в химию твердого тела и физику конденсированного состояния, в частности в вопросы оптимизации свойств железосодержащих сверхпроводников, и могут быть использованы как справочные данные. Разработанные методы синтеза поликристаллических образцов и роста кристаллов могут быть использованы для получения чувствительных к кислороду воздуха и влаге соединений. На способ твердофазного синтеза сверхпроводников, содержащих щелочные металлы, был получен патент на полезную модель (патент РФ № 2104256).

Личный вклад соискателя заключается в анализе и систематизации литературных данных, проведении экспериментальной работы по синтезу всех образцов, пробоподготовке образцов к проведению физических измерений, интерпретации и обобщении полученных данных. Рентгенофазовый анализ, уточнение кристаллических структур методом Ритвельда, часть исследований температурной зависимости магнитных и транспортных свойств образцов, а также часть измерений удельной теплоемкости выполнены непосредственно соискателем. Анализ образцов методами локального рентгеноспектрального анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, просвечивающая электронная микроскопия, мессбауэровская спектроскопия, ARPES и изучение $I(V)$ - и dI/dV -характеристик, полученных на поверхности криогенных сколов образцов, были проведены сотрудниками кафедры радиохимии Химического факультета МГУ, кафедры низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ или зарубежными коллегами и обсуждались совместно с диссертантом.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на следующих конференциях: XVIII, XIX и XX Международная научная конференция «Ломоносов», Москва, 2011 – 2013; XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Суздаль, 2011; Mössbauer Spectroscopy in Materials Science, Olomouc, Czech Republic, 2012; VII Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, 2013; XIV European conference on solid state chemistry, Bordeaux, France, 2013; International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, Opatija, Croatia, 2013; Russia-Ukraine-Germany workshop on Hot Topics in HTSC: Fe-Based Superconductors, Zvenigorod, Russia, 2013.

Публикации. Содержание работы изложено в 7 статьях в рецензируемых журналах и тезисах 7 докладов научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 5 глав (введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы). Список литературы содержит 401 ссылку. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста и включает 87 рисунков и 17 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, указаны научная новизна и практическая значимость исследования.

Обзор литературы. В соответствии с целями и задачами настоящей работы рассмотрены общие закономерности в кристаллохимии пниктидов и халькогенидов железа, выделены эмпирические закономерности зависимости критической температуры (T_c) от особенностей кристаллической структуры. Проанализированы принципы построения сверхпроводящих слоистых соединений: от структур, содержащих сетки атомов щелочных или щелочноземельных металлов между проводящими слоями, до фаз, содержащих катионные слои со структурами, производными от перовскита, или с блоками Раддлсдена-Поппера. Так как для большинства железосодержащих сверхпроводников характерно наличие магнитоупорядоченного состояния в области фазового пространства, примыкающей к сверхпроводящему основному состоянию, в обзоре литературы отдельно рассмотрены экспериментальные работы, посвященные изучению магнетизма и его влиянию на сверхпроводимость. Обсуждается влияние допирования на T_c как для оксипниктидов, так и для бескислородных материалов на основе тройных пниктидов и халькогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Подробно рассмотрены синтетические подходы к получению поликристаллических и монокристаллических образцов, а также технологии получения ориентированных тонких пленок ВТСП материалов и изготовления сверхпроводящих проводов по методу “порошок в трубке”.

Экспериментальная часть.

Исходные реагенты. В качестве исходных реагентов использовали As (гранулы 2-12 мм, 99.999%, Chempur); Fe (порошок, 99.998%, Puratronic); Se (гранулы 2-4 мм, 99.999%, Chempur); Co (порошок, 99.8+%, Heraeus); Ni (порошок, 99.5+%, Good Fellow); Mn (порошок, 99.99%, Aldrich); Cr (порошок, 99.5+%, Sigma-Aldrich), Rh (порошок, 99.9+%, Saxonia); Ru (порошок, 99.9+%, Heraeus); Pd (порошок, 99.9+%, Heraeus); Na (99.95%, Alfa Aesar); K (99.95%, Sigma-Aldrich); Rb (99.75%, Alfa Aesar).

Синтетические подходы. Получаемые образцы содержат щелочные металлы и очень чувствительны к кислороду воздуха и влаге, что требует применения специальных подходов как к синтезу, так и к исследованию этих соединений. Для получения *поликристаллических* образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ применялась методика ампульного синтеза. Исходные вещества смешивались в аргоновом боксе с контролируемым содержанием H_2O и O_2 , не превышающим 1 ppm. В качестве исходных веществ использовались металлический Na и бинарные прекурсоры TMA_s , где $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Pd}$. Составы, полученные после смешения реагентов в стехиометрических соотношениях, помещались в реакторы, представляющие собой герметично закрытые Ni трубки с вкладкой из Ta фольги. Заполненные никелевые реакторы запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы, покрытые изнутри слоем пиролитического углерода. Запаиваемые ампулы отжигались в муфельной печи, температурный профиль выбирался индивидуально для каждой системы. Данный метод позволяет легко контролировать элементный состав получаемых фаз варьированием состава закладки и, как правило, исключает протекание побочных реакций.

Монокристаллы всех изучаемых фаз были получены с использованием метода кристаллизации из расплава собственных компонентов. Такой подход исключает возможное изменение катионного состава растущего кристалла за счет включения компонентов флюса. Исходные реагенты в виде простых веществ или бинарных прекурсоров помещались в тигли из Al_2O_3 , внутренняя поверхность которых была покрыта инертным слоем BN. Тигли с закладкой запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы или заваривались в Nb контейнеры под атмосферой Ar с последующим помещением в кварцевые ампулы. Ампулы нагревались в муфельной печи до $T > 1050^\circ\text{C}$, расплав выдерживался при этой температуре в течение 3-5 ч, затем ампулы медленно охлаждались до $600\text{-}750^\circ\text{C}$. В случае соединений $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) необходимо отметить особую роль процедуры закаливания от 750°C до комнатной температуры, необходимую для получения сверхпроводящих образцов. Все полученные кристаллы имели вид пластинок, что соответствует их слоистой структуре.

Физические методы диагностики. Температурная зависимость *магнитной восприимчивости* измерялась на SQUID DC магнетометре в полях до 5 Т и VSM магнетометре в полях до 7 Т. Измерения были проведены в диапазоне температур 3 – 30 К в магнитном поле $H = 20$ Э, приложенном параллельно плоскости ab , после охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC). Магнитное поведение образцов в поле $H = 1$ Т было исследовано после охлаждения в ZFC режиме в температурном диапазоне 5 – 300 К в направлении $H//ab$.

Измерения *электросопротивления и коэффициента Холла* были выполнены на установке PPMS AC в полях до 9 Т в температурном диапазоне 4.3 – 300 К. Электрические контакты из Ag или Au проволоки диаметром 0.05 мм были прикреплены к кристаллу с помощью In-Ga эвтектики или серебряной пасты. Измерения проводили по стандартной четырехконтактной схеме.

Измерения *теплоемкости* были выполнены на установке PPMS AC в полях до 9 Т в температурном диапазоне 1.8 – 60 К после охлаждения в FC режиме релаксационным методом.

Рентгеноспектральный микроанализ проводился на растровых электронных микроскопах JEOL JSM 6490 LV и Philips XL30, IN400 (вольфрамовый катод) с разрешением по энергии (EDX) или длине волны эмиссии (WDX). Для микроанализа использовали приставку к электронному микроскопу INCA X-sight (Oxford Instruments). Обработку спектров проводили с использованием программного пакета INCA.

Ряд образцов изучен методами *электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии* высокого разрешения (HRTEM) на микроскопах Titan G3 80-300 при ускоряющем напряжении 120 кВ, FEI Теснаі G2 при ускоряющем напряжении 200 кВ (EMAT, Антверпен, Бельгия) и FEI Теснаі G2 при ускоряющем напряжении 300 кВ (CRISMAT, Кан, Франция). Теоретическая симуляция электронограмм и HRTEM изображений выполнена с помощью программного обеспечения MacTempas и Crystal Kit.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe зарегистрированы на спектрометре EM-1104 LT электродинамического типа, работающем в режиме “постоянного ускорения”. В качестве источника использовался $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, в качестве эталонного поглотителя – $\alpha\text{-Fe}$.

Результаты и их обсуждение

I. Получение NaFeAs и $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ и исследование влияния замещения Fe на $3d$ и $4d$ элементы.

NaFeAs кристаллизуется в структурном типе *анти-PbFCI* (пр. гр. $P4/nmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.9549(3) \text{ \AA}$, $c = 7.052(1) \text{ \AA}$ (см. рис. 1) и является сверхпроводником с $T_c = 10 \text{ К}$. Для систематического исследования влияния замещения Fe на $3d$ и $4d$ элементы соединения NaFeAs и $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ ($\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Pd}$) были получены в поликристаллическом виде твердофазным синтезом при 780°C из FeAs , TMA_x и Na, взятых в стехиометрических отношениях, и в

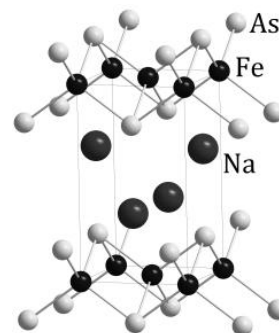


Рис. 1. Структура NaFeAs

монокристаллическом виде путем кристаллизации из раствора в расплаве из флюса NaAs. Состав полученных образцов, определенный методом РСМА, выявил, что содержание натрия как в монокристаллах, так и в порошке незначительно (на 5-7 ат.%) ниже стехиометрического, что подтверждают также уточнение заселенности позиций по методу Ритвельда и данные ИСП-МС. Нестехиометрия по Na связана с образованием протяженных дефектов, вызванных смещением некоторых слоев [FeAs] в структуре друг относительно друга и образующихся при частичной дегградации образца при контакте с атмосферой, а также, возможно, при перетирании.

Исследование влияния катионного замещения в подрешетке железа на T_c и структурные особенности полученных фаз было проведено на *поликристаллических* образцах. Соединения $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с $\text{TM} = \text{Co}$ ($0.015 \leq x \leq 0.3$); Ni ($0.01 \leq x \leq 0.05$); Rh ($0.025 \leq x \leq 0.1$); Pd ($0.01 \leq x \leq 0.07$); Cr ($0.01 \leq x \leq 0.3$); Mn ($0.025 \leq x \leq 0.07$) по данным РФА являются однофазными. При замещении Fe на $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Rh}, \text{Pd}$ параметр a элементарной ячейки имеет тенденцию незначительно увеличиваться, а при замещении на $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}$ незначительно уменьшаться, что согласуется с атомными радиусами допантов. Более интересно отметить, что при замещении Fe на элементы, стоящие правее его в ПСЭ, наблюдается сжатие элементарной ячейки вдоль c , тогда как при замещении Fe на Mn и Cr расстояние между проводящими слоями увеличивается, см. рис. 2. Предположительно, за счет уменьшения числа электронов в зоне проводимости формально дырочное допирование слоев [FeAs] должно приводить к уменьшению абсолютной величины отрицательного заряда на атомах As проводящего слоя, а значит, к ослаблению электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными проводящими слоями и положительно заряженными слоями зарядового резервуара. Это обуславливает увеличение межслоевого расстояния, а следовательно, и увеличение параметра c . При электронном допировании, вызванном замещением Fe на $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}$, наблюдается обратная ситуация: параметр c уменьшается за счет увеличения силы межслоевого притяжения. Переход в сверхпроводящее состояние был обнаружен при замещении Fe на Co, Ni, Rh, Pd в диапазоне концентраций допанта $0.015 \leq x \leq 0.1$ для $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$ и $0.015 \leq x \leq 0.05$ для $\text{TM} = \text{Ni}, \text{Pd}$. При замещении Fe на $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$, приводящем к

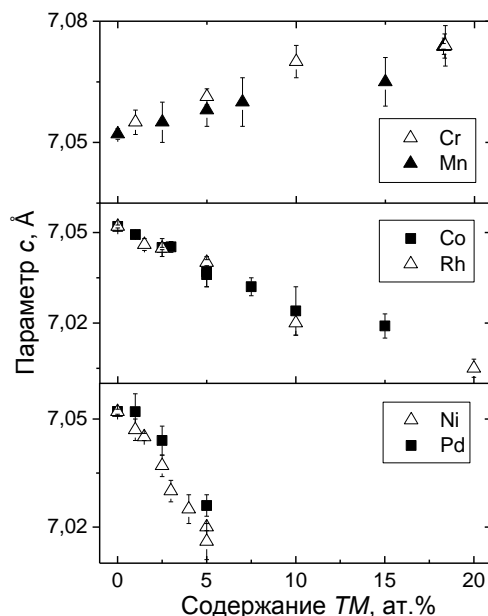


Рис. 2. Изменение параметра c элементарной ячейки в $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$

на атомах As проводящего слоя, а значит, к ослаблению электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными проводящими слоями и положительно заряженными слоями зарядового резервуара. Это обуславливает увеличение межслоевого расстояния, а следовательно, и увеличение параметра c . При электронном допировании, вызванном замещением Fe на $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}$, наблюдается обратная ситуация: параметр c уменьшается за счет увеличения силы межслоевого притяжения. Переход в сверхпроводящее состояние был обнаружен при замещении Fe на Co, Ni, Rh, Pd в диапазоне концентраций допанта $0.015 \leq x \leq 0.1$ для $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$ и $0.015 \leq x \leq 0.05$ для $\text{TM} = \text{Ni}, \text{Pd}$. При замещении Fe на $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$, приводящем к

дырочному допированию проводящего слоя, сверхпроводимость в Na111 подавляется. Изменение T_c и параметра c элементарной ячейки для пар допантов Co/Rh и Ni/Pd соразмерно в каждом случае, что описывается в приближении модели “жесткой зоны”, из которой следует, что 1 атом Ni или Pd позволяет внедрить в проводящий слой вдвое больше электронов, чем 1 атом Co или Rh. Максимальное значение T_c в каждой серии достигается при внедрении ~ 0.02 “дополнительных” электронов на атом Fe. Однако абсолютное значение T_c при допировании 3d элементами в поликристаллических образцах примерно на 5 К выше, чем при допировании 4d элементами. Мы связываем такую разницу с эффектом локализации допанта, что косвенно подтверждает

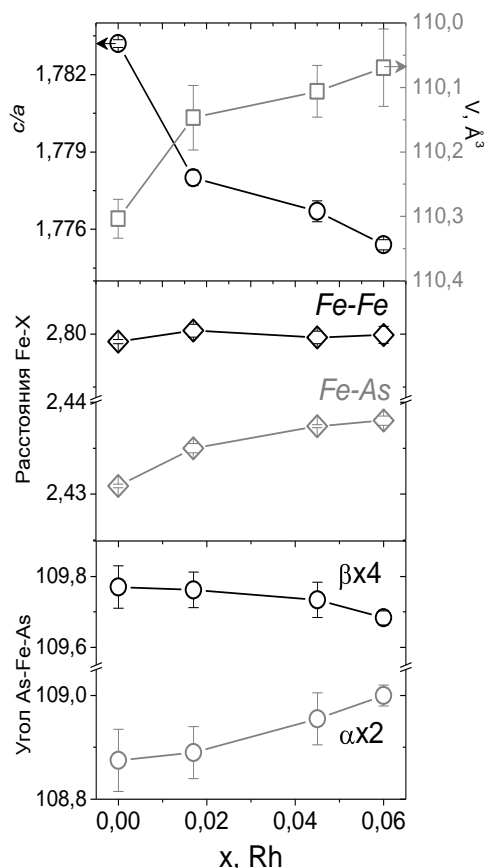
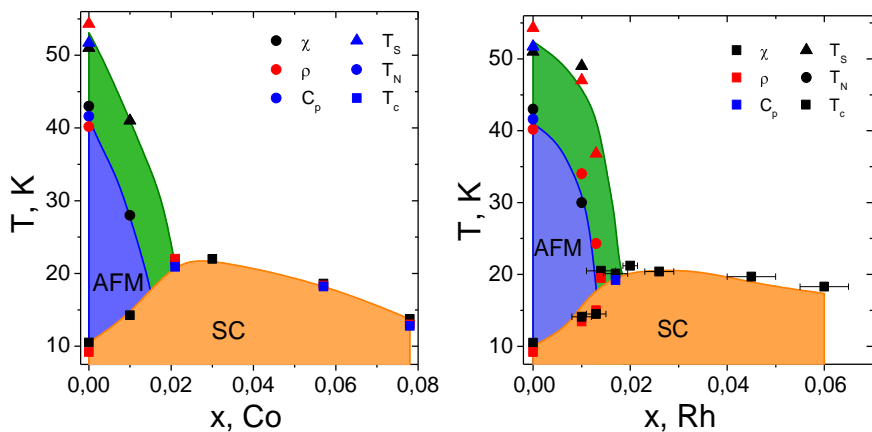


Рис. 3. Изменение структурных параметров в серии $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$

проведенное сравнение свойств серий *монокристаллических* образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ и $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$. Для монокристаллов максимальная полученная степень замещения составила $x = 0.08$ для $TM = \text{Co}$ и $x = 0.06$ для $TM = \text{Rh}$. Тогда как в случае $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ относительно легко могут быть получены несверхпроводящие образцы с $x \geq 0.08$, в случае $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ получение образцов с $x \geq 0.06$ из расплава при $T_{\text{max}} = 1050^\circ\text{C}$ затруднительно. Высокая $T_{\text{пл}}$ арсенидов родия приводит к уменьшению доли Rh в расплаве и, соответственно, в получаемых кристаллах, по сравнению с номинально заложенным количеством. Структура допированных производных была уточнена методом Ритвельда. На рис. 3 представлены данные для твердых растворов состава $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$. Замещение Fe как на Rh, так и на Co не приводит к существенному изменению расстояния Fe–Fe, тогда как длина связи Fe–As при замещении Fe на Co уменьшается, что связано с меньшим атомным радиусом Co, а при замещении Fe на более крупный катион Rh, напротив, увеличивается. Как и в NaFeAs , в его допированных производных углы As–Fe–As лишь незначительно отличаются от идеальных тетраэдрических. Поскольку атомы допанта не вносят значительных структурных изменений в NaFeAs , их роль заключается, во-первых, в изменении зонной структуры NaFeAs вблизи уровня Ферми за счет увеличения числа электронов в зоне проводимости, а во-вторых, в изменении магнитной структуры соединения за счет неупорядоченного распределения в проводящем слое. На основании измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости и транспортных свойств

показано, что увеличение концентрации 3d или 4d элемента приводит к подавлению структурного и магнитного переходов в NaFeAs. Уже при $x \geq 0.02$ в обоих случаях ($TM = Co, Rh$) не остается никаких следов фазовых переходов. Однако необходимо отметить, что внедрение ~ 1 ат.% Co в слой [FeAs] более эффективно подавляет структурный и магнитный фазовые переходы по сравнению с аналогичным количеством Rh.



Область существования сверхпроводящего состояния для образцов с $TM = Co, Rh$ имеет типичный для железопниктидов вид купола, с оптимумом вблизи $x = 0.025$ и максимальным значением $T_c \sim 22$ К, одинаковым для обоих допантов, см. рис. 4.

Для изучения термодинамической природы перехода в сверхпроводящее состояние проведены измерения удельной теплоемкости на кристаллах $NaFe_{1-x}TM_xAs$ ($TM = Co, Rh$) с $x \approx 0.02$. Параметры, полученные при обработке зависимостей $C_p(T)$ приведены в табл. 1. Анализ электронной составляющей теплоемкости показал, что низкотемпературное поведение ($0.1 \leq T/T_c \leq 0.8$) образцов не может быть описано в рамках однозонной БКШ модели с $\alpha = \Delta(0)/k_B T_c = 1.764$, а также в рамках однозонной модели с d -волновым характером сверхпроводимости. Наилучшим образом экспериментальные данные описываются моделью двух щелей с s -симметрией параметра порядка, рис. 5. Эти наблюдения подтверждают реализацию в производных NaFeAs сценария s^\pm механизма спаривания, предложенного в литературе, движущей силой которого являются спиновые флуктуации ближнего порядка.

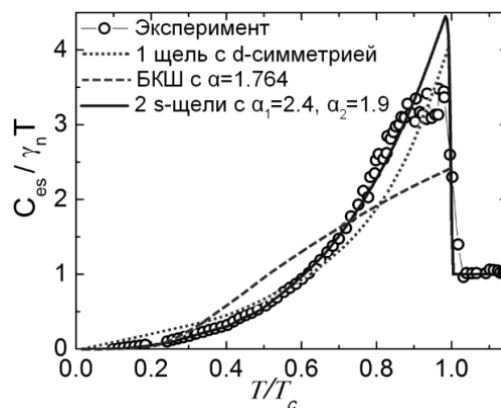


Рис. 5. Аппроксимация низкотемпературной части электронной теплоемкости образца $NaFe_{0.982}Rh_{0.018}As$

Табл. 1. Термодинамические параметры сверхпроводящего перехода по данным удельной теплоемкости для $NaFe_{1-x}TM_xAs$ ($TM = Co, Rh$)

Образец	T_c, K	γ_r	γ_n	$\Delta C_{el}/T_c$	$\Delta C_{el}/\gamma_n T_c$	α_1 и α_2
$NaFe_{0.979}Co_{0.021}As$	19.4	1.25	8.6	15.1	1.75	2.7/2.1
$NaFe_{0.982}Rh_{0.018}As$	18.2	1.1	7.4	14.2	1.93	2.4/1.9

Наряду с сериями $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ и $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ были получены монокристалльные образцы с $TM = \text{Cr}, \text{Mn}$. Дальнего магнитного порядка, как и сверхпроводимости, в отличие от NaFeAs , в данных системах не наблюдается, что подтверждает результаты, полученные на поликристаллических образцах. Магнитная восприимчивость $\text{NaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.057$) в поле $H = 1 \text{ Т}$ составляет небольшую величину порядка $5 \cdot 10^{-4}$ э.м.е./моль и практически не зависит от температуры в интервале 40–300 К. Соединение $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$ ($x = 0.032$) при низких температурах представляет собой систему со случайным распределением спин-спиновых взаимодействий (спиновое стекло).

II. Мессбауэровское исследование локального окружения и сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в NaFeAs .

Помимо перехода в сверхпроводящее состояние с $T_c = 10 \text{ К}$, измерения магнитной восприимчивости и транспортных свойств монокристаллов NaFeAs выявили существование структурного с $T_S \approx 52 \text{ К}$ ($P4/nmm \rightarrow Cmma$) и магнитного с $T_N \approx 42 \text{ К}$ фазовых переходов. Для выяснения характера изменения структуры локального окружения и электронного состояния катионов железа при этих фазовых переходах был применен метод мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Мессбауэровские спектры NaFeAs , измеренные в парамагнитной области температур ($T > T_N$), представляют собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов $\text{Fe}(1)$ и $\text{Fe}(2)$ (рис. 6). Значения сдвига (δ_1) и квадрупольного расщепления (Δ_1) наиболее интенсивного ($I_1 \gg I_2$) дублета $\text{Fe}(1)$ (табл. 2) близки к соответствующим параметрам для изоструктурной фазы LiFeAs ($\delta = 0.46 \text{ мм/с}$ и $\Delta = 0.20 \text{ мм/с}$ при 298 К), что позволяет отнести его к катионам железа с формальной С.О. +2 в основной фазе NaFeAs . Значения δ_2 и Δ_2 для второго парциального спектра $\text{Fe}(2)$, в свою очередь, близки к значениям

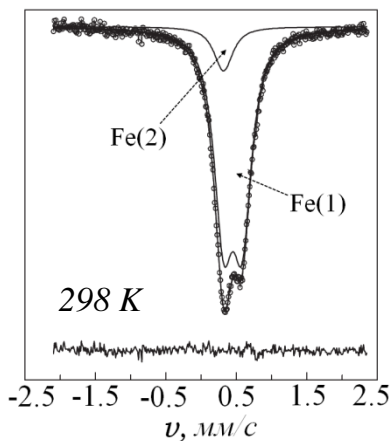


Рис. 6. Мессбауэровский спектр на ядрах ^{57}Fe образца NaFeAs при $T \gg T_N$

сверхтонких параметров фазы KFe_2As_2 ($\delta = 0.34 \text{ мм/с}$ и $\Delta = 0.03 \text{ мм/с}$ при 298 К). Таким образом, компонента $\text{Fe}(2)$ может соответствовать примесной фазе NaFe_2As_2 , хотя на основании лишь мессбауэровских данных нельзя также исключить возможность образования в структуре NaFeAs так называемых микроблоков сращения с номинальным составом близким к “ NaFe_2As_2 ”. Измерения спектров в области температур, включающей точку структурного фазового перехода, не выявили каких-либо существенных изменений в значениях сверхтонких параметров ядер ^{57}Fe .

Данный результат означает, что структурный переход не влияет на электронное состояние и симметрию локального окружения атомов Fe.

Спектры, измеренные при температурах $T \leq T_N$ (рис. 7, а), становятся уширенными и по мере понижения температуры приобретают все более асимметричный профиль. Подобные изменения могут свидетельствовать об индуцировании на ядрах ^{57}Fe сверхтонких магнитных полей (H_{Fe}). Для всей серии спектров были восстановлены распределения $p(H_{\text{Fe}})$ (рис. 7, б), для которых определены дисперсия $D_{p(H)}$ и среднее значение $\langle H_{\text{Fe}} \rangle$. В результате экстраполяции температурных зависимостей $D_{p(H)}(T)$ и $\langle H_{\text{Fe}} \rangle(T)$ было получено значение температуры $T = 46 \pm 3$ К начала уширения спектров, которое практически полностью совпало с температурой Нееля $T_N = 42$ К, определенной из магнитных измерений. Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах ^{57}Fe связаны с магнитным упорядочением подрешетки железа. Экспериментальная зависимость $\langle H_{\text{Fe}} \rangle(T)$ (см. вставку на рис. 8) аппроксимируется степенной функцией $H_{\text{Fe}}(0)(1 - T/T_N)^\beta$ при значениях поля “насыщения” $H_{\text{Fe}}(0) = 24.8 \pm 3$ кЭ и критической экспоненты $\beta = 0.11 \pm 0.05$, величина которой соответствует двумерному характеру магнитного упорядочения в NaFeAs. Низкое значение поля $H_{\text{Fe}}(0)$, по-видимому, обусловлено малой величиной магнитного момента катионов Fe^{2+} , что является общей характерной особенностью многих сверхпроводящих пниктидов железа. Одна из причин неоднородного магнитного состояния катионов железа в структуре NaFeAs может быть связана с микроскопическим фазовым расслоением на магнитную и парамагнитную (сверхпроводящую) фазы, которое ранее предполагалось

Табл. 2. Значения параметров сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe при $T = 298$ К

Парц. спектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с	I , %
Fe(1)	0.44(1)	0.26(1)	0.32(2)	89(1)
Fe(2)	0.32(1)	0.03(2)	0.32(2)	11(2)

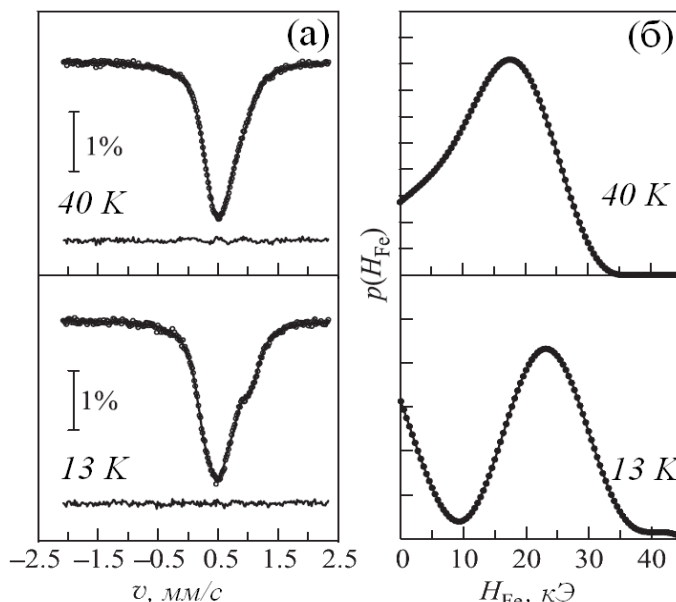


Рис. 7. (а) Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe при $T < T_N$, (б) Функции распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_{\text{Fe}})$

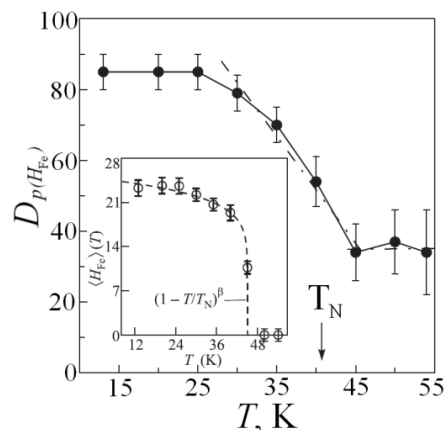


Рис. 8. Зависимость $D_{p(H)}(T)$, на вставке - зависимость $\langle H_{\text{Fe}} \rangle(T)$

лось для других классов железосодержащих сверхпроводников. Основываясь на этом предположении, предложена модельная расшифровка мессбауэровских спектров при $T \leq T_N$.

III. Синтез и изучение влияния замещения на кристаллическое строение и свойства KFe_2As_2 .

Соединение KFe_2As_2 кристаллизуется в распространенном структурном типе $ThCr_2Si_2$ (пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.842(1) \text{ \AA}$, $c = 13.861(2) \text{ \AA}$, см. рис. 9, и является сверхпроводником с $T_c = 3.8 \text{ K}$. Для изучения поведения этой системы при замещении были получены монокристаллические образцы $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ и $K(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$ в виде серебристых пластин с металлическим блеском с размерами $\sim 5 \times 5 \times 0.2 \text{ мм}^3$ методом кристаллизации из раствора в расплаве. Для выращивания монокристаллов с различным содержанием Na варьировали его содержание в исходной смеси. Содержание щелочных металлов в полученных кристаллах и флюсе значительно различается, Na в основном концентрируется во флюсе, K – в кристаллах. Наряду с пакетами пластинчатых кристаллов среди продуктов реакции присутствуют арсениды натрия и калия, а в случае реакционной смеси, относительно богатой натрием, в качестве побочного продукта наблюдается образование $NaFeAs$. При изовалентном замещении в слое зарядового резервуара K на Na нами был получен ряд ранее неизвестных сверхпроводящих соединений $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ ($x < 0.5$), изоструктурных фазе KFe_2As_2 . Анализ

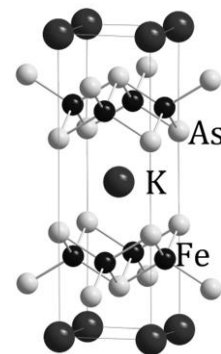


Рис. 9. Структура KFe_2As_2

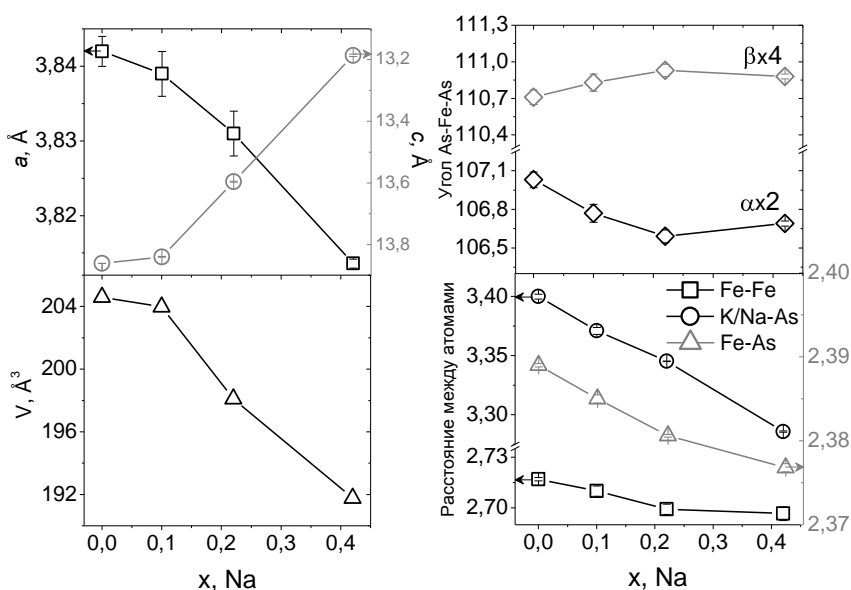


Рис. 10. Изменение структурных параметров в серии твердых растворов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$

рентгенограмм показал, что по мере замещения калия на натрий параметры элементарной ячейки ($I4/mmm$) уменьшаются, причем наиболее выражено уменьшение параметра c и объема ячейки V . На рис. 10 приведены данные уточнения структур образцов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ по монокристалльным данным.

С увеличением содержания натрия наблюдается незначительное уменьшение длин связей Fe-As и Fe-Fe и более значимое уменьшение длин связей K/Na-As, а также расстояний As-As между слоями. При этом тетраэдр $[\text{FeAs}_4]$ сильно искажается, вытягиваясь вдоль кристаллографической оси c и одновременно сжимаясь в плоскости ab . Таким образом, замещение калия на натрий в межслоевом пространстве приводит к сжатию элементарной ячейки и искажению тетраэдрического мотива в проводящем слое, что должно привести к увеличению перекрытия между орбиталями Fe и увеличению степени смешивания $3d$ орбиталей Fe с $3p$ орбиталями As. Такое перекрытие может вести к значительному изменению зонной структуры и, следовательно, к изменению T_c . Кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости для кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ с разным уровнем допирования ($x = 0, 0.13, 0.22, 0.42$) приведены на рис. 11. Резкий переход с $4\pi\chi = -1$ в низких полях ($H = 5 \text{ Э}$) подтверждает объемную сверхпроводимость с долей сверхпроводящей фракции 100% для всех полученных кристаллов. С увеличением содержания натрия T_c уменьшается с 3.8 К для чистого KFe_2As_2 до 2.5 К для образца с $x = 0.42$. Для сравнения, при замещении в KFe_2As_2 , например, Fe на $3d$ и $4d$ металлы в проводящем слое, наблюдается быстрое подавление сверхпроводимости даже при малых концентрациях допанта. В полученных нами образцах $\text{K}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Cr}, \text{Ru}$, уже при содержании допанта 1 ат.% T_c значительно понижается, а при 5 ат.% допанта сверхпроводимость полностью подавляется. Такое поведение контрастирует с куполообразной зависимостью T_c от степени замещения, наблюдаемой нами в $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, и может свидетельствовать о другой природе СП щели. Кристаллы KFe_2As_2 и $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ с $x = 0.13$ были изучены методом измерения удельной теплоемкости. Большой квадратичный температурный вклад и полевая зависимость типа \sqrt{B} при низких температурах вместе с температурной зависимостью типа T^2 позволяют сделать вывод о наличии узлов в сверхпроводящей щели. Наблюдаемое значение скачка $\Delta C/\gamma_n T_c \approx 0.7-0.9$ близко к теоретически предсказанному значению 0.95 для d -волнового сверхпроводника. Из экспериментальных данных была оценена величина щели $\Delta(0) \sim 0.4-0.7$ мэВ. Эти значения, как и величина T_c , хорошо согласуются со значениями, рассчитанными в рамках теории Элиашберга для одно-

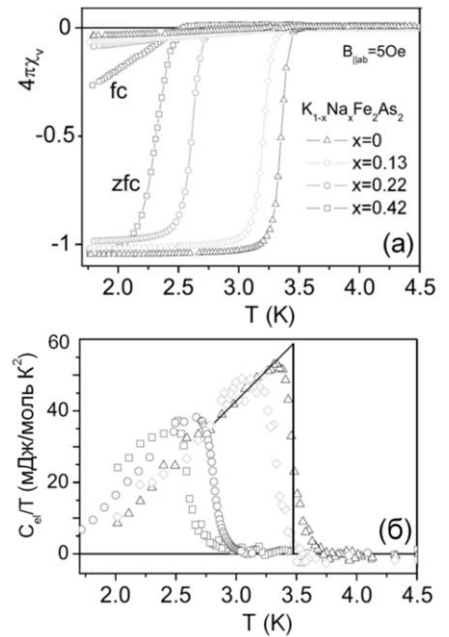


Рис. 11. (а) кривые T -зависимости магнитной восприимчивости, (б) электронная составляющая удельной теплоемкости вблизи T_c

зонного d -волнового сверхпроводника с умеренно сильным электрон-бозонным спариванием. Таким образом, исследуемая система является редким примером d -волновой сверхпроводимости в железопниктидах.

Приведенный скачок удельной теплоемкости $\Delta C_{el}/T_c$ при $T = T_c$ является монотонной функцией T_c для различных семейств железопниктидов. На основе зависимости $\Delta C_{el}(T_c)$ сверхпроводники делятся на два семейства. Наиболее крупное семейство с $\Delta C_{el} \sim T_c^3$ включает подавляющее большинство известных железопниктидов, в том числе NaFeAs и его производные с s^\pm -параметром порядка. В противоположность этому, второе немногочисленное семейство проявляет температурную зависимость $\Delta C_{el} \sim T_c^2$ и включает на данный момент только соединения $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$.

IV. Влияние допирования Co на микроструктуру $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$

Особенностью сверхпроводящих систем $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A =$ щелочной металл) является выраженное электронное и химическое фазовое разделение. Это диктуется, в частности, особенностями получения сверхпроводящих образцов $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ с применением процедуры закаливания, приводящих к формированию сверхструктурных упорядочений/разупорядочений, природа которых сильно зависит от условий синтеза. Нами были получены соединения $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ и $\text{K}_x(\text{Fe},\text{Co})_{2-y}\text{Se}_2$ в виде крупных бронзовых пластинок размерами до $\sim 5 \times 5 \times 0.2$ мм³ с металлическим блеском. В типичном эксперименте кристаллы вырастают на верхушке тигля, тогда как на дне остается α -Fe, и другие продукты, образовавшиеся в ходе реакции. Основные рефлексы на порошковых дифрактограммах образцов $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ и $\text{K}_x(\text{Fe},\text{Co})_{2-y}\text{Se}_2$ могут быть проиндексированы в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами, приведенными в табл. 3. Интерпретация рентгеновских данных осложнена тем, что для обоих образцов характерны микронеоднородность и относительно низкая кристалличность, ведущие к значительному уширению брэгговских рефлексов. Магнитные измерения показали, что недопированный образец $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ показывает переход в сверхпроводящее состояние при 17 К, тогда как кобальтсодержащий образец не демонстрирует диамагнитный отклик, что согласуется с известными из литературы сведениями об исчезновении сверхпроводимости при подобном замещении.

Табл. 3. Сведения об образцах $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ и $\text{K}_x(\text{Fe},\text{Co})_{2-y}\text{Se}_2$

Образец	Стартовый состав	Состав по данным РСМА	Параметры		С.О. Fe	T_c , К
			a , Å	c , Å		
KFS	$\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$	$\text{K}_{0.84(3)}\text{Fe}_{1.78(3)}\text{Se}_2$	3.923(2)	14.005(3)	1.77	17
KFCS	$\text{K}_{0.8}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{Se}_2$	$\text{K}_{0.84(3)}\text{Fe}_{1.77(1)}\text{Co}_{0.03(1)}\text{Se}_2$	3.911(3)	14.130(2)	1.75	–

Исследование микроструктуры сверхпроводящего образца $K_xFe_{2-y}Se_2$ и несверхпроводящего аналога $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$ локальными методами анализа: электронной дифракцией и высокоугловой темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HAADF-STEM) показало, что в полученных образцах присутствуют по крайней мере три типа сверхструктур, а также протяженные области с неупорядоченным распределением вакансий железа. Тип I соответствует тетрагональному упорядочению вакансий железа и описывается в пространственной группе $I4/m$ с параметрами ячейки $a_I = b_I = a_s\sqrt{5} \approx 8.7 \text{ \AA}$ (a_s – параметр исходной структуры типа $ThCr_2Si_2$). Сверхструктура II, обнаруженная нами впервые в образцах $K_xFe_{2-y}Se_2$, ведет к понижению симметрии до ромбической (предположительно, пр. гр. $Ibam$). Соответствующие параметры новой ячейки связаны с исходными параметрами соотношениями $a_{II} = a_s\sqrt{2} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $b_{II} = 2a_s\sqrt{2} \approx 11 \text{ \AA}$. Сверхструктура типа III, обнаруженная на изображениях электронной дифракции монокристаллических образцов, присутствует на HRTEM микрофотографиях в виде чередующихся

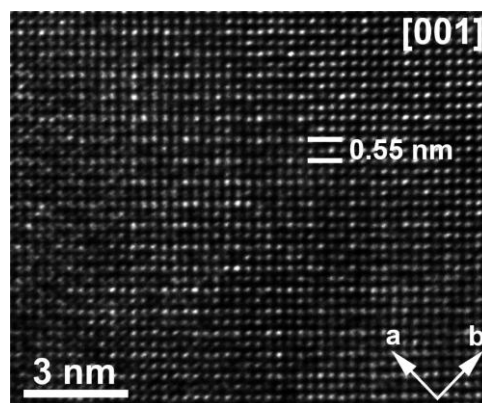


Рис. 12. HRTEM изображение участка образца $K_xFe_{2-y}Se_2$ с упорядоченными вакансиями типа III

рядов пятен с различной яркостью и расстоянием между рядами $\sim 5.5 \text{ \AA}$, см. рис. 12. Однако соотнести эту сверхструктуру с каким-либо вариантом упорядочения железных вакансий не удастся. Можно предположить, что присутствие данного типа сверхструктуры обусловлено упорядочением катионов калия. В отличие от арсенидных фаз, даже небольшое замещение железа на кобальт в $K_xFe_{2-y}Se_2$ приводит к полному подавлению сверхпроводимости, однако при исследовании микроструктуры не было обнаружено заметных отличий в упорядочении вакансий Fe образцов $K_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$. Это свидетельствует о том, что экстремально быстрое уменьшение T_c при даже незначительном уровне допирования образца кобальтом не связано с влиянием атомов кобальта на структурное упорядочение.

Таким образом, исследование микроструктурных особенностей $K_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$ показало, что выявленные типы упорядочения вакансий в подрешетке железа не связаны с наличием атомов-допантов, а являются собственным свойством 122Se систем. Предположительно, сверхструктурное упорядочение в подрешетке щелочного металла в случае $K_xFe_{2-y}Se_2$ не удастся зафиксировать из-за малого фазового контраста, а также из-за подвижности межслоевых ионов щелочного металла по сравнению с вакансиями Fe в проводящих слоях. Поэтому выявление тонких различий

между сверхпроводящими и несверхпроводящими образцами, получающимися при небольших различиях в режиме роста и закалывания, проводили в тройной системе Rb-Fe-Se без дополнительного допирования.

V. Структурные особенности в системе Rb-Fe-Se: сравнение сверхпроводящего и несверхпроводящего образцов.

Кристаллы фаз общей формулы $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ (**RFS**) с различным содержанием рубидия и железа были выращены из расплава с применением процедуры закалывания. Систематическое изучение треугольника составов позволило найти узкую область исходных составов, приводящих к получению образцов желаемой стехиометрии. Для исследования были выбраны образцы со схожими составами и морфологией, однако при этом образец **RFS1** демонстрировал переход в сверхпроводящее состояние, а **RFS2** нет. В табл. 4 представлены данные РСМА и рентгеновской дифракции для этих образцов. Внимательное исследование дифрактограмм **RFS1** выявило присутствие сверхструктурных рефлексов, которые можно отнести к фазе $Rb_2Fe_4Se_5$ с упорядоченными вакансиями железа, пр.гр. $I4/m$, и с параметрами ячейки $a = b = 8.728(2) \text{ \AA}$, $c = 14.698(4) \text{ \AA}$. В малоугловой области наблюдаются рефлекссы, которые можно проиндексировать в ромбической сингонии с параметрами $a = 5.441(1) \text{ \AA}$, $b = 10.929(2) \text{ \AA}$, $c = 14.801(2) \text{ \AA}$. На дифрактограмме несверхпроводящего образца **RFS2** наблюдается несколько рефлекссов, запрещенных для объемноцентрированной ячейки. Эти дополнительные рефлекссы могут быть проиндексированы в тетрагональной сингонии с параметрами $a = 5.515(2) \text{ \AA}$, $c = 14.528(4) \text{ \AA}$. Проведенное структурное исследование методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что реальная симметрия фазы **RFS2** ниже метрической, в действительности эта фаза принадлежит к ромбической кристаллической системе. Богатое разнообразие структурных особенностей в системе Rb-Fe-Se, таких как упорядочение вакансий железа и фазовое разделение, сходно с описанным для системы K-Fe-Se. Методами ЭД и ПЭМ в образце **RFS1** было выявлено три набора сверхструктурных отражений. Сверхструктура I соответствует хорошо известной объемноцентрированной тетрагональной ячейке (пр. гр. $I4/m$) с параметрами $a_I = b_I = a_s\sqrt{5} \approx 8.7 \text{ \AA}$, $c_I = c_s = 14.5 \text{ \AA}$. Каждый из наборов отражений сверхструктур II и III может быть проиндексирован в ромбической системе.

Табл. 4. Сведения об образцах $Rb_xFe_{2-y}Se_2$

Образец	Стартовый состав	Состав по данным РСМА	Параметры		С.О. Fe	T _c , К
			a, Å	c, Å		
RFS1	Rb _{0.8} Fe _{2.04} Se ₂	Rb _{0.73(3)} Fe _{1.72(4)} Se ₂	3.903(3)	14.698(4)	1.90	24
RFS2	Rb _{0.5} Fe _{2.04} Se ₂	Rb _{0.75(1)} Fe _{1.66(3)} Se ₂	3.899(3)	14.528(4)	1.96	—

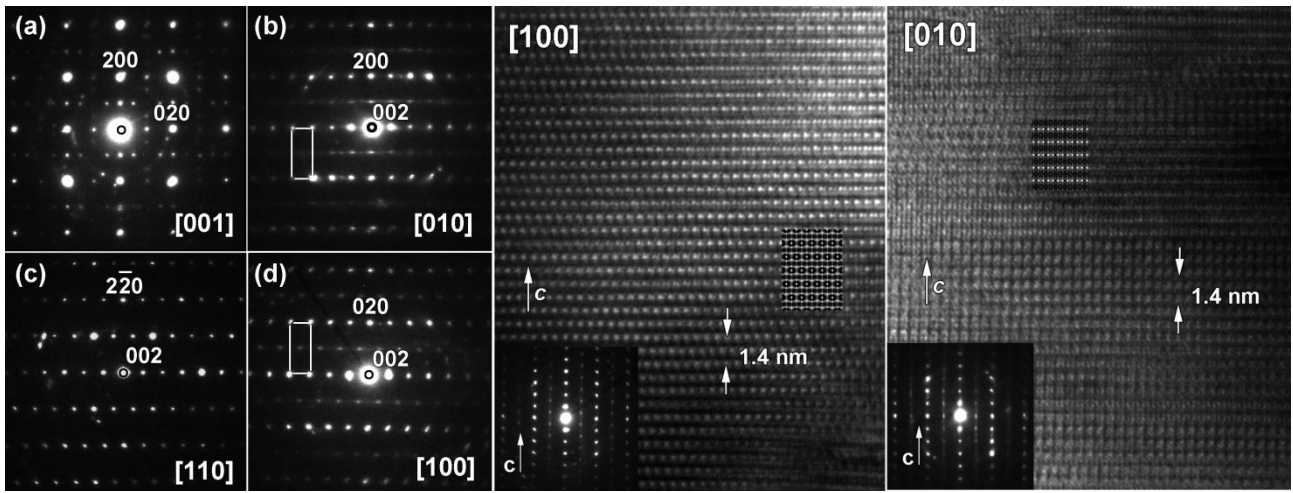


Рис. 13. Электронограммы в основных кристаллографических направлениях и микрофотографии высокого разрешения образца **RFS1**. Симуляция изображения в направлениях [100] и [010] основана на модели сверхструктуры III, пр. гр. $Ammm$, параметры ячейки $a_{III} = b_{III} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $c_{III} \approx 14.5 \text{ \AA}$

Отличительной чертой электронограмм со сверхструктурными отражениями типа II и III вдоль ромбического направления [010] является наличие рефлексов $10l$. Правила погасания, ведущие к появлению рефлексов $10l$ с $l \neq 2n$ в ромбическом направлении [100], характерных для сверхструктуры II (рис. 13, d), удовлетворены в пространственной группе $I222$ (которая является максимальной подгруппой $Ibam$) с параметрами ячейки $a_{II} = a_s \sqrt{2} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $b_{II} = 2a_s \sqrt{2} \approx 11 \text{ \AA}$, $c_{II} = c_s = 14.5 \text{ \AA}$. Появление рефлексов $10l$ с $l = 2n$ (рис. 13, b) мы связываем с упорядочением в подрешетке щелочного металла, описываемом в пр. гр. $Ammm$ с параметрами ячейки $a_{III} = b_{III} = a_s \sqrt{2} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $c_{III} = 14.5 \text{ \AA}$. Другой важной особенностью образца **RFS1** является локальное моноклинное искажение с углом между осями a и c примерно 87° . Моноклинно искаженная ячейка может быть описана в пространственной группе $I2/m$ ($C2/m$ в стандартной установке) с параметрами $a_m = b_m \approx 3.9 \text{ \AA}$, $c_m \approx 14.5 \text{ \AA}$, $\beta \approx 87^\circ$. К наблюдаемому локальному искажению может приводить сосуществование нескольких структурно близких фаз в одном монокристалле, вызывающее значительные внутренние напряжения. Для сверхпроводящего образца на HRTEM микрофотографиях в направлениях [100] и [010] наблюдается два варианта контраста, которые соответствуют электронограммам с двумя различными наборами дополнительных отражений. Симулированное изображение, основанное на модели сверхструктуры III, хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемым, что подтверждает правильность предложенной модели. Сравнение сверхпроводящего и несверхпроводящего образцов показало, что чередование упорядоченных и разупорядоченных областей на поверхности кристалла протяженностью до 10 нм характерно для обоих типов образцов и потому не является предпосылкой сверхпроводимости. Для несверхпроводящего образца наблюдался вариант сверхструктуры $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$, вызванный упорядочением вакансий железа в плоскости ab и отвечающий правилам погасания пр. гр. $Pcsm$. Таким образом, только три

структурных критерия отличают сверхпроводящий образец: сжатие структуры в плоскости ab , ведущее к резкому увеличению отношения c/a , а также моноклинное искажение и упорядочение в подрешетке щелочного металла, найденные впервые в настоящей работе.

Основные результаты и выводы

1. Систематически изучено влияние катионного замещения на сверхпроводимость в соединениях семейств 111 (NaFeAs) и 122 (KFe_2As_2 и $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, где $A = \text{K}, \text{Rb}$). Показано, что зависимость T_c от концентрации допанта имеет куполообразный вид для соединений 111, тогда как в фазах 122 замещение подавляет сверхпроводимость, что объясняется различной природой сверхпроводящей щели в исследуемых системах.
2. Исследование влияния замещения Fe на d -элементы в образцах $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ показало, что в случае небольших концентраций $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}$ наблюдается увеличение T_c , а в случае $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$ – подавление перехода в сверхпроводящее состояние. Получены твердые растворы с замещением до $\sim 20\text{-}30$ ат. % Fe на Co, Ni, Cr, Mn и до $\sim 5\text{-}8$ ат. % Fe на Rh, Pd.
3. Методом кристаллизации из расплава собственных компонентов выращены серии монокристаллов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$ с различным уровнем замещения. На основании магнитных, транспортных данных и измерений удельной теплоемкости показано, что область существования сверхпроводящего состояния имеет типичный для железопниктидов вид купола, с оптимумом вблизи $x = 0.025$ и максимальным значением $T_c \sim 22$ К, одинаковым для обоих допантов. Схожий вид T - x фазовых диаграмм для $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$, а также выявленная корреляция между величиной межслоевого расстояния и концентрацией валентных электронов описываются приближением модели “жесткой зоны”.
4. Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe проанализировано поведение NaFeAs в точках структурного и магнитного фазовых переходов. При $T > T_N$ в образце присутствуют 2 типа катионов железа, что может быть связано с наличием микроблоков срастания с номинальным составом, близким к “ NaFe_2As_2 ”, помимо основной фазы NaFeAs . При $T < T_N$ в спектрах присутствует распределение магнитных сверхтонких полей (H_{Fe}), что свидетельствует о неоднородном магнитном окружении подавляющей части катионов Fe^{2+} . Низкое значение поля $H_{\text{Fe}}(0)$ отражает малую величину магнитного момента на атомах Fe.
5. Установлена область существования ($x \leq 0.42$) и проведено структурное исследование твердых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Показано, что замещение в катионной подрешетке (K на Na, а также Fe на $3d$ (Co, Cr) или $4d$ (Rh, Ru) элементы) в образцах

KFe_2As_2 приводит к подавлению сверхпроводимости, что характерно для сверхпроводников с анизотропным параметром порядка. Выявлено, что поведение удельной теплоемкости вблизи T_c в $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ подчиняется зависимостям $\Delta C \propto T_c^2$ и $\Delta C/T \propto \sqrt{B}$, а экспериментально найденная величина щели хорошо согласуется со значением, рассчитанным в рамках теории Элиашберга для однозонного d -волнового сверхпроводника.

6. Методами ЭД и ПЭМ в образцах $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb$) найдены ранее неизвестные варианты упорядочения вакансий Fe и щелочного металла. Выявленные типы упорядочения вакансий в подрешетке Fe не связаны с наличием атомов-допантов. Показано, что сверхструктурное упорядочение в подрешетке Fe не является решающим фактором появления сверхпроводимости, тогда как упорядочение вакансий в подрешетке щелочного металла, описываемое в пр. гр. *Ammn* с параметрами ячейки $a = b \approx 5.5 \text{ \AA}$, $c \approx 14.5 \text{ \AA}$ (для $A = Rb$), наряду с локальным моноклинным искажением ($\beta \approx 87^\circ$) является критерием отличия сверхпроводящего материала от несверхпроводящего.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи:

1. V. Grinenko, D. V. Efremov, S.-L. Drechsler, S. Aswartham, M. Roslova, I. Morozov, D. Gruner, K. Nenkov, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Holzapfel, B. Büchner. *Superconducting specific heat jump $\Delta C \propto T_c^\beta$ ($\beta \approx 2$) for $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$* // Physical Review B. **2014**, 89, 060504(R).
2. M. V. Roslova, O. I. Lebedev, I. V. Morozov, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, A. V. Shevelkov. *Diversity of microstructural phenomena in superconducting and non-superconducting $Rb_xFe_{2-y}Se_2$: a transmission electron microscopy study at the atomic scale* // Inorg. Chem. **2013**, 52, 14419-14427.
3. I. Presniakov, I. Morozov, A. Sobolev, M. Roslova, A. Boltalin, V. Son, O. Volkova, A. Vasiliev, S. Wurmehl, B. Büchner. *Local structure and hyperfine interactions of ^{57}Fe in $NaFeAs$ studied by Mössbauer spectroscopy* // JOP: Cond. Matter. **2013**, 25, 346003.
4. И. А. Пресняков, И. В. Морозов, А. В. Соколов, М. В. Рослова, А. И. Болталин, О. В. Волкова, А. Н. Васильев. *Сверхтонкие магнитные взаимодействия ядер ^{57}Fe в арсениде $NaFeAs$* // Письма в ЖЭТФ. **2013**, т. 97, вып. 10, стр. 669-674.
5. M. Abdel-Hafiez, V. Grinenko, S. Aswartham, I. Morozov, M. Roslova, O. Vakaliuk, S. Johnston, D. V. Efremov, J. van den Brink, H. Rosner, M. Kumar, C. Hess, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Büchner, E. L. Green, J. Wosnitza, P. Vogt, A. Reifemberger, C. Enss, R. Klingeler, M. Hempel, S.-L. Drechsler. *Evidence of d -wave superconductivity in*

$K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ ($x = 0, 0.1$) single crystals from low-temperature specific heat measurements// Physical Review B. **2013**, 87, 180507(R).

6. S. Thirupathiah, D. V. Evtushinsky, J. Maletz, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, T. K. Kim, S. Wurmehl, M. Roslova, I. Morozov, B. Büchner, S. V. Borisenko. *A weak-coupling superconductivity in electron doped $NaFe_{0.95}Co_{0.05}As$ is revealed by ARPES*// Physical Review B. **2012**, 86, 214508.
7. S. M. Kazakov, A. M. Abakumov, S. Gonzalez, J.M. Perez-Mato, A. V. Ovchinnikov, M. V. Roslova, A. I. Boltalin, I. V. Morozov, E. V. Antipov, G. Van Tendeloo. *Uniform patterns of Fe-vacancy ordering in the $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$ superconductors*// Chem. Mater. **2011**, 23, 4311-4316.

Тезисы:

8. M. Roslova. *Superconductivity and magnetism in $NaFeAs$ and its derivatives doped by 3d- and 4d-elements* // Trilateral workshop on hot topics in HTSC: Fe-based superconductors. Workbook of abstracts, p. 23. 29th September – 02th October, Zvenigorod, **2013**.
9. M. V. Roslova, O. I. Lebedev, S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva, I. V. Morozov, S. Aswartham, R. Beck, S. Wurmehl, A. V. Shevelkov, B. Büchner. *Crystal growth and TEM study of structural variations in superconducting and non-superconducting $Rb_xFe_{2-y}Se_2$* // Abstracts of ECSSC 14, p. 227. Bordeaux, 7-10th July, **2013**.
10. M. V. Roslova, O. I. Lebedev, I. V. Morozov, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, S. A. Kuzmichev, T. E. Kuzmicheva, M. Liu, E. A. Ovchenkov, A. I. Boltalin, S. Wurmehl, B. Büchner, A. V. Shevelkov. *Crystal growth and detailed investigation of structural variation in the novel $A_xFe_{2-y}Se_2$ superconductors ($A = K/Na, Rb$)* // Сборник тезисов VII Национальной кристаллохимической конференции, с. 142. 17-21 июня, Суздаль, **2013**.
11. M. V. Roslova, A. V. Sobolev, I. V. Morozov., I. A. Presniakov, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev // *$A^{57}Fe$ Mossbauer study of local structure and spin arrangements in antiferromagnetic $NaFeAs$* // MSMS-2012, Olomouc, Czech Republic, 11-15th June, **2012**.
12. М. В. Рослова. *Синтез и исследование эффектов магнитного упорядочения и сверхпроводимости в монокристаллах $NaFeAs$ и $NaFe_{1-x}Co_xAs$ ($x=0,025; 0,05; 0,08$)*. Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов», **2012**.
13. Presniakov, I. Morozov, A. Sobolev, M. Roslova, A. Boltalin, V. Son, O. Volkova, A. Vasiliev // *$A^{57}Fe$ Mossbauer Study of Local Structure and Spin Arrangements in Antiferromagnetic $NaFeAs$* // AIP Conference Proceedings. **2012**, 1489, 21-27.
14. V. Morozov, M. V. Roslova, S. I. Troyanov, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner. *Synthesis, crystal structure and superconducting properties of $Na_xK_{1-x}Fe_2As_2$* // Сборник тезисов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, стр. 533-534. 6-11 июня, Суздаль, **2011**.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность И. В. Морозову за руководство диссертационной работой, А. В. Шевелькову и С. Вюрмель за внимание к работе на различных этапах её выполнения, многочисленные обсуждения и полезные замечания. Я благодарю И. А. Преснякова, А. В. Соболева, С. А. Кузьмичева, С. М. Казакова, О. И. Лебедева и Е. А. Овченкова за помощь в проведении ряда измерений и/или интерпретацию данных инструментальных методов, а также дружные коллективы лаборатории ННС и группы роста кристаллов института физики твердого тела в Дрездене за создание атмосферы, в которой приятно работать.

Наконец, я бесконечно признательна А. В. Овчинникову за понимание и поддержку во все время выполнения работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ и Президента России: 10-03-91334-ННИО_а, 12-03-01143-а, 12-03-91674-ЭРА_а FeSuCo, 13-02-01451, 16.120.11.3264-МК и 12-03-31717 мол_а.