

Московский Государственный Университет
имени М. В. Ломоносова

Химический факультет
Кафедра неорганической химии

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Морозов И.В.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. ВВЕДЕНИЕ	4
II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
2.1. Структурное разнообразие железопниктидных и железохалькогенидных сверхпроводников	10
2.2. Электронная структура, сверхпроводимость и магнетизм	18
2.3. Магнитная структура и фазовые переходы	23
2.4. Замещение в железопниктидах и железохалькогенидах	37
2.5. Синтетические подходы к получению железопниктидов и железохалькогенидов	49
2.5.1. Поликристаллические образцы	49
2.5.2. Рост монокристаллов	50
2.5.3. Тонкие пленки и провода	58
2.6. Объекты исследования и постановка задачи	61
III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	63
IV. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	73
4.1. Получение и характеристика NaFeAs	73
4.2. Мессбауэровское исследование локального окружения и сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в NaFeAs	78
4.3. Исследование замещения железа в слое проводимости на 3d и 4d-элементы в порошках $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$	84
4.4. Сверхпроводимость и магнетизм в монокристаллах $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$	89
4.5. Экспериментальные исследования природы сверхпроводящей щели в $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$	96
4.6. Особенности низкотемпературного поведения монокристаллических образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Pd}$	100
4.7. Синтез и кристаллическое строение образцов $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$	104
4.8. Анизотропия сверхпроводящей щели в $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$	108
4.9. Синтез $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ и исследование влияния допирования кобальтом на микроструктуру композита	115

4.10. Получение фаз $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ и исследование их морфологии и физических свойств .	118
4.11. Выявление микроструктурных особенностей сверхпроводящего и несверхпроводящего образцов $Rb_xFe_{2-y}Se_2$	123
4.12. Исследование электронного спектра сверхпроводящего $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ методом внутренней Андреевской спектроскопии на микротрещине	130
4.13. Выявление зависимостей между особенностями структуры и сверхпроводимостью в семействах 111 и 122	132
V. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	135
VI. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	137

I. ВВЕДЕНИЕ

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 перспективным 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, используя в качестве инструмента изо- и гетеровалентное замещение 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 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$). 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 несверхпроводящими 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.

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. Соболев, 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. Wosnitzer, P. Vogt, A. Reifenberger, 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**.

II. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Сверхпроводимость как явление вызывает огромный интерес в течение более чем ста лет. Передача электрического тока без сопротивления и соответственно, без энергетических потерь открывает широкие перспективы. Однако сложность этого явления, от уровня проработки теории до практики получения материала, существенным образом тормозит его применимость. Открытие в 2008 г. сверхпроводимости с критическими температурами до 56 К в оксопниктидах железа $LnFeAsO_{1-x}F_x$ ($Ln = La - Gd$) [1-3] вызвало громадный интерес в научном сообществе. Вслед за оксипниктидными фазами сверхпроводимость была найдена в бескислородных соединениях на основе тройных арсенидов щелочных и щелочноземельных металлов, а в 2010 г. были получены изоструктурные слоистые селениды $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$ и др.), среди которых также есть сверхпроводящие составы. По элементному составу все полученные в настоящий момент железосодержащие сверхпроводники могут быть разделены на следующие семейства в порядке увеличения числа компонентов:

- 1) 11-семейство. К нему относятся фазы типа $FeCh$, где $Ch = Se, Te, Se/S, Se/Te$ [4];
- 2) 111-семейство, включающее трех представителей – $LiFeP, LiFeAs$ и $NaFeAs$ [5, 6];
- 3) 122-семейство, к которому принадлежат многочисленные фазы типа AFe_2As_2 , где $A = K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Eu$ [7] и $A_xFe_{2-y}Se_2$, где $A = K, Rb, Cs, Tl$ [8];
- 4) 1111-семейство изоструктурных фаз типа $REOFe(As/P)$ и $AFeAsF$, где $AE = Sr, Ba, RE$ – редкоземельный элемент [1, 9];
- 5) 42622-семейство соединений типа $Sr_4M_2O_6Fe_2As_2$, где $M - d$ -элемент [10, 11];
- 6) 32522-семейство $Sr_3M_2O_5Fe_2(As/P)_2$, где $M - d$ -элемент [11];
- 7) семейство $Ca_{n+2}M_nO_yFe_2As_2$, где $M = Mg, Al, Ti, Sc, n = 2-4, y \sim 3n-1$ [12];
- 8) семейство $Ca_{n+1}M_nO_yFe_2As_2$, где $M = Mg, Sc, Ti, n = 3-5, y \sim 3n$ [13].

Отдельно можно выделить "уникальные" соединения, не имеющие пока структурных аналогов: $(CaFe_{1-x}Pt_xAs)_{10}Pt_3As_8$ (так называемая фаза 10-3-8), две полиморфные модификации состава $(CaFeAs)_{10}Pt_{4-y}As_8$ (фазы α -10-4-8 и β -10-4-8) [14]. Также к железосодержащим сверхпроводникам относят недавно открытое соединение $Pt_4Fe_2As_2Te_{1-x}O_4$ [15] и полученные методами мягкой химии соединения ряда $A_x(NH_2)_y(NH_3)_zFe_2Se_2$, где $A = Li, Na, Rb$ [16, 17].

Отметим наиболее важные особенности железосодержащих сверхпроводников всех семейств, позволяющие объединить их в один класс. Прежде всего, это наличие общего структурного элемента – антифлюоритоподобного слоя $[FeX]$, где $X = Pn, Ch$ ($Pn = P, As, P/As; Ch = Se, Se/S, Se/Te$). Это роднит их с другим классом высокотемпературных сверх-

проводников – купратами, для которых общим структурным элементом является наличие плоских слоев $[\text{CuO}_2]$. В антифлюоритоподобном слое $[\text{FeX}]$ атомы железа образуют плоскую квадратную сетку, а атомы пниктогена или халькогена располагаются в шахматном порядке по обе стороны от плоскости, обеспечивая искаженное тетраэдрическое окружение атомов Fe. Во-вторых, типичная T - x диаграмма (где x – содержание допанта или приложенное давление) для FeAs-сверхпроводников включает область сосуществования магнетизма и сверхпроводимости. Антагонизм между магнитным и сверхпроводящим основными состояниями в однородной системе отмечался еще в работах Гинзбурга [18]. С точки зрения микроскопической теории, притяжение между электронами приводит к образованию куперовских пар в синглетном состоянии, тогда как обменное взаимодействие разрушает их при условии, что зеемановская энергия электронов пары $\mu_B H$ в обменном поле превышает энергию связи, мерой которой является сверхпроводящая щель $\Delta(0)$. Кроме того, локализованные магнитные моменты подавляют куперовское спаривание из-за т. н. обменного рассеяния на них электронов проводимости. Такое рассеяние приводит к перевороту спина электрона проводимости и нарушению синглетного спинового состояния куперовской пары. Однако, путем взаимной подстройки магнитной и сверхпроводящей подсистем, например, посредством возникновения неоднородной модуляции магнитного параметра порядка, возможно ослабление антагонизма и появление вышеупомянутой области сосуществования магнетизма и сверхпроводимости. Важно отметить, что в железопниктидах, как и в купратах, сверхпроводящее состояние возникает на фоне уже существующего магнитного порядка. Так, при изменении состава в результате дырочного или электронного допирования магнитное упорядочение подрешетки Fe подавляется и возникает переход в диамагнитное состояние. Наконец, необходимо отметить сложную зонную структуру железосодержащих сверхпроводников. Уровень Ферми в общем случае пересекают 5 зон, образованных d -орбиталями Fe (с незначительным вкладом p -орбиталей As), т.е. сверхпроводимость формируется в многозонной системе с несколькими поверхностями Ферми различной (электронной и дырочной) природы, на каждой из которых может образовываться “своя” щель [19].

2.1. Структурное разнообразие железопниктидных и железохалькогенидных сверхпроводников

В первой главе данного обзора мы рассмотрим общие закономерности в кристаллохимии пниктидов и халькогенидов железа, после чего будут выделены эмпирические закономерности зависимости критической температуры (T_c) от особенностей кристалли-

ческой структуры. Особое внимание будет уделено логике построения 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 блоками Раддлсдена-Поппера.

FeSe (фаза 11) – простейший в структурном отношении представитель слоистых железосодержащих сверхпроводников. Селенид железа при нормальном давлении имеет две модификации – тетрагональная фаза *t*-FeSe со структурным типом *анти*-PbO (пр. гр. $P4/nmm$) [20] и гексагональная фаза *h*-FeSe со структурным типом NiAs (пр. гр. $P6_3/mmc$) [21]. *t*-FeSe является сверхпроводником и имеет невысокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние – около 8 К. Однако величина T_c быстро увеличивается с увеличением приложенного давления и достигает 37 К при $P = 9$ ГПа [22]. Отметим, что в отличие от купратных и многих железопниктидных сверхпроводников сверхпроводимость в FeSe исчезает не из-за превышения оптимальной концентрации носителей, а из-за структурного перехода в гексагональную фазу. В отличие от FeSe кристаллический арсенид железа FeAs имеет каркасное строение и принадлежит к ромбической сингонии [23], однако при взаимодействии со щелочными и щелочноземельными металлами могут быть получены 111- или 122-ферроарсениды, которые являются простейшими представителями подсемейства пниктидных сверхпроводящих фаз.

Представители семейства 111 кристаллизуются в структурном типе *анти*-PbFCl (пр. гр. $P4/nmm$). Катионы щелочного металла располагаются между слоями [FeX] и имеют тетрагонально-пирамидальную координацию из атомов X, при этом катионы A^+ смещены к основанию пирамид. Координационные полиэдры соединяются друг с другом посредством ребер, см. рис. 1, А.

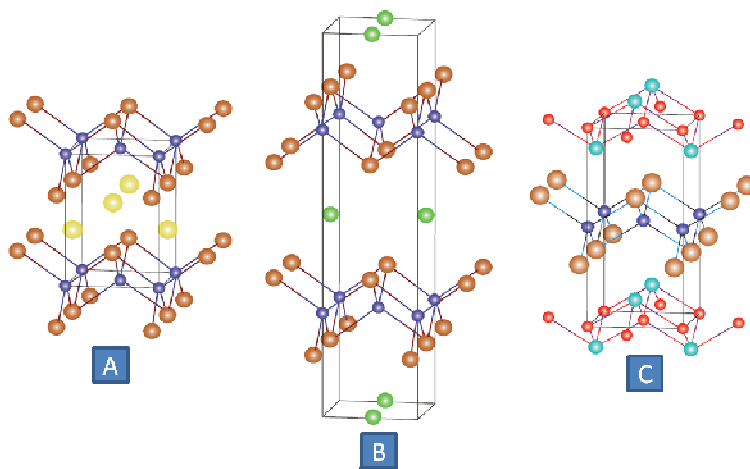


Рис. 1. Кристаллические структуры слоистых фаз А – 111, В – 122, С – 1111

В таблице 1 приведены железосодержащие фазы 111 со структурным типом *анти*-PbFCl. Среди всех соединений, перечисленных в табл. 1., сверхпроводимость была обна-

ружена на настоящий момент только в LiFeP ($T_c = 6$ K), LiFeAs ($T_c = 18$ K) и NaFeAs ($T_c = 9-25$ K). Отметим, что в качестве структурного критерия сверхпроводимости часто используется степень искажения тетраэдров $[FeX_4]$, в частности, в работах [24, 25] утверждается, что наибольшие значения критической температуры могут быть достигнуты при наименьшей степени искажения тетраэдров $[FeX_4]$. Угол Ge-Fe-Ge ($\alpha = 103.55^\circ$) в MgFeGe, хотя и значительно отличается от тетраэдрического, все же больше чем угол As-Fe-As в LiFeAs ($\alpha = 102.88^\circ$), однако явление сверхпроводимости не наблюдается в германидах наряду с силицидами. Для MgFeGe, который является изоэлектронным аналогом LiFeAs, отсутствие сверхпроводимости связывают с близостью к ферромагнитной неустойчивости, вследствие как структурных, так и химических факторов [26]. CuFeSb также не является СП, в [27] сообщается о ферромагнетизме с температурой Кюри 375 K в этом соединении.

Таблица 1. Железосодержащие фазы $AFeX(111)$ со структурным типом *анти*-PbFCl

A	P	As	Sb	Si	Ge
Li	LiFeP [6]	LiFeAs [5]	–	–	–
Na	–	NaFeAs [5]	–	–	–
Mg	–	–	–	–	MgFeGe [28]
R	–	–	RFeSb ^a	RFeSi ^b	–

^aR = Cu [27]

^bR = Y, Ce, La ит.д. [29]

Представители семейства 122 кристаллизуются в структурном типе $ThCr_2Si_2$, пространственная группа $I4/mmm$. Катионы A^{2+} щелочного или щелочноземельного металла (а также Eu^{2+}) расположены между слоями $[FeX]$ в вершинах и в центре элементарной ячейки. При этом реализуется более высокое по сравнению с 111-фазами координационное число 8 (искаженно-кубическая координация), что объясняется большим радиусом катиона, рис. 1, В.

Таблица 2. Железосодержащие фазы $AFe_2X_2(122)$ со структурным типом $ThCr_2Si_2$ (по материалам [7])

A	P	As	Si	Ge
K	KFe ₂ P ₂	KFe ₂ As ₂	–	–
Rb	RbFe ₂ P ₂	RbFe ₂ As ₂	–	–
Cs	CsFe ₂ P ₂	CsFe ₂ As ₂	–	–
Ca	CaFe ₂ P ₂	CaFe ₂ As ₂	CaFe ₂ Si ₂ [30]	–
Sr	SrFe ₂ P ₂	SrFe ₂ As ₂		–
Ba	BaFe ₂ P ₂	BaFe ₂ As ₂	–	–
Eu	EuFe ₂ P ₂	EuFe ₂ As ₂	EuFe ₂ Si ₂	EuFe ₂ Ge ₂
R(R = Y, Ce, La)	RFe ₂ P ₂	–	RFe ₂ Si ₂	RFe ₂ Ge ₂

Все 122 соединения могут быть разделены на 2 типа [31] в зависимости от соотношения параметров элементарной ячейки c/a . Соединения с маленьким соотношением $c/a \sim 2.8$ не проявляют СП свойств вне зависимости от допирования или приложения

внешнего давления. Это может быть результатом образования ковалентной связи $X-X$ и связанным с этим значительным изменением топологии поверхности Ферми. Кроме того, угол $X-Fe-X$ в соединениях с маленьким соотношением c/a , как правило, далек от тетраэдрического. Большинство силицидов и германидов 122 могут быть отнесены к этому типу. В большинстве случаев недопированные 122 соединения с соотношением $c/a > 3.5$ также не являются СП, однако сверхпроводимость может быть индуцирована изменением состава катионной/анионной подрешетки или приложением давления.

В структурном типе $ThCr_2Si_2$ кристаллизуются также слоистые селениды $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$ и др.), являющиеся сверхпроводниками с критической температурой ~ 30 К. Однако в отличие от изоструктурных арсенидов и фаз состава $A_xTM_2Se_2$ ($A = K, TM = Co, Ni$) [32] железосодержащие селениды нестехиометричны как по железу, так и по щелочному металлу, и представляют собой наноконкомпозиты со сложной морфологией [33]. По данным ТЕМ, STM и дифракционных методов [34-44] основной фазой в этих композициях является $A_2Fe_4Se_5$, где 20% атомных позиций Fe и K не заняты по сравнению со стехиометрической 122-структурой. Вакансии Fe в ней упорядочены таким образом, что элементарная ячейка увеличивается в 5 раз (т.н. сверхструктура $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$), а симметрия пространственной группы понижается до $I4/m$. В некоторых случаях ей сопутствуют орторомбически искаженные фазы с различными типами упорядочения вакансий в подрешетке Fe [34, 43]. Как правило, в сверхпроводящем образце сосуществуют сверхпроводящая фаза, единого мнения о природе которой в литературе пока нет, и описанная выше фаза 245.

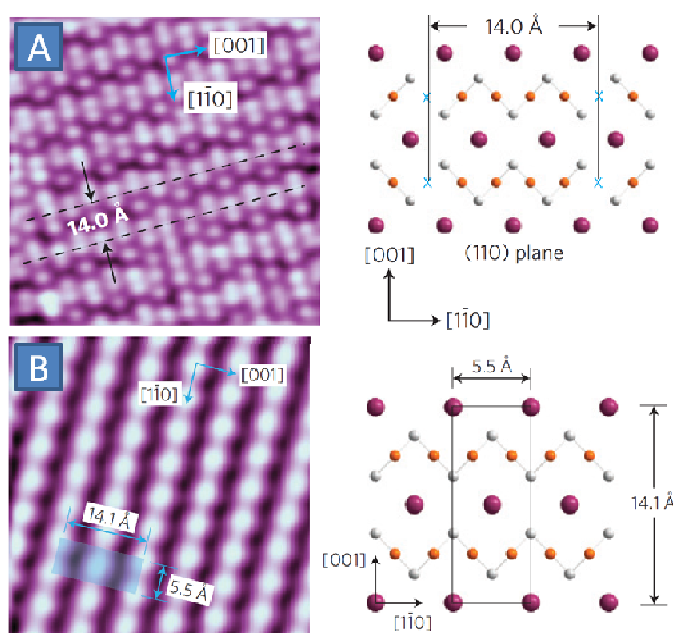


Рис. 2. А – Топография поверхности изолирующего островка $K_xFe_{2-y}Se_2$ размерами 10×10 нм, и кристаллическая структура 245 фазы с упорядоченными вакансиями в плоскости (110). В – Топография поверхности островка с металлической проводимостью размерами 5×5 нм, регион не содержит упорядоченных вакансий Fe. STM эксперимент проводили *in situ* в камере установки для молекулярно-лучевой эпитаксии в условиях сверхглубокого вакуума [36]

Представители семейства 1111 кристаллизуются в структурном типе $ZrCuSiAs$ (пр. гр. $P4/nmm$). Их кристаллическая структура представляет собой чередующиеся блоки $[FeX]$ и антифлюоритоподобные слои $[LnO]$, $[AEF]$ или гидридные блоки, см. рис. 1, С.

Таблица 3. Некоторые представители фаз 1111, содержащие слои $[LnO]$, $[AEF]$ или гидридные блоки.

A-Z	P	As	Si
R-O ^a	RFePO	RFeAsO	–
Ca-F	–	CaFeAsF	–
Sr-F	–	SrFeAsF	–
Ba-F	–	BaFeAsF	–
Eu-F	–	EuFeAsF	–
Ce-H	–	–	CeFeSiH [45]
Ca-H	–	CaFeAsH [46]	–

^aR = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd (синтез при $p=1$ атм.); R = Tb, Dy, Ho (синтез при высоком давлении)

По опубликованным данным [13] была обнаружена интересная корреляция между пространственным разделением блоков $[FeX]$ в составе СП, и их критическими температурами T_c (см. рис. 3). Так, максимальные значения T_c достигнуты для допированных фаз 1111, в структуре которых расстояния между соседними блоками $[FeAs]$ составляют ~ 8.7 Å. Для фаз 122, где соседние блоки разделены моноатомными сетками щелочноземельных металлов (~ 6.5 Å), значения T_c значительно ниже (до 38 К). Еще более низкие T_c у фаз 111, где расстояния между соседними блоками ~ 6.4 Å. Природа такой корреляции пока неясна. Одно из возможных объяснений основано на гипотезе о роли спиновых флуктуаций в механизме формирования СП в FeAs-материалах. В соответствии с этой гипотезой увеличение расстояния между блоками $[FeAs]$ должно препятствовать формированию дальнего антиферромагнитного (АФМ) порядка, что будет способствовать росту T_c .

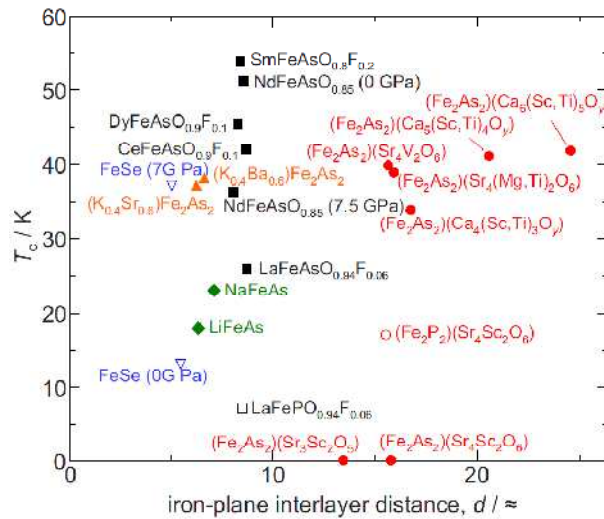


Рис. 3. Тенденция к увеличению T_c при увеличении расстояния между блоками $[FeX]$ [13]

В этом контексте интерес представляют семейства 32225 и 42226 железопниктидных СП с перовскитоподобным межслоевым наполнением, в которых блоки [FeAs] находятся на экстремально больших (~ 13.4 Å для 32225 и ~ 15.5 Å для 42226) расстояниях друг от друга.

Типичное значение параметра a элементарной ячейки железопниктидов находится в диапазоне $3.7 - 4.03$ Å, что позволяет разместить перовскитный блок $ABO_{3-\delta}$ между слоями [FeX]. Первое соединение $Sr_3Sc_2Fe_2As_2O_5$ (32225 с $n = 2$), сочетающее слои [FeAs] с перовскитоподобным межслоевым наполнением, не являлось СП и не демонстрировало магнитного упорядочения, однако при его допировании Ti наблюдалось появление СП перехода при $T_c \sim 20$ К [47, 48]. Впоследствии была получена серия гомологических структур срастания с перовскитоподобным межслоевым блоком – соединений типа $Ca_{n+2}M_nO_y(Fe_2As_2)$ $M = Mg, Al, Ti, Sc$ с $n = 2, 4$ ($P4/nmm$), 3 ($P4mm$) и $Ca_{n+1}M_nO_y(Fe_2As_2)$ $M = Mg, Sc, Ti, n = 3, 4, 5$ ($I4/mmm$) [13, 49], см. рис. 4. Все эти соединения являются СП, максимальная $T_c = 39$ К достигается в соединении $(Fe_2As_2)(Ca_6(Al_{0.33}Ti_{0.67})_4O_5)$ при частичном замещении Ti^{4+} на Al^{3+} .

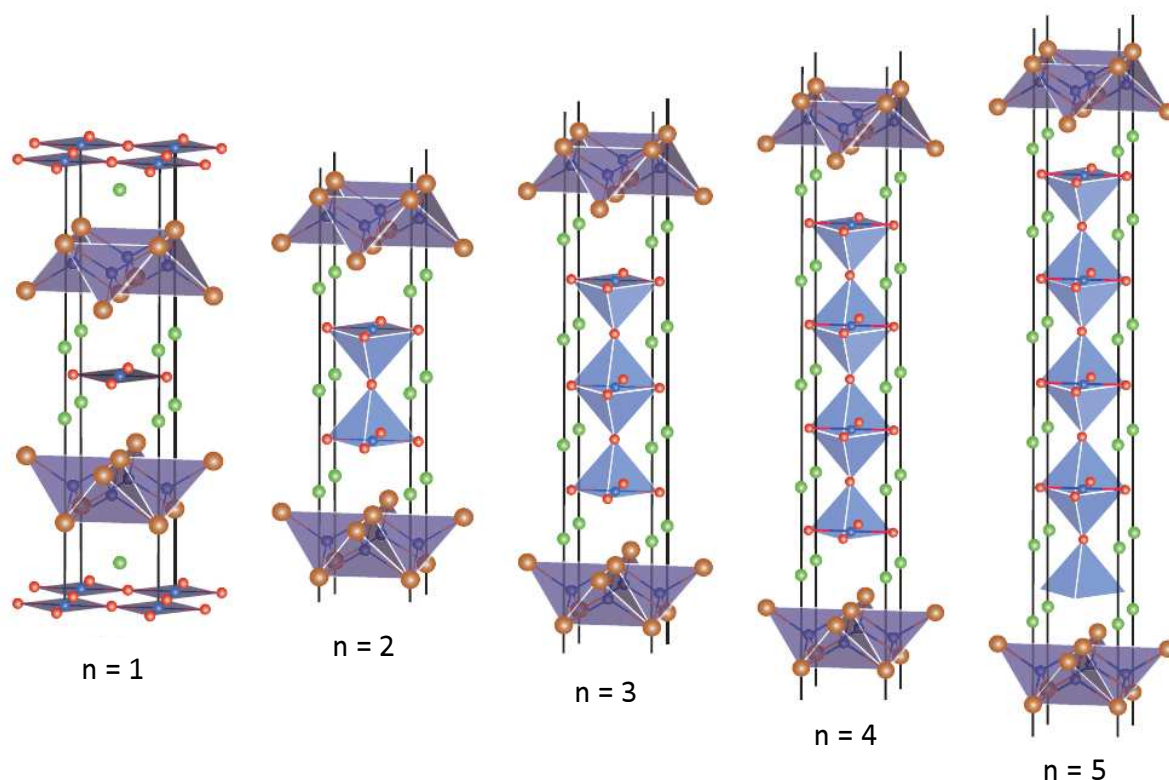


Рис. 4. Структуры срастания, содержащие катионные слои, производные от перовскита. Гомологический ряд $A_{n+1}B_nO_{3n-1}Fe_2Pn_2$

Особое место среди 32225 соединений занимает первый член гомологического ряда с $n = 1$ $Sr_2CuO_2Fe_2As_2$, сочетающий проводящие слои [FeAs] с плоскими сетками $[CuO_2]$. Расчеты из первых принципов показали [50], что в таком соединении возможен

перенос заряда из слоя $[\text{FeAs}]$ в слой $[\text{CuO}_2]$. Однако, к сожалению, это соединение до сих пор не было получено. Существует аналог $\text{Sr}_2\text{CrFe}_2\text{As}_2\text{O}_2$, однако это соединение не является сверхпроводником [51].

Более сложные структуры срастания 42226 содержат блоки Раддлсдена-Поппера, сочетающие в себе перовскитный блок $\text{ABO}_{3-\delta}$ и блок типа NaCl, см. рис. 5.

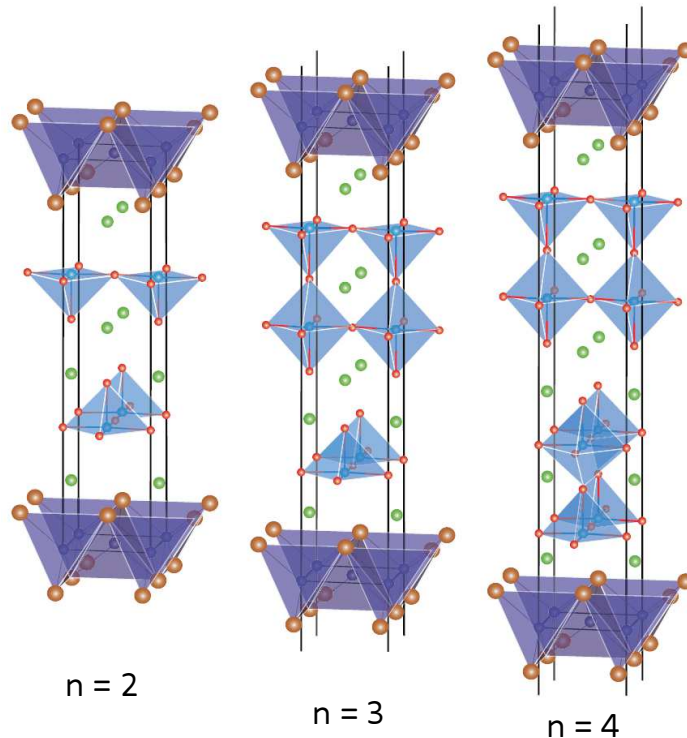


Рис. 5. Структуры срастания, содержащие блоки Раддлсдена-Поппера. В гомологическом ряду $\text{A}_{n+2}\text{B}_n\text{O}_{3n}\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ известны члены с $n = 2, 3, 4$

Как фосфиды, так и арсениды с такой структурой демонстрируют высокие T_c , например, соединение $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6$ имеет $T_c \sim 17$ К [52], а $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6 - 37.2$ К [53] без допирования или приложения внешнего давления. Авторы [54] обращают внимание на возможность спонтанного переноса заряда между структурными блоками в $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$, что приводит к эффекту “внутреннего” электронного допирования. В случаях, когда такой перенос заряда невозможен (например, когда в позициях V^{3+} находятся Sc^{3+} или Cr^{3+}), 42226 соединения не демонстрируют переход в СП состояние [53, 55]. Структуры срастания с $n = 2, 3, 4$ состава $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_{n+2}(\text{Al}, \text{Ti})_n\text{O}_y)$ были также получены, и являются СП с $T_c \sim 36$ К ($n = 4$) [12].

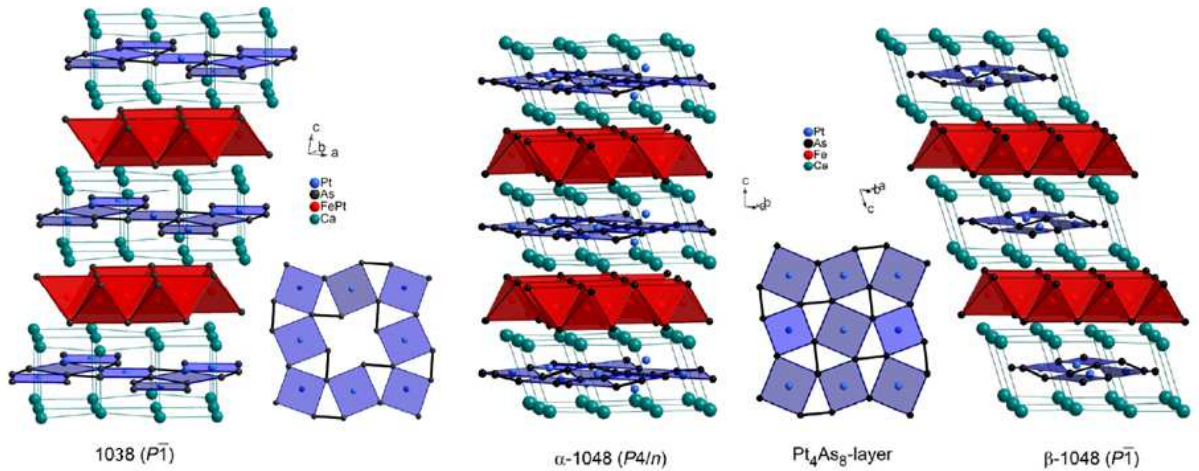


Рис. 6. Кристаллические структуры $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8$ (фаза 10-3-8) и $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$ (10-4-8), определенные в работе [14]

Интересными представителями FeAs-материалов являются соединения в системе Ca-Fe-Pt-As, полученные в работе [14]. Их кристаллическая структура представляет собой сочетание слоев $[\text{FeAs}]$ и сжатых в плоскости ab слоев $[\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8]$ с $\text{KЧ}(\text{Pt}) = 4$, разделенных слоями из атомов Ca^{2+} , см. рис. 6. Атомы As в слоях $[\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8]$ образуют гантели As_2^{4-} , обеспечивая зарядовый баланс в $[(\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-})_{10}\text{Pt}^{2+}_3][(\text{As}_2)^{4-}]_4$ в соответствии с теорией Цинтля. Стоит обратить внимание на то, что соединения 10-3-8 представляют собой продукты замещения Fe на Pt в проводящем слое $[\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As}]$, а в соединениях 10-4-8 замещение Fe на Pt происходит в блоке $[\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As}]$. Например, $\alpha\text{-(CaFeAs)}_{10}\text{Pt}_{3.7}\text{As}_8$ межслоевыми блоками типа скуттерудита кристаллизуется в пр. гр. $P4/n$ (рис. 6). Данное вещество является сверхпроводником с максимальной для данной группы соединений $T_c = 27$ К.

Для различных классов железопниктидов и халькогенидов можно выделить так называемые структурные критерии сверхпроводимости, т.е. эмпирические зависимости T_c от таких параметров структуры, как: длина связи Fe-X, определяющая параметр элементарной ячейки a [2, 56], угол X-Fe-X [24, 25], высота атома As над сеткой Fe (Δz_a) [57, 58], расстояние между слоями $[\text{FeX}]$ [13]. Рис. 7, В [59] иллюстрирует, что для большинства СП длина связи Fe-X находится в диапазоне $\sim 2.35\text{-}2.45$ Å, а угол X-Fe-X незначительно отличается от тетраэдрического. Зависимость T_c от Δz_a проходит через максимум при 1.37 Å, причем это значение соответствует максимальной плотности состояний на уровне Ферми (см. рис. 7, С), что подтверждает взаимосвязь кристаллической и зонной структуры этих соединений [58].

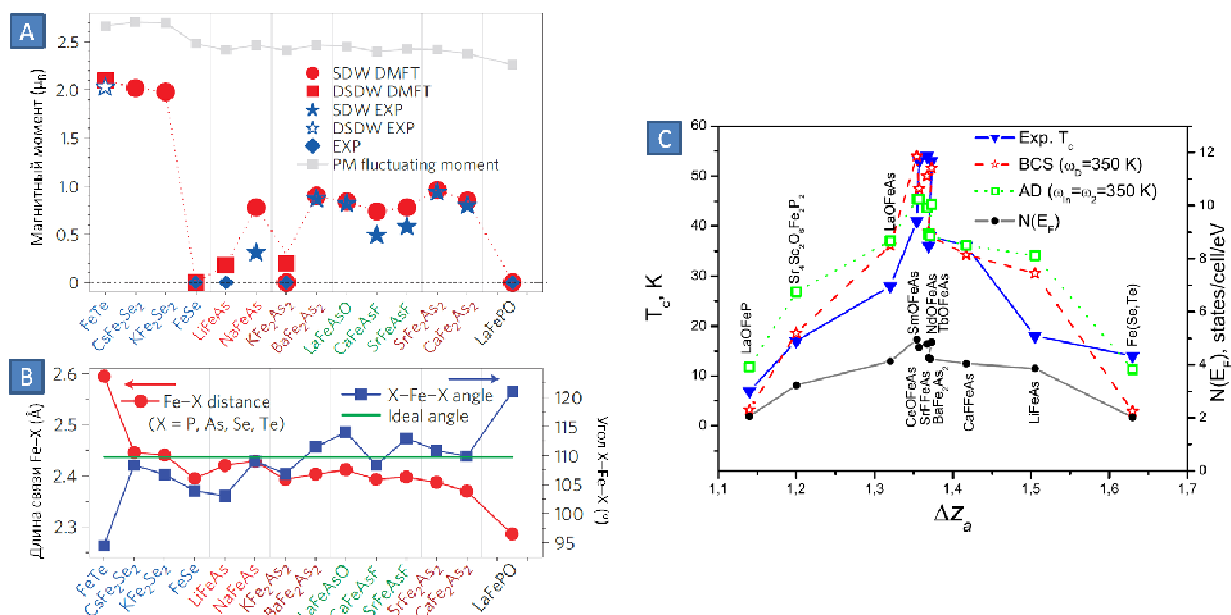


Рис. 7. А – Оценка магнитного момента на атоме Fe для различных классов СП с учетом межэлектронных корреляций. В – Рассчитанные значения длин связи Fe-X и углов X-Fe-X. С– Зависимость T_c от высоты атома As над сеткой Fe (ΔZ_a), синяя кривая. Зеленая и красная пунктирные линии – теоретический расчет, черная кривая - плотность состояний вблизи уровня Ферми [59]

2.2. Электронная структура, сверхпроводимость и магнетизм

Выяснение структуры электронного спектра сверхпроводника играет важную роль в объяснении его физических свойств, поэтому для всех классов железопниктидов были проведены расчеты зонной структуры, основанные на различных реализациях метода LDA [11, 60-63]. В этом разделе будет рассмотрена зонная структура систем 1111, 122 и 111, в которых реализуется СП состояние.

В металлах (железопниктиды в основном состоянии относятся к т.н. “плохим” металлам) плотность состояний электронов в узком интервале энергий вблизи уровня Ферми в основном определяет свойства материала. На рис. 8 показаны рассчитанные электронные спектры вблизи уровня Ферми (± 0.2 эВ) для LiFeAs, BaFe₂As₂ и LaOFeAs [61]. В приведенном интервале энергий электронные спектры представителей трех различных классов железопниктидов весьма близки. Уровень Ферми в каждом случае пересекает 5 зон, образованных d-орбиталями Fe (с незначительным вкладом p-орбиталей As). Три из них образуют дырочные карманы в центре зоны Бриллюэна, две – электронные карманы в углах зоны Бриллюэна.

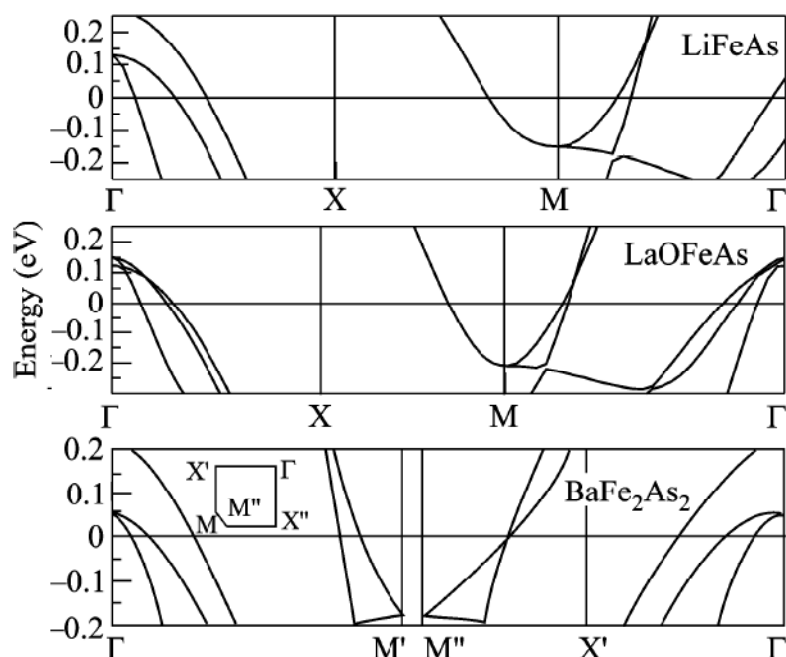


Рис. 8. Электронные спектры вблизи уровня Ферми (± 0.2 эВ) для LiFeAs, BaFe₂As₂ и LaOFeAs [61]

Особенностью энергетического спектра пниктидов является наличие в них нескольких щелей. Идея существования двухщелевого сверхпроводника появилась еще в 1959 году, когда независимо Москаленко [64] и Сулом [65] была получена система щелевых уравнений, описывающая два сверхпроводящих конденсата и их взаимодействие в k -пространстве (двухзонная БКШ-модель) посредством четырех констант связи λ_{ij} ($i, j = 1, 2$), т.е. двух внутризонных и двух межзонных. Зная величины сверхпроводящих щелей $\Delta_{1,2}(T=0)$, констант λ_{ij} и дебаевской частоты ω_D , с помощью этой системы можно однозначно вычислить величины щелей при температурах от 0 К вплоть до критической температуры T_c . Поскольку поверхности Ферми железосодержащих сверхпроводников содержат две зоны – электронную и дырочную, это ведет к образованию двух сверхпроводящих конденсатов. Для описания симметрии и формы в импульсном пространстве параметра порядка, т.е. СП щели в электронном спектре на поверхности Ферми, теоретиками была предложена модель уникального типа симметрии параметра порядка s^\pm – изотропного, но имеющего различные знаки на электронных и дырочных листах поверхности Ферми [66]. Такая модель предусматривает наличие сильного межзонного взаимодействия, превосходящего по величине внутризонное в каждом из конденсатов.

Как уже отмечалось, общая плотность состояний на поверхности Ферми формируется в основном из 3d-состояний железа, а экспериментальные данные по наблюдению изотопического эффекта на ⁵⁴Fe с $\alpha = 0.4$ [67] подчеркивают вклад электрон-фононного взаимодействия в процесс образования куперовских пар. Обнаруженная в работах [58, 68]

корреляция T_c и общей плотности состояний на уровне Ферми также указывает на значимость фононной составляющей в характере спаривания. Однако непосредственный расчет константы электрон-фононного спаривания λ , основанный на подходе теории Элиашберга, дает сильно заниженное значение для СП с электрон-фононным механизмом спаривания, $\lambda = 0.21$ для LaFeAsO [69]. Для сравнения, λ в металлическом Al с $T_c = 1.3$ К равна 0.44. Аналогичные расчеты для YBa₂Cu₃O₇ дают значение $\lambda = 0.27$ [70], что близко к полученному в работе [69] для LaFeAsO. Недостаточно сильное электрон-фононное взаимодействие в железопниктидах, а также близость СП состояния к магнитоупорядоченному на фазовой диаграмме, поспособствовали популярности моделей спаривания с ведущей ролью спиновых флуктуаций как “фононного клея”. Простейшая модель куперовского спаривания, основанная на спиновых флуктуациях, была предложена в работе [71]. Электронное спаривание за счет спиновых флуктуаций в системе с локализованными магнитными моментами можно представить следующим образом. Обменное взаимодействие электрона e_1 с магнитным моментом в позиции m_1 поляризует этот момент. За счет антиферромагнитного взаимодействия с соседней позицией m_2 происходит поляризация последней, так что этот второй магнитный момент взаимодействует со вторым электроном e_2 . В случае железопниктидных сверхпроводников локализованные магнитные моменты размещаются на 3d орбиталях Fe.

Возможность антиферромагнитного упорядочения в FeAs-материалах была показана в теоретической работе [66] еще до проведения первых нейтронографических измерений. Сходная симметрия дырочных поверхностей Ферми вокруг Γ точки и электронных поверхностей Ферми M точки приводит к тому, что при сдвиге дырочного цилиндра на вектор $(0, \pi)$ или $(\pi, 0)$ он совмещается с электронным. Появление дополнительного вектора периодичности, т.н. вектора “нестинга”, приводит к формированию пика в статической магнитной восприимчивости $\chi_0(q)$ при $q = (0, \pi)$ и $(\pi, 0)$ [72], см. рис. 9. При достаточно сильном обменном взаимодействии образуется волна спиновой плотности SDW с соответствующим волновым вектором. В сверхпроводящих (допированных) образцах спиновые флуктуации сохраняются и могут служить “клеем” для куперовских пар. Сценарий формирования АФМ упорядочения в железопниктидах посредством стабилизации волн спиновой плотности, индуцированных нестингом поверхности Ферми, на сегодняшний день является общепризнанным.

С другой стороны, магнитное упорядочение в слоях [FeAs] может быть рассмотрено в рамках модели локализованных спинов на атомах Fe, взаимодействующих посредством гейзенберговского обмена на первых и вторых ближайших соседях [73, 74].

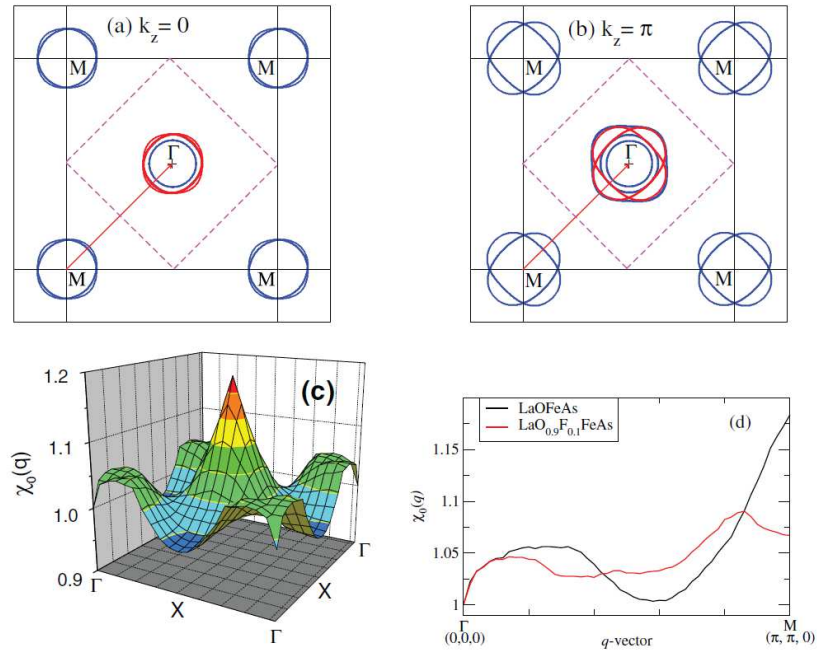


Рис. 9. А и В – вид поверхности Ферми при $k_z=0$ и π . Синими линиями обозначены карманы поверхности Ферми вокруг Γ и M точек, красными – они же, сдвинутые на вектор $q = (\pi, \pi, 0)$. С – рассчитанные значения функции $\chi_0(q)$. D – значения функции $\chi_0(q)$ в направлении Γ - M . При допировании LaOFeAs фтором пик вблизи точки M значительно уменьшается [72]

Как видно из рис. 10, магнитная структура железопниктидов такова, что каждый катион Fe имеет в своем непосредственном ближайшем окружении четыре катиона железа, с двумя из которых он взаимодействует ферромагнитно, а с двумя другими – антиферромагнитно, причем каждая из подрешеток может свободно вращаться по отношению к другой. Такое фрустрированное состояние обычно оказывается предрасположенным к структурным искажениям. Действительно, эксперименты показали, что переход из тетрагональной в ромбическую фазу наблюдается практически для всех семейств железопниктидов.

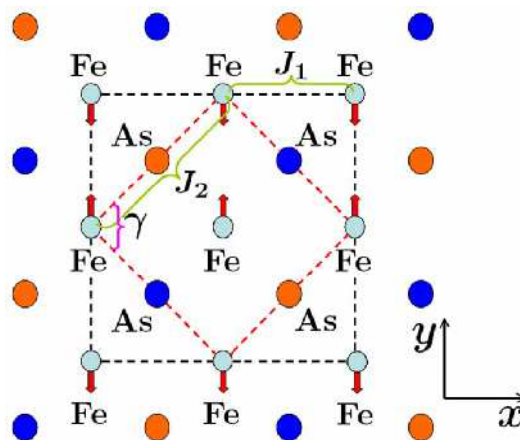


Рис. 10. Спиповое упорядочение в слое FeAs . Если $J_1 > 2J_2$ спины на соседних атомах Fe антипараллельны, если $J_1 < 2J_2$ антипараллельны спины на вторых ближайших соседях [73]

Расчет магнитного момента на атоме Fe методом DFT [75, 76] дает значение порядка $2.0 \mu_B/\text{Fe}$ (для сравнения, магнитный момент на атоме Fe в металлическом железе $2.2 \mu_B/\text{Fe}$), тогда как экспериментальные значения составляют $0.1 - 1 \mu_B/\text{Fe}$ для пниктидов и $\sim 3 \mu_B/\text{Fe}$ для халькогенидов. Кроме того, расчеты из первых принципов показывают АФМ основное состояние для широкого диапазона содержания допанта, тогда как по данным эксперимента АФМ порядок полностью подавляется сверхпроводимостью уже при относительно небольших уровнях допирования. Отметим, что DFT расчеты, приведенные выше, не учитывают эффекты локальных межэлектронных корреляций. Применение теории динамического среднего поля DMFT позволяет учесть межэлектронные корреляции и более реалистично оценить значения магнитного момента на атоме Fe для различных классов СП [59], см. рис. 7, А. Небольшие значения магнитных моментов свидетельствуют в пользу коллективизованной природы магнетизма (SDW).

ARPES как метод визуализации зонной структуры. Мощным методом визуализации зонной структуры является фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES). Большинство работ по ARPES выполнено на крупных кристаллах соединений семейств 122 и 111. Однако имеются работы по визуализации зонной структуры Fe_{1+y}Te [77], $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ [78] и LaFePO [79], выполненные на кристаллах микронных размеров. В работах [19, 80, 81] были подробно изучены не только поверхности Ферми для СП $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, но и проведены измерения сверхпроводящих щелей (в т.ч. их температурной зависимости). Были обнаружены 2 энергетические щели с $\Delta_L = 9$ мэВ, $\Delta_S < 4$ мэВ и соответствующими БКШ соотношениями $2\Delta_L/kT_c \approx 6.8$, $2\Delta_S/kT_c < 3$. Форма листов поверхности Ферми вблизи точки М имела вид “пропеллеров” (рис. 11, В), что противоречит результатам LDA расчетов. Позднее сходная топология поверхности Ферми наблюдалась для KFe_2As_2 , однако для этого соединения электронные цилиндры вблизи точки М отсутствуют [82]. Топология поверхности Ферми LiFeAs , установленная методом ARPES [83, 84], аналогична таковой в $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ [85]: три листа поверхности Ферми образуют дырочные цилиндры вокруг точки Г, два – электронные цилиндры в углах зоны Бриллюэна. Однако и в том, и в другом случае было показано отсутствие “нестинга” в направлении Г-М, что исключает спаривание за счет спиновых флуктуаций. Напротив, для обоих соединений предлагается фононный механизм сверхпроводимости, нетипичный для железопниктидов, что до сих пор остается предметом дискуссий.

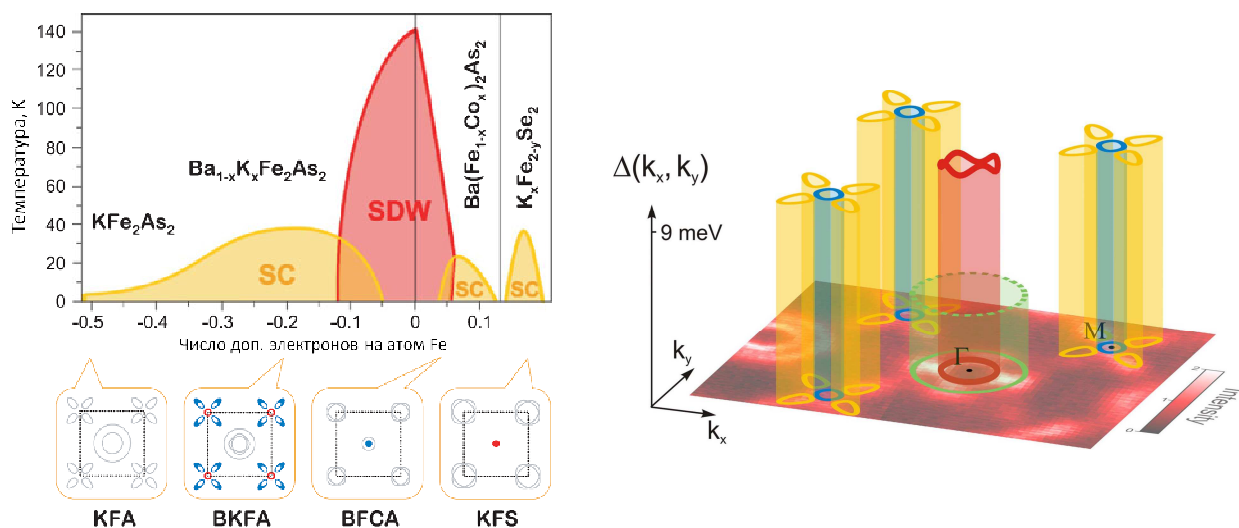


Рис. 11. А – $T-e$ (e – число дополнительных электронов на атом железа) фазовая диаграмма семейства 122. На вставках показан вид поверхности Ферми в зоне Бриллюэна для каждого соединения. В – “Пропеллеры” вокруг M точки для соединения $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ с $T_c=32$ К [80]. Сокращения: KFA – KFe_2As_2 , BKFA – $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, BFCA – $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, KFS – $K_xFe_{2-y}Se_2$

В отличие от других железопниктидов, в $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs$) отсутствуют дырочные цилиндры в центре зоны Бриллюэна, что ставит под сомнение возможность s^\pm механизма спаривания, принятого для большинства железопниктидов. По данным ARPES [86], при переходе в сверхпроводящее состояние открывается единственная изотропная щель на каждом электронном листе поверхности Ферми вблизи точки M с БКШ-соотношениями $2\Delta^M/k_B T_c \approx 6.5$ и 7.4 соответственно. По другим данным, меньшая щель находится на электронном листе вблизи Z точки [87, 88]. Поскольку реальный состав селенидных образцов отличается от стехиометрического AFe_2Se_2 , важно также учитывать растущую с дырочным допированием роль корреляционных эффектов, различных для различных частей зоны Бриллюэна, не наблюдавшихся в арсенидах железа [89].

2.3. Магнитная структура и фазовые переходы

Как уже отмечалось, для большинства железосодержащих сверхпроводников характерно наличие магнитоупорядоченного состояния в области фазового пространства, примыкающей к сверхпроводящему основному состоянию. В этом разделе будут рассмотрены экспериментальные работы, посвященные изучению магнетизма и его влиянию на сверхпроводимость в железопниктидах. В недопированном состоянии FeAs-материалы являются плохими металлами, при понижении температуры возникает структурный переход из тетрагональной фазы в орторомбическую, а при еще более низкой температуре – магнитный переход в АФМ состояние. Согласно магнитным измерениям в высокотемпе-

ратурной области ($T > T_N$), магнитная восприимчивость железопниктидов линейно зависит от температуры [90-93], чем напоминает магнитное поведение металлического Cr [94].

1111 материалы. Соединения $LnFeAsO$ при стехиометрическом составе являются антиферромагнетиками. Для $Ln = La$ измерения температурной зависимости электропроводности, магнитной восприимчивости и теплоемкости позволили выявить 2 особенности при $T \sim 150$ К и 140 К [95, 96]. Нейтронографические исследования [97] показали, что при $T_S = 155$ К происходит структурный переход с понижением симметрии от тетрагональной до моноклинной $P4/nmm \rightarrow P112/n$ ($a = 4.0275(2)$ Å, $b = 4.0275(2)$ Å, $c = 8.7262(5)$ Å, $\gamma = 90.279(3)^\circ$), а при $T_N = 137$ К переход в АФМ состояние. По данным [98, 99] при $T < T_S$ реализуется структура с пр. гр. $Cmme$ ($a = 5.68262(3)$ Å, $b = 5.71043(3)$ Å, $c = 8.71964(4)$ Å). Обе искаженные структуры эквивалентны, однако авторы [97] представили нестандартный выбор ячейки с меньшим объемом и заниженной симметрией. Отметим, что структурный переход не приводит к существенному изменению расстояний Fe–Fe ($4 \times 2.8512(2)$ Å при 300 К и $2 \times 2.8394(3)$ Å и $2 \times 2.8531(2)$ Å при 2 К), а также Fe–As ($2.408(2)$ Å при 300 К и $2.402(2)$ Å при 2 К). Угол As–Fe–As изменяется от $113.85(1)^\circ$ в тетрагональной структуре до $113.67(1)^\circ$ в орторомбической структуре [100], см. рис. 12, А. Магнитная структура $LaFeAsO$ в плоскости $[FeAs]$ при $T < T_N$ такова, что каждый атом Fe имеет в своем ближайшем окружении четыре других атома Fe, магнитные моменты двух из которых сонаправлены с его собственным, а двух других – противоположны. Атомы Fe в двух соседних плоскостях $[FeAs]$ имеют противоположно направленные магнитные моменты.

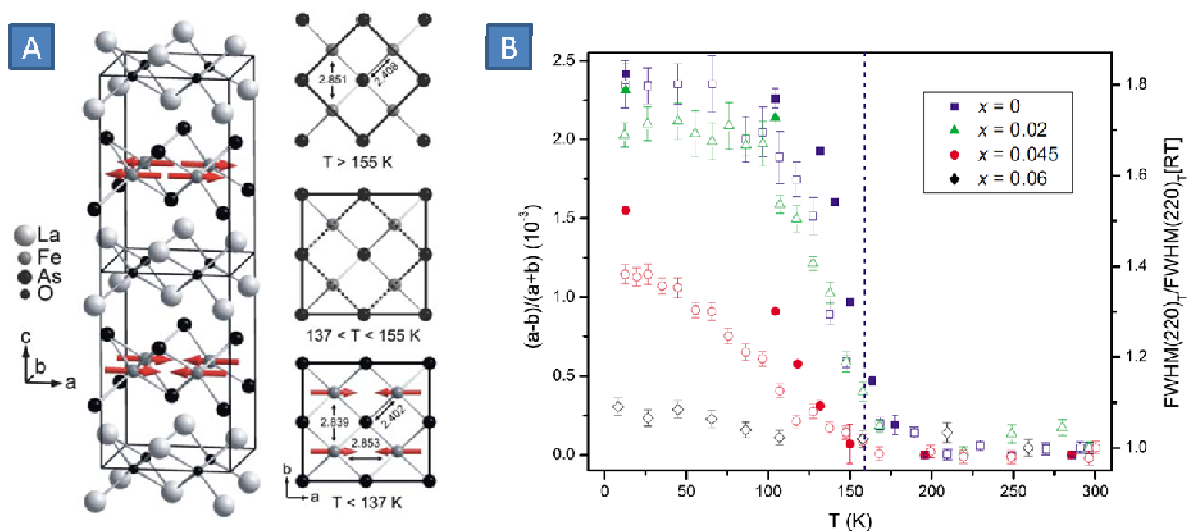


Рис. 12. А – кристаллическая и магнитная структура $LaFeAsO$ при $T < T_S$. В – орторомбическое искажение в допированном $LaFeAsO_{1-x}F_x$ по данным PND [100]. При $x > 0.06$ магнетизм подавляется сверхпроводимостью

Параметр элементарной ячейки a наиболее чувствителен к структурным искажениям, связанным с фазовыми переходами, поэтому степень орторомбического искажения дается отношением $\delta = (a - b)/(a + b)$. Рис. 12, В показывает температурную зависимость δ для образцов $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ с $x < 0.06$.

Допирование LaFeAsO фтором подавляет фазовые переходы [100]. Более подробно T - x фазовые диаграммы для допированных 1111 с $Ln = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$ будут рассмотрены в следующем разделе. Представляет интерес рассмотрение зависимости магнитной структуры и момента на атоме Fe от природы редкоземельного элемента (некоторые из которых обладают собственным магнитным моментом). Так, магнитное упорядочение с q -вектором $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})_{\text{T}}$, описанное выше для $Ln = \text{La}$, было найдено также для $Ln = \text{Nd}$ [101]. Для $Ln = \text{Ce}$ [25], Pr [102] q -вектор равен $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)_{\text{T}}$, при этом магнитная структура в плоскости ab для этих соединений такая же, как для LaFeAsO , однако магнитные моменты атомов Fe в двух соседних плоскостях [FeAs] сонаправлены. Значения магнитного момента на атоме Fe, а также T_{N} для различных $Ln\text{FeAsO}$ приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры магнитной структуры для соединений семейства 1111. Сверхтонкое магнитное поле H_{Fe} , определенное методом мессбауэровской спектроскопии (MS) и равное 15 Т примерно соответствует $1 \mu_{\text{B}}$ [103]. Магнитный момент, определенный по данным μSR соответствует частоте насыщения в МГц

Соединение	T_{N}, K	q -вектор	Магнитный момент	Метод исследования	Ссылка
LaFeAsO	137	$(1 \ 0 \ \frac{1}{2})_{\text{O}}/(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})_{\text{T}}$	$0.36 \mu_{\text{B}}$	нейтроны	[97]
	138		$4.86 \text{ Т} / 23 \text{ МГц}$	MS / μSR	[104]
	140		5.3 Т	MS	[105]
NdFeAsO	141	$(1 \ 0 \ \frac{1}{2})_{\text{O}}/(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})_{\text{T}}$	$0.25 \mu_{\text{B}}$	нейтроны	[101]
	141		5.3 Т	MS	[103]
	135		23 МГц	μSR	[106]
PrFeAsO	136	$(1 \ 0 \ 0)_{\text{O}}/(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)_{\text{T}}$	$0.35 \mu_{\text{B}}$	нейтроны	[102]
	139		4.99 Т	MS	[103]
	123		23 МГц	μSR	[107]
CeFeAsO	140	$(1 \ 0 \ 0)_{\text{O}}/(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)_{\text{T}}$	$0.94 \mu_{\text{B}}$	нейтроны	[25]
	136		5.06 Т	MS	[103]
	137		26 МГц	μSR	[107]
SmFeAsO	135		23.6 МГц	μSR	[108]

Прямые нейтронографические измерения показывают, что магнитный момент на атоме Fe сильно зависит от Ln . Так, наименьший магнитный момент $0.25 \mu_{\text{B}}$ наблюдался для $Ln = \text{Nd}$, для $Ln = \text{La}, \text{Pr}$ магнитный момент равен $\sim 0.35 \mu_{\text{B}}$, а для Ce магнитный момент превышал в 2 раза значение для других РЗЭ. В то же время локальные методы анализа электронной плотности на атоме Fe (мессбауэровская спектроскопия и μSR) не выявили значительных отличий в зависимости от природы РЗЭ. Учитывая, что сверхтонкое магнитное поле H_{Fe} равное 15 Т примерно соответствует $1 \mu_{\text{B}}$, магнитные моменты равны $0.34 \mu_{\text{B}}$ для $Ln = \text{La}$, $0.35 \mu_{\text{B}}$ для $Ln = \text{Nd}$, $0.34 \mu_{\text{B}}$ для $Ln = \text{Ce}$ и $0.33 \mu_{\text{B}}$ для $Ln = \text{Pr}$.

Для метода μSR величина магнитного момента коррелирует с частотой насыщения f_{μ} , равной ~ 23 МГц для всех РЗЭ, кроме Се. В работе [107] это отличие связывается с поляризацией подрешетки Се магнитными моментами атома Fe. Для LnFeAsO с магнитными РЗЭ (Pr, Ce, Nd, Sm) наблюдается упорядочение магнитных моментов РЗЭ при низких температурах, причем тип упорядочения значительно отличается для различных РЗЭ. В PrFeAsO магнитные моменты Pr упорядочиваются при $T < 14$ К [109], причем моменты Pr располагаются вдоль оси c , см. рис. 13, С. При 5 К момент на атоме Pr равен $0.84 \mu_B$, а момент на атоме Fe $0.48 \mu_B$.

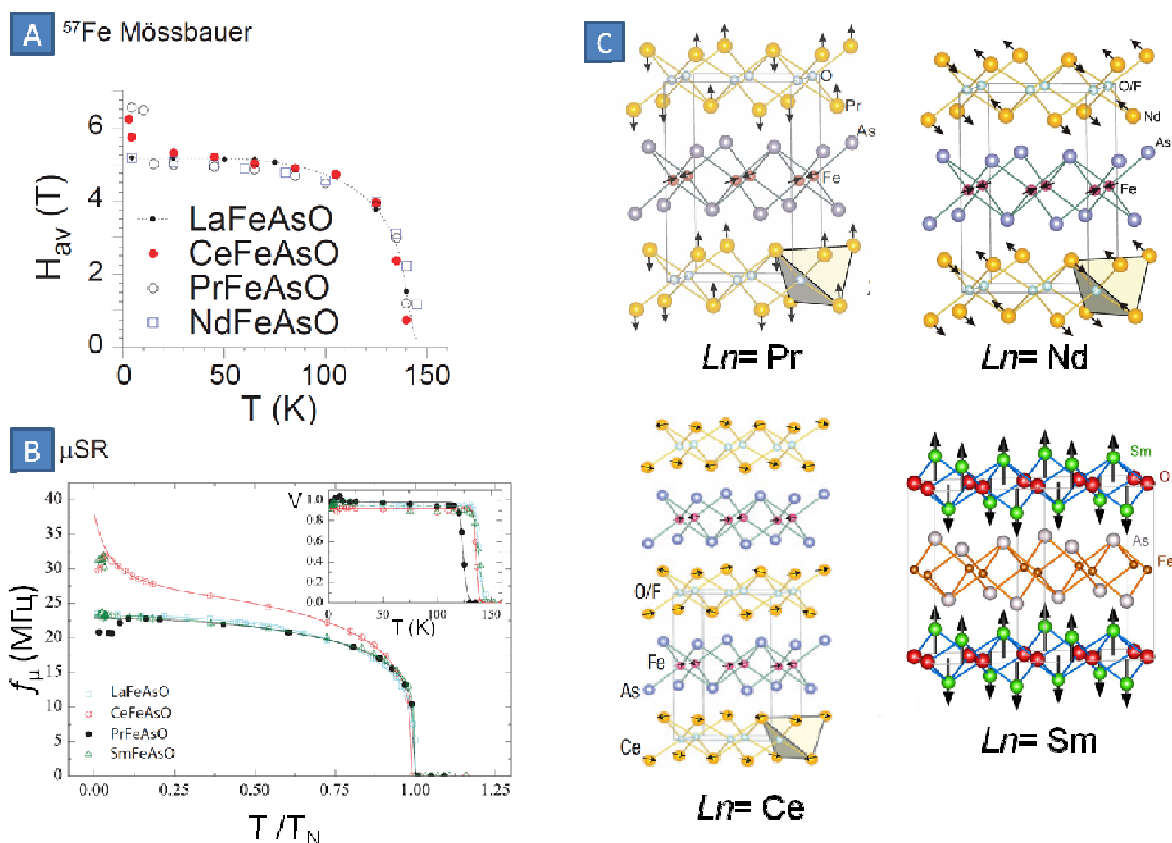


Рис. 13. А, В – определение магнитного момента на атоме Fe для различных LnFeAsO , А – методом мессбауэровской спектроскопии, В – μSR спектроскопии; С – типы упорядочения магнитных моментов на атомах РЗЭ для LnFeAsO ($\text{Ln} = \text{Pr}$, Ce , Nd , Sm)

В CeFeAsO [25] по данным нейтронной дифракции при $T < 4$ К магнитные моменты Се лишь незначительно отклоняются от плоскости ab , момент на атоме Се равен $0.83 \mu_B$, на атоме Fe $0.94 \mu_B$. Магнитные моменты Nd в NdFeAsO [110] при $T < 2$ К АФМ упорядочиваются вдоль орторомбической оси b , момент на атоме Nd равен $1.55 \mu_B$, на атоме Fe $0.9 \mu_B$ (по данным нейтронографических измерений $0.25 \mu_B$), что подтверждает взаимовлияние магнитных моментов на атомах Fe и РЗЭ. Магнитная структура SmFeAsO , определенная при $T < 1.6$ К [111], значительно отличается от других РЗЭ. Атомы Sm располагаются в шахматном порядке над и под сеткой из атомов О, причем магнитные

моменты атомов Sm над сеткой противонаправлены моментам на атомах Sm под сеткой. Магнитный момент на атоме Sm равен $0.6 \mu_B$ [111].

122 материалы. Существование дальнего магнитного порядка в “parent compounds” $BaFe_2As_2$ [112], $SrFe_2As_2$ [113], $CaFe_2As_2$ [114, 115] и $EuFe_2As_2$ [116] было показано с помощью как нейтронографических методов, так и методами мессбауэровской спектроскопии, μSR , ЯМР и др. Нейтронографические исследования показали, что для всех недопированных 122 соединений при $T < T_S$ реализуется одинаковая магнитная структура с q -вектором $(1\ 0\ 1)_O$, в которой магнитные моменты на атомах Fe ориентированы антиферромагнитно вдоль орторомбической оси a и ферромагнитно вдоль оси b . Магнитные моменты атомов Fe в двух соседних плоскостях $[FeAs]$ направлены противоположно друг другу. Параметры магнитной структуры для соединений семейства 122 приведены в табл. 5.

Таблица 5. Параметры магнитной структуры для соединений семейства 122

Соединение	T_N , К	q -вектор	Магнитный момент	Метод исследования	Ссылка
$BaFe_2As_2$	143	$(1\ 0\ 1)_O / (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1)_T$	$0.87 \mu_B$	нейтроны	[112]
	140		5.47Т	MS	[106]
	140		28.8 МГц	μSR	[106]
$SrFe_2As_2$	205	$(1\ 0\ 1)_O / (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1)_T$	$1.01 \mu_B$	нейтроны	[117]
	205		8.91Т	MS	[113]
	205		44 МГц	μSR	[113]
$CaFe_2As_2$	173	$(1\ 0\ 1)_O / (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1)_T$	$0.8 \mu_B$	нейтроны	[115]
	175		8.98 Т	MS	[118]
$EuFe_2As_2$	200		8.5Т	MS	[119]

Магнитный момент на атоме Fe для 122 соединений значительно больше, чем для 1111. Интересно отметить, что как температуры Нееля, так и сверхтонкое магнитное поле H_{Fe} по данным мессбауэровской спектроскопии увеличиваются в ряду Ba-Eu-Sr. В соединении $EuFe_2As_2$ при низких температурах наблюдаются эффекты, связанные с магнитным упорядочением ионов Eu^{2+} . При $T < 20$ К возникает АФМ упорядочение в подрешетке Eu, причем, как и в случае $LnFeAsO$ с магнитными РЗЭ, возникает взаимовлияние магнитных порядков Eu и Fe. Отметим, что под действием магнитного поля $EuFe_2As_2$ и его допированные La производные претерпевают фазовый переход из АФМ в ФМ состояние [120, 121].

Рассмотрим особенности структурного/магнитного переходов на примере $Ba122$ [122]. На транспортных и термодинамических температурных зависимостях наблюдается единственная аномалия при $T = 140$ К. При этой температуре происходит структурный переход с понижением симметрии от тетрагональной с пр. гр. $I4/mmm$ ($a = 3.9625(1)$ Å,

$c = 13.0168(3)$ Å) до орторомбической с пр. гр. $Fmmm$ ($a = 5.6146(1)$ Å, $b = 5.5742(1)$, $c = 12.9453(3)$ Å при 20 К) и магнитное упорядочение. Совпадение T_N и T_S является особенностью всех 122 систем, теоретически случай $T_N = T_S$ может быть описан 2D моделью Изинга с малым значением параметра порядка β ($\beta = 0.125$) [123]. Как и в случае 1111 соединений, структурный переход не приводит к существенному изменению расстояний Fe–Fe ($4 \times 2.802(1)$ Å при 297 К и $2 \times 2.807(1)$ Å и $2 \times 2.787(1)$ Å при 20 К) и Fe–As ($2.403(1)$ Å при 297 К и $2.392(1)$ Å при 20 К). Угол As–Fe–As изменяется от $111.1(1)^\circ$ в тетрагональной структуре до $111.6(1)^\circ$ в орторомбической структуре [122]. Интересно отметить, что фазовые переходы в 122 чувствительны к внешнему давлению. При приложении давления порядка 0.35 ГПа к орторомбически искаженной фазе при $T < T_N/T_S$ она претерпевает фазовый переход в тетрагональную фазу с объемом элементарной ячейки на $\sim 5\%$ меньше, чем исходная 122 ячейка, а затем при повышении давления до 0.6 ГПа “коллапсированная” тетрагональная фаза переходит в СП состояние [124]. Для Ca122 сверхпроводимость с $T_c \sim 11$ К возникает при $P = 0.63$ ГПа [124], для Sr122 при $P = 0.28$ ГПа ($T_c = 27$ К), а для Ba122 при $P = 0.35$ ГПа ($T_c = 29$ К) [125].

Для недопированных составов AFe_2As_2 ($AE = Ca, Sr, Ba$ и Eu) локальными методами (мессбауэровская спектроскопия) был доказан факт стабилизации волн спиновой плотности (SDW). Было установлено, что в случае $AE = Ba$ и Eu образующиеся SDW являются соразмерными периоду кристаллической решетки, а для $CaFe_2As_2$ вплоть до самых низких температур сосуществуют две магнитные фазы, отвечающие соразмерным и несоизмерным SDW [118]. Вопрос о существовании несоизмерных SDW является принципиальным, поскольку именно с образованием подобных магнитных структур связывается возможность перехода в сверхпроводящее состояние, например, при допировании [126].

Влияние допирования на магнитную структуру для Ba122 подробно изучено для случаев замещения Fe на Co в слое проводимости [127-129] и замещения Ba на K в межслоевом пространстве, что соответствует случаю электронного и дырочного допирования соответственно, см. T-x фазовую диаграмму на рис.14. Магнитная структура $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ с $x < 0.06$ описывается тем же q-вектором $(1\ 0\ 1)_O$, что и для $BaFe_2As_2$ [130, 131]. ЯМР на ядрах ^{75}As [132] и мессбауэровские измерения свидетельствуют о неоднородном магнитном состоянии катионов железа в структуре $BaFe_{2-x}TM_xAs_2$ ($TM = Co, Ni$) [133, 134]. Как полагают авторы [118], причина магнитной неоднородности этих соединений может быть вызвана неупорядоченным распределением в них легирующих катионов переходных металлов. Однако для $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, в отличие от $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, была доказана неприменимость модели фазового разделения, предполагающая наличие немагнитных СП

островков с размерами, сравнимыми с длиной волны когерентности ($\xi \sim 2.8$ нм) в магнитной матрице [132]. Было доказано истинное сосуществование СП и магнетизма в одной и той же подрешетке из атомов железа, причем соразмерные периоду кристаллической решетки волны спиновой плоскости (SDW) в исходном Ba122 становятся несоразмерными в $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$.

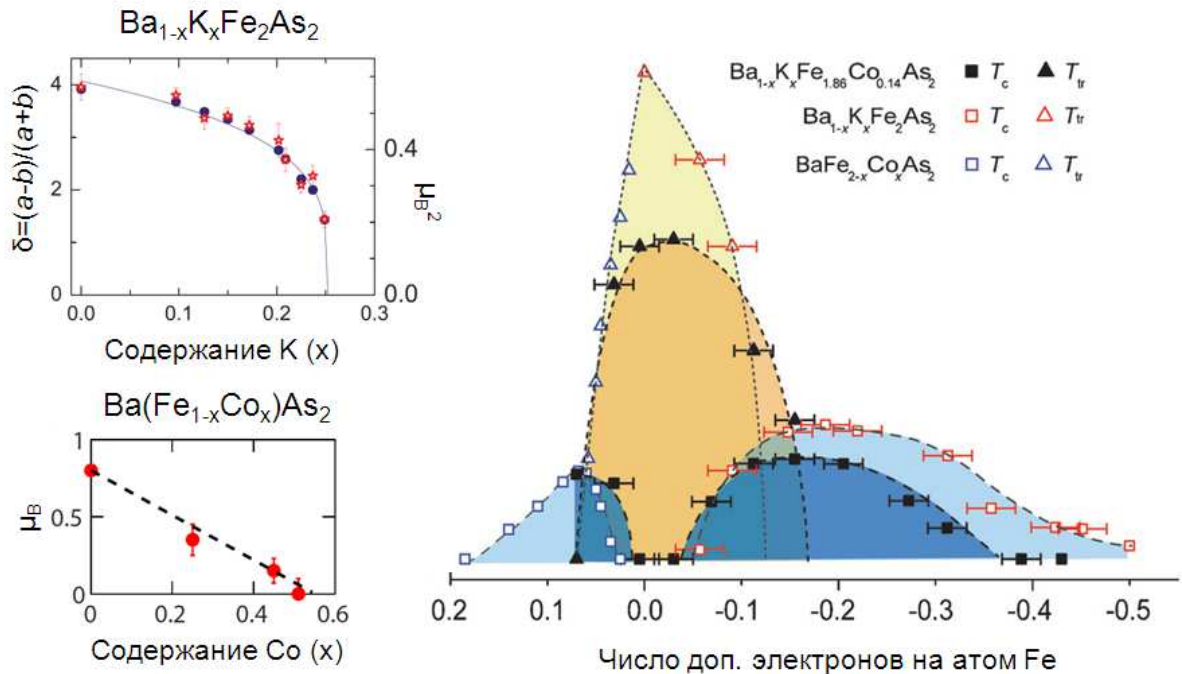


Рис. 14. T-x фазовая диаграмма для Ba122 с электронным и дырочным допированием [127-129, 135]

В $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ при $0.1 < x < 0.3$ также сосуществуют магнетизм и сверхпроводимость [135]. Магнитная структура аналогична Ba122, момент на атоме Fe с увеличением x от 0 до 0.25 уменьшается от 0.8 до 0.45 μ_B/Fe . Интересно отметить, что объем СП фракции постепенно увеличивается с увеличением концентрации допанта, в отличие от $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, где при каждом значении x экспериментально определяется 100% и магнитной, и СП фракции. Исследования [132, 135] подтверждают, что магнитоупорядоченная и сверхпроводящая фазы в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ пространственно разделены на масштабах порядка нескольких параметров элементарной ячейки. Подтверждает этот вывод анализ распределения допанта в монокристалле $\text{Ba}_{0.72}\text{K}_{0.28}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 32.5$ К), проведенный методом атомно-зондовой томографии. Показано, что распределение K сильно отличается от ожидаемого биномиального распределения. Соотношение ионов Ba^{2+} и K^+ исследовалось послойно в направлении [001]; построенная на основании исследования карта распределения ионов и гистограммы распределения представлены на рис.15.

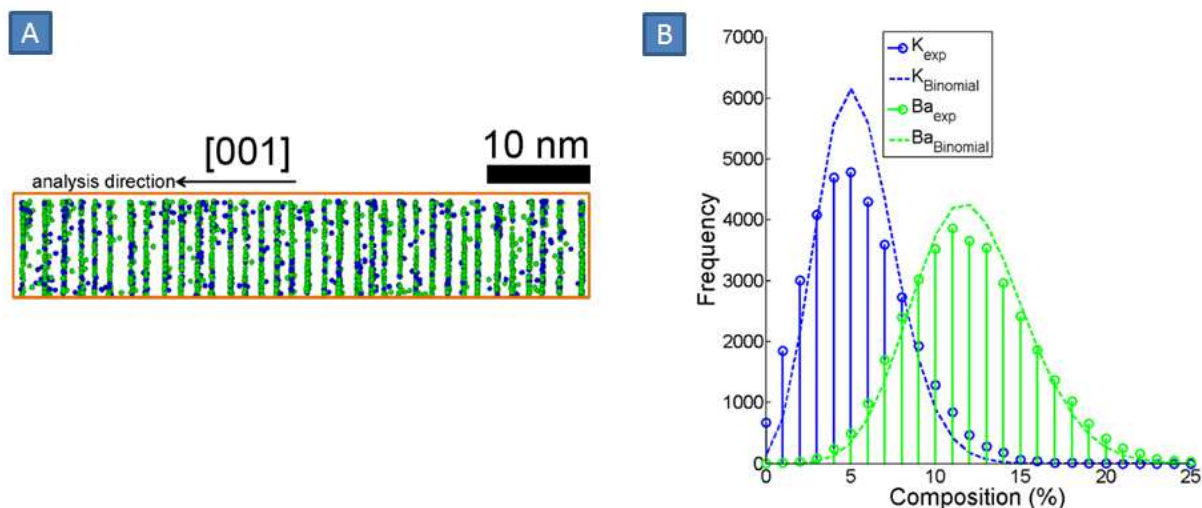


Рис. 15. А - карта распределения допанта вдоль оси [001] в $\text{Ba}_{0.72}\text{K}_{0.28}\text{Fe}_2\text{As}_2$, В - гистограммы распределения ионов Ba^{2+} и K^+ в образце $\text{Ba}_{0.72}\text{K}_{0.28}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (пунктирная линия – аппроксимация биномиальным распределением)

111 материалы. Многочисленные измерения транспортных и магнитных свойств LiFeAs [136], а также исследования, проведенные методом мессбауэровской спектроскопии [137], не выявили никаких признаков магнитной неустойчивости или дальнего магнитного порядка, как и каких бы то ни было структурных переходов в этом соединении. NaFeAs , в отличие от LiFeAs , демонстрирует структурный переход при ~ 55 К, антиферромагнитный переход при ~ 45 К, а также и переход в сверхпроводящее состояние при 10К. Нейтронографические исследования NaFeAs [138, 139] показали, что в базисной плоскости магнитные моменты атомов Fe образуют ферромагнитные цепочки вдоль одного направления двумерной подрешетки Fe и антиферромагнитные – вдоль другого. Расщепление 112 рефлекса тетрагональной фазы при охлаждении ниже 55 К подтверждает наличие структурного перехода из тетрагональной фазы с пр. гр. $P4/nmm$ в орторомбическую, аналогично соединениям 1111. Наблюдаемым отражениям можно приписать индексы 202 и 022 орторомбической фазы $Cmma$ ($a = 5.58906(8)$ Å, $b = 5.56946(8)$ Å, $c = 6.9919(1)$ Å). При дальнейшем понижении температуры ниже 45 К наблюдается появление сателлитных отражений, свидетельствующих о магнитном упорядочении. Значение магнитного момента на атоме Fe в магнитоупорядоченной фазе составляет $\sim 0.1\mu_B$. С помощью ЯМР на ядрах ^{23}Na и ^{75}As показаны особенности структурного и магнитного переходов в NaFeAs . В работе [140], выполненной на монокристаллах NaFeAs , подтверждается наличие структурного $T_S = 57$ К и магнитного $T_N = 45$ К переходов, причем на основании данных по скорости спин-решеточной релаксации магнитный переход отнесен к переходам 2-го рода. Также представляет интерес предположение о наличии в области

температур $T < T_{SDW}$ перехода ($T_0 \approx 20$ К) от состояния с соразмерными периоду кристаллической решетки волнами спиновой плотности (C-SDW, при $T < T_0$) к состоянию с несоразмерной магнитной структурой (IC-SDW, $T > T_0$). Посредством такого предположения авторы объясняют экспериментально полученное уширение линий в спектре ^{23}Na при $T < T_{SDW}$ для $H \parallel c$ (рис. 16).

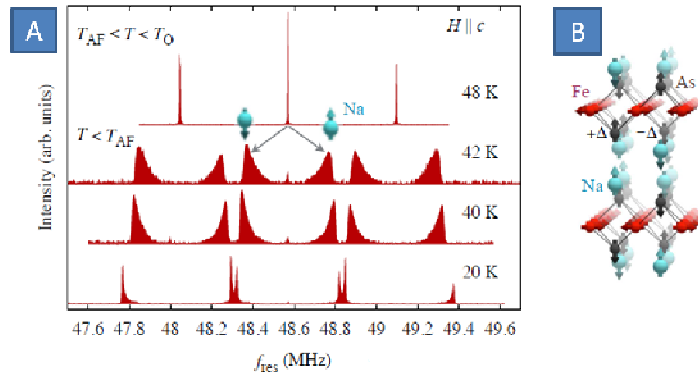


Рис. 16. А – ^{23}Na -ЯМР спектр в в поле 4.25 Т для $H \parallel c$ при $T = 50$ К, В - модель магнитной структуры NaFeAs [140]

Авторы оценивают магнитный момент на атоме Fe в 0.28-0.34 μ_B , что значительно больше значения полученного в работе [138]. Это может быть объяснено тем, что измеряемое сверхтонкое магнитное поле $H_{Fe} = H_F + H_{STHF}$ формируется в основном как собственным магнитным моментом катиона железа (H_F), так и перенесенной спиновой плотностью от окружающих его магнитных соседей (H_{STHF}). Как было отмечено выше, магнитная структура NaFeAs такова, что при $T \ll T_{SDW}$ каждый катион Fe^{2+} имеет в своем непосредственном ближайшем окружении четыре катиона железа, с двумя из которых он взаимодействует ферромагнитно, а с двумя другими – антиферромагнитно, то есть суммарный вклад в H_{STHF} от этих четырех соседей равен нулю. Однако следующие за ближайшими четыре катиона связаны с реперным катионом Fe^{2+} антиферромагнитно и таким образом дают ненулевой общий вклад в H_{STHF} . При такой геометрии магнитного окружения парциальные поля H_F и H_{STHF} будут иметь одинаковые знаки. В случае нейтронографических исследований определяется спиновая плотность, локализованная непосредственно на катионах железа, поэтому данный метод дает наиболее достоверное значение магнитного момента. В случае ЯМР определяемые сверхтонкие магнитные поля H_{Na} и H_{As} практически полностью формируется за счет H_{STHF} и дипольного вкладов (H_D), оба из которых очень чувствительны не только к величине магнитного момента μ_{Fe} , но и к геометрии локального окружения резонансных нуклидов ^{23}Na и ^{75}As .

Влияние допирования на магнитную структуру для Na111 подробно изучено для случая замещения Fe на Co в слое проводимости [138]. В соответствии с фазовой диа-

граммой, представленной в работе [138], при уровне допирования $x < 0.0125$ в образцах $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ сверхпроводимость сосуществует с дальним магнитным порядком, а в интервале $0.0125 < x < 0.02$, несмотря на отсутствие дальнего порядка, существуют ближние магнитные корреляции. Значение магнитного момента уменьшается с $0.1 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ при $x = 0$ до $0.01 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ при $x = 0.02$.

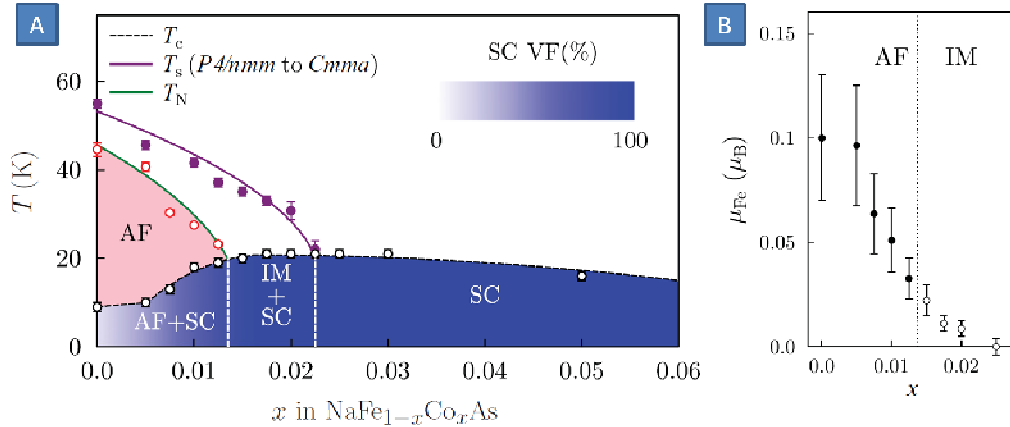


Рис. 17. А – T - x фазовая диаграмма системы $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, В – изменение магнитного момента на атоме Fe в зависимости от степени допирования (x) [138]

Таким образом, сверхпроводимость в ВТСП на основе железа семейств 122 и 111 возникает при допировании антиферромагнитной “родительской” фазы (например, при замещении $\text{Fe} \rightarrow \text{Co}$). С ростом концентрации примесных атомов формируется так называемая нематическая фаза (область IM+SC на рис. 17, А), которая характеризуется нарушением вращательной симметрии решетки. Нематичность в 122 пниктидах обычно связывалась с орторомбическим искажением элементарной ячейки. Однако в работе [141] при измерении крутящего момента $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ в магнитном поле обнаружено, что нематичность появляется при $T \gg T_s/T_N$. Более того, она сохраняется в немагнитной сверхпроводящей области. В работе [142] путем непосредственной визуализации локальной электронной структуры $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ с помощью сканирующей туннельной микроскопии установлено, что допирование приводит к образованию большого количества идентичных, но хаотически распределенных по образцу примесных состояний. Рассеяние квазичастиц на этих состояниях резко анизотропно, с максимумом вдоль оси b , что по мнению авторов является причиной транспортной нематичности пниктидов. Анизотропия электросопротивления наблюдалась также в $A\text{EFe}_2\text{As}_2$ ($A\text{E} = \text{Ca}, \text{Ba}$ [143], Sr [144]), $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [145], NaFeAs [146]. Отмечается, что тип допирования влияет на анизотропию сопротивления – при электронном допировании $\rho_b > \rho_a$, при дырочном допировании $\rho_b < \rho_a$ [147]. Этот факт объясняется тем, что в нормальном состоянии существуют спиновые флуктуации, на которых рассеиваются электроны, при этом за счет нематичности рассеяние происходит сильнее вокруг векторов

нематического упорядочения $(0, \pi)$ и $(\pi, 0)$, тогда сопротивление определяется в основном Ферми-скоростью ($v_F = p_F/m_e$) электронов в специальных точках (таких, где векторы нематичности пересекают поверхность Ферми), а анизотропия – соотношением компонент Ферми-скорости в направлениях a_0 и b_0 . Допирование изменяет топологию поверхности Ферми, а значит положение этих специальных точек и, следовательно, Ферми-скорость электронов, как и соотношение a_0 и b_0 -компонент скорости. Так, электронное допирование переносит эти точки ближе к оси b_0 , так что сопротивление в этом направлении становится больше, а в случае дырочного допирования наблюдается обратная тенденция. Таким образом, существование области нематичности на фазовых диаграммах пниктидов подчеркивает связь СП в них со спиновыми флуктуациями как возможным механизмом куперовского спаривания.

122Se материалы. Соединения $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ и др.) сильно отличаются от арсенидных 122 материалов, т.к. даже в недопированном состоянии являются СП с довольно высокой $T_c \sim 30$ К, но при этом остаются магнитоупорядоченными при $T < T_N \approx 500$ К. Отметим, что интеркаляция щелочных металлов в немагнитный [148], но демонстрирующий СП переход с $T_c = 8.5$ К [4] $t\text{-Fe}_{1+y}\text{Se}$ приводит к появлению микроструктурных особенностей, влияющих на магнитные и СП свойства $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ материалов, таких как упорядочение вакансий Fe и микрофазовое разделение. Основываясь на данных рентгеновской и нейтронной дифракции, ТЕМ и STM, можно сказать, что в $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ системах существует не менее 5 вариантов упорядочения вакансий Fe и щелочного металла, причем наиболее распространенными являются сверхструктуры с волновыми векторами $q_1 = 1/5 (3, 1, 0)$ и $q_3 = 1/2 (3, 1, 0)$. Состав фазы с волновым вектором q_1 близок к $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ (245 фаза), она принадлежит к тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/m$), соответствующая ячейка может быть получена при пятикратном увеличении исходной ячейки типа ThCr_2Si_2 (пр. гр. $I4/mmm$). Вторая фаза с волновым вектором q_3 имеет состав $\text{KFe}_{1.5}\text{Se}_2$ (234 фаза). В работе [35] она была описана в пр. гр. $Pnma$ с параметрами элементарной ячейки $a_3 = b_3 = \sqrt{2}a_s, c_3 = c_s$. Нейтронографические измерения [34, 149] позволили установить магнитную структуру 245 и 234 фаз, она приведена на рис. 18. $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ претерпевает структурный переход, связанный с упорядочением вакансий при $T_S = 578$ К, а затем переход в АФМ состояние при $T_N = 559$ К [34, 37]. $\text{KFe}_{1.5}\text{Se}_2$ также демонстрирует магнитный переход при $T_N = 280$ К [149]. Магнитные моменты на атоме Fe составляют 3.3 и 2.8 μ_B для 245 и 234 фаз соответственно [149]. Обе описанные фазы не обладают зонной проводимостью, а являются изоляторами/полупроводниками.

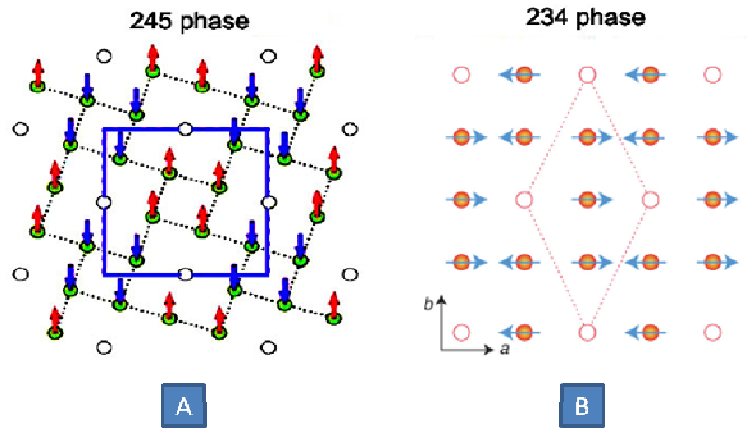


Рис. 18. Магнитная структура фаз А - $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ и В - $KFe_{1.5}Se_2$ [34, 149]

При рассмотрении фазовой диаграммы соединений $K_xFe_{2-y}Se_2$ (рис. 19) можно выделить 3 области в зависимости от состава образцов, и, соответственно, валентности Fe в них [150]. Образцы с $V_{Fe} \geq 2$ (область AFM I) демонстрировали состав близкий к 245 фазе, сверхструктурное упорядочение с q-вектором $q_1 = (1/5, 3/5, 0)$ и положительное значение коэффициента Зеебека при 300 К. Для образцов с $V_{Fe} < 1.935$ (область AFM III) с составом, близким к 234 фазе, наблюдалось сверхструктурное упорядочение с q-вектором $q_3 = (1/4, 3/4, 0)$ и отрицательное значение коэффициента Зеебека. Сверхпроводящие образцы находились в диапазоне $1.935 < V_{Fe} < 2$, содержание Fe в них колебалось от 1.63 до 1.67, а характерный тип сверхструктурного упорядочения включал модуляции q-вектора $q_2 = (1/2, 1/2, 0)$.

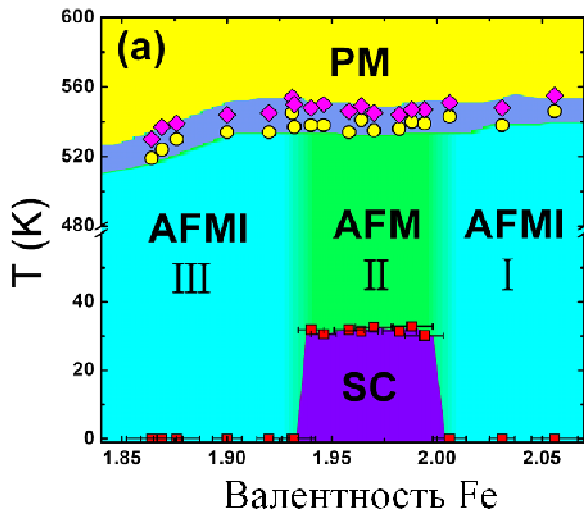


Рис. 19. Фазовая диаграмма $K_xFe_{2-y}Se_2$, построенная в зависимости от V_{Fe} . Обозначения: красные квадраты – T_c , желтые кружки – T_N , малиновые ромбики – T_S . PM – парамагнетик с металлическим типом проводимости, AFM – изолятор/полупроводник с АФМ упорядочением [150]

Другой микроструктурной особенностью $A_xFe_{2-y}Se_2$ материалов является фазовое разделение. В работах [40, 151] в образцах $K_xFe_{2-y}Se_2$ наблюдалось сосуществование АФМ упорядоченной фазы $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ и второй фазы с вектором модуляции $q_2 = 1/2(1, 1, 0)$, с которой связывалась сверхпроводимость в образцах, рис. 20. Подтверждения двухфазной природы $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs, Rb/Tl$ и др.) материалов получены при измерении маг-

нитных и транспортных кривых [152, 153], методами ТЕМ [40, 42, 151], STM [36, 44, 154], локальными методами – ЯМР [155-157], μ SR [158-160] и мессбауэровской спектроскопии [161, 162], а также методом дифракции отраженных электронов (HR-EBSD) [163, 164]. Предполагается, что q_2 -фаза не имеет вакансий в подрешетке Fe и близка по составу к $A_8Fe_2Se_2$, причем ее параметр c на ~ 1 -2% больше, чем у исходной ячейки типа $ThCr_2Si_2$, тогда как в плоскости ab она сжата на $\sim 4\%$ [165].

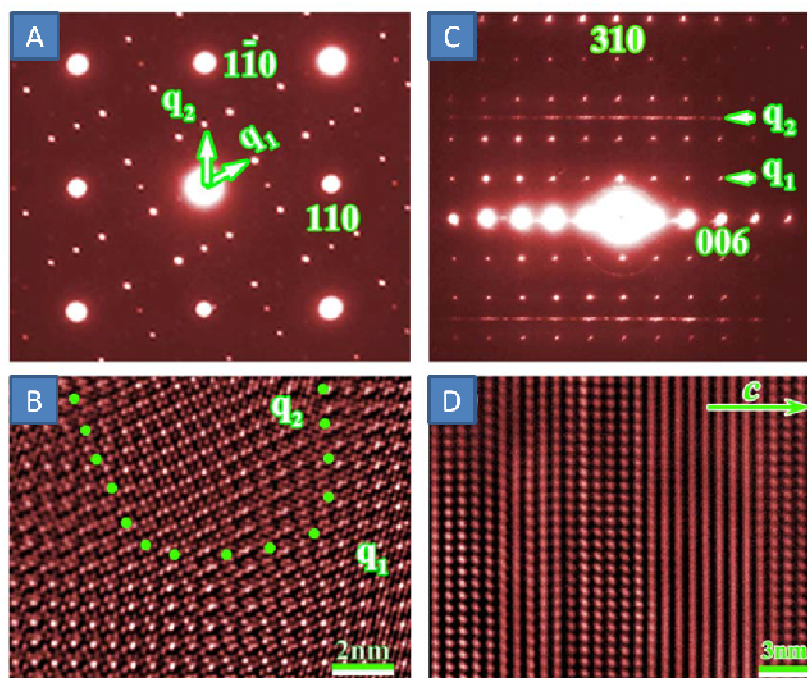


Рис. 20. Микрофазовое разделение в $K_xFe_{2-y}Se_2$ [150]. Показаны SAED и HRTEM в направлениях (А–С) $[001]$, (В–D) $[310]$. Векторы модуляции $q_1 = 1/5[3a_s + b_s]$, $q_2 = 1/2[a_s + b_s]$

В работе [155] значение δ для $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ ($T_c \sim 32$ K) определялось по данным ЯМР на ядрах ^{87}Rb и ^{77}Se с привлечением данных μ SR и мессбауэровской спектроскопии и составило 0.3(1). В работе [166] было исследовано 3 образца $K_xFe_{2-y}Se_2$ с помощью дифракции высокого разрешения с использованием СИ и для них было найдено $\delta \approx 0.38$ –0.58, а доля СП фракции составляла от 12 до 18%. В работе [167] исследовались 2 образца $Rb_yFe_{2-x}Se_2$ с $T_c = 27$ и 24 K с помощью монокристалльного эксперимента по дифракции с использованием СИ и порошковой нейтронной дифракции. Состав СП фазы был оценен как $Rb_{0.60(5)}(Fe_{1.10(5)}Se)_2$, а доля СП фракции – 10% для образца с $T_c = 27$ K и 8% для образца с $T_c = 24$ K.

Особенность морфологии $A_xFe_{2-y}Se_2$ материалов заключается в появлении сетки взаимно перпендикулярных полос длиной 10–30 μm и толщиной до 1 μm , хорошо заметных на SEM микрофотографиях в режиме обратно-рассеянных электронов (рис. 21, А). Фазовый контраст указывает на наличие участков обогащенных и обедненных Fe в СП образце валового состава $K_{0.8}Fe_{1.76}Se_2$ [151]. Рис. 21, В-D показывает, что области, обед-

ненные Fe, содержат в основном антиферромагнитную 245 фазу с $q_1 = 1/5$ (3, 1, 0), тогда как фаза с $q_2 = 1/2$ (1, 1, 0) сосредоточена в полосах, обогащенных Fe. Эти полосы ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях [110] и [1-10].

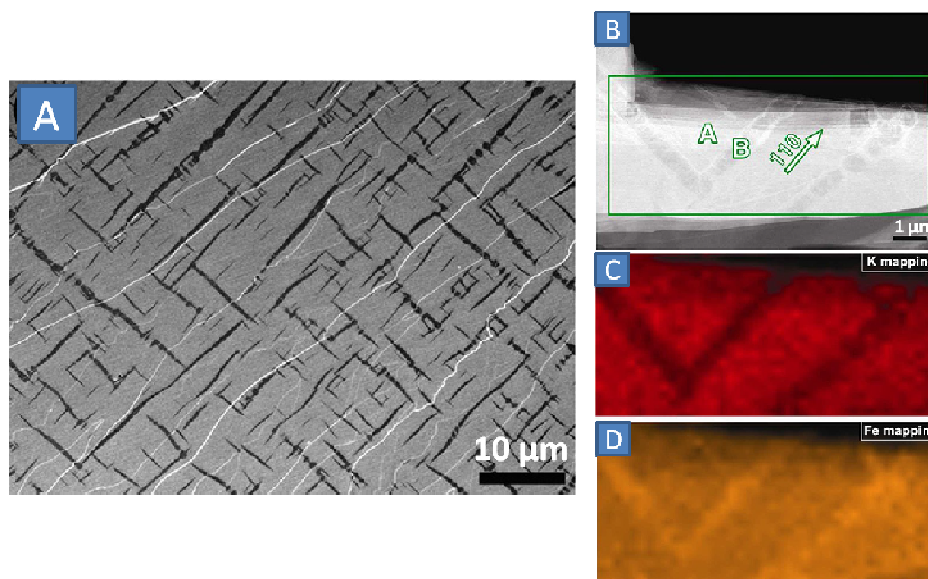


Рис. 21. А - SEM микрофотография СП образца $K_xFe_{2-y}Se_2$ с типичным расположением полос вдоль направлений [110] и [1-10]. В-Д - распределение элементов в прямоугольной области, выделенной зеленым цветом (С – калия, D – железа) [151]

Из-за сложности микроструктуры $A_xFe_{2-y}Se_2$ материалов реальный состав и свойства СП фазы подробно не изучены. В работе [165] на основании расщепления модулированных $00l$ брегговских пиков при больших значениях l делается вывод о том, что симметрия СП фазы не выше моноклинной, причем угол моноклинности составляет 90.7° . Авторы предполагают, что СП фаза может представлять собой двумерные ориентированные ламели в матрице из АФМ упорядоченного $Cs_{0.8}Fe_{1.76}Se_2$. Другой подход предлагают авторы работы [44]. Основываясь на проведенных STM измерениях, они предполагают, что сверхпроводимость индуцируется в разупорядоченном KFe_2Se_2 или за счет появления вакансий Se, или напряжениями, вызванными взаимодействием с магнитной матрицей.

Таким образом, магнитоупорядоченная и сверхпроводящая фазы в $A_xFe_{2-y}Se_2$ пространственно разделены на масштабах порядка нескольких сотен параметров элементарной ячейки, причем СП фаза не может быть получена отдельно от магнитной матрицы, по крайней мере, высокотемпературным синтезом.

2.4. Замещение в железопниктидах и железохалькогенидах

Все железосодержащие СП могут быть разделены на 2 большие группы в зависимости от роли, которую играет в формировании СП состояния допирование слоев $[FeX]$. Такие соединения, как t -FeSe, LiFeAs, NaFeAs, KFe_2As_2 , LaFePO и $A_xFe_{2-y}Se_2$ демонстрируют переход в СП состояние без дополнительного допирования, тогда как в антиферромагнетиках $LnFeAsO$ и AFe_2As_2 сверхпроводимость может быть индуцирована путем замещения в катионной или анионной подрешетке. Интересно отметить, что СП состояние в них может быть достигнуто как при формальном изменении числа носителей в проводящем слое (электронное/дырочное допирование), так и при изоэлектронном допировании, а также при приложении внешнего давления.

1111 материалы. Электронное допирование в слоях $[LnO]$ при замещении части O на F подробно изучено для $Ln = La$ [168-170], Ce [25], Pr [171] и Sm [108, 169, 172]. При допировании подавляются структурный и магнитный переходы в $LnFeAsO$. Максимальное значение T_c может быть достигнуто при $x \sim 0.1 \div 0.17$ ат. % F, см. Табл. 6 и фазовые диаграммы на рис. 22. Для $Ln = Ce, Pr$ и Sm на фазовых диаграммах наблюдается широкая область, в которой T_c практически не изменяется при увеличении концентрации допанта ($x > 0.1$).

Таблица 6. Максимальные значения T_c для допированных образцов $LnFeAsO_{1-x}F_x$ и соответствующие значения x [173]. Приведенные значения T_c определялись по началу СП перехода на транспортных кривых.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy
$T_c, \text{max (K)}$	28	41	52	52	55	36	46	45
x	0.11	0.16	0.11	0.11	0.1	0.17	0.1	0.1

Отметим, что в отличие от купратов $LnBa_2Cu_3O_{7-x}$, в соединениях 1111 наблюдается довольно широкий разброс значений T_c в зависимости от природы РЗЭ, что противоречит данным LDA расчетов [174]. В литературе предложено 2 объяснения этому факту. Эффекты беспорядка (качество образцов) могут приводить к разбросу значений T_c , особенно в случае аномальных типов куперовского спаривания [126]. Также отмечается сильная связь магнитных моментов на атоме РЗЭ с моментом на атоме Fe, что может повлиять на спектр спиновых флуктуаций в случае магнитного механизма спаривания. Для пниктидных фаз анионная нестехиометрия не характерна, но для соединений 1111 это явление описано. Так, в работе [56] показано, что T_c в $LnFeAsO_{1-\delta}$ не зависит от природы РЗЭ, тогда как структурные критерии (величина параметра a элементарной ячейки) являются более значимыми. Для $LnFeAsO_{1-\delta}$ с максимальными T_c – $NdFeAsO_{0.85}$ ($T_c = 53.5$ K) и $SmFeAsO_{0.85}$ ($T_c = 55$ K) параметр a находится в диапазоне $3.93 \div 3.95$ Å.

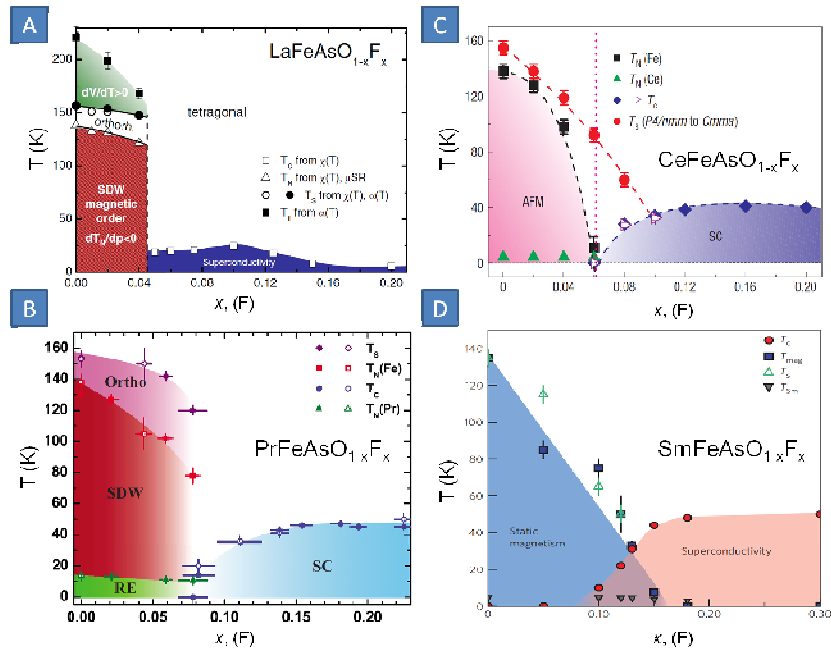


Рис. 22. T-x фазовые диаграммы для $LnFeAsO_{1-x}F_x$: A - $Ln = La$ [170], B - $Ln = Pr$ [171], C - $Ln = Ce$ [25], D - $Ln = Sm$ [172]

Электронное и дырочное допирование в катионной подрешетке слоя зарядового резервуара также позволяет получать СП материалы. Например, замещение 20% Gd^{III} на Th^{IV} позволяет повысить T_c в $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$ до 56 К [3]. Изоструктурные $LnFeAsF$ фазы также чувствительны к электронному допированию катионной подрешетки. Так, $Sr_{0.5}Sm_{0.5}FeAsF$ и $Ca_{0.4}Nd_{0.6}FeAsF$ являются бескислородными ВТСП с $T_c \sim 56$ К [9, 175]. Замещение Ln^{III} ($Ln = La, Pr, Nd$) на Sr^{II} , т.е. формально дырочное допирование, приводит к индуцированию СП с гораздо более низкой T_c ($T_c = 25$ К для La [176], 15 К для Pr [177], 13.5 К для Nd [178]).

В отличие от купратов, которые чувствительны к возмущениям в подрешетке меди, СП в железопниктидах может быть достигнута замещением Fe в проводящем слое на другие d-металлы. Так, в работе [179] было исследовано замещение Fe на Co в $LaFe_{1-x}Co_xAsO$. Показано, что при $x = 0.05$ дальний АФМ порядок разрушается и возникает сверхпроводимость с $T_c = 11.2$ К. При замещении 10% Fe на Co $T_c = 14.3$ К, а уже при 15% Co T_c снижается до 6.0 К. Таким образом, T-x фазовая диаграмма $LaFe_{1-x}Co_xAsO$ имеет характерный для пниктидов куполообразный вид.

Хотя плотность носителей заряда, определяемая степенью электронного/дырочного допирования, вносит решающий вклад в формирование СП состояния, изоэлектронное замещение также может влиять на свойства железосодержащих СП. Например, в работе [180] было показано, что замещение Fe на изоэлектронный Ru приводит к подавлению структурного и магнитного переходов в $PrFe_{1-x}Ru_xAsO$ (при $x = 0.67$). Интересно отметить,

что изоструктурные $LnRuAsO$ соединения ($Ln = La-Nd, Sm, Gd-Dy$) [181] показывают металлический тип проводимости до 4 К [182], но не являются СП.

122 материалы. Замещение в 122 соединениях подробно изучено. В табл. 7 объединены данные по допированию как в проводящем слое, так и в межслоевом пространстве.

Таблица 7. Замещение в 122 соединениях. Голубым цветом обозначены варианты допирования, приводящие к возникновению СП, без цвета – типы допирования, не индуцирующие СП.

	В “спейсерном” слое		В проводящем слое		
	Дырочное	Электронное	Дырочное	Электронное	Изоэлектронное
$BaFe_2As_2$	Ba→K[183, 135, 184], Na[185], Rb[186]	Ba→La [187]	Fe→Mn [188], Cr [189], Mo [190]	Fe→Co, Ni, Cu, Pd, Rh [191], Ir [192], Pt [193], Co+Cu [194]	Fe→Ru [195, 196] As→P [197, 198]
$SrFe_2As_2$	Sr→K, Cs [199], Na [200]	Sr→La [201]	Fe→Mn[202]	Fe→Co[203], Ni[204, 205], Cu[206], Rh, Ir, Pd[207]	Fe→Ru [208] As→P [209]
$CaFe_2As_2$	Ca→Na [210]	Ca→La, Ce, Pr [211], Nd [212]	–	Fe→Co[213, 214], Ni[215], Rh[216], Pt[217]	As→P[218, 219]
$EuFe_2As_2$	Eu→Na[220], K[221]	Eu→La[121]	–	Fe→Co[222], Ni[223], Ir[224]	Fe→Ru[225] As→P[226]

Как отмечалось выше, соединения AFe_2As_2 являются плохими металлами с дальним АФМ порядком, которые испытывают структурный переход из тетрагональной фазы в орторомбическую и магнитное упорядочение при одной и той же температуре T_S/T_N . Изоэлектронное замещение одного ЦЗМ на другой, например, Ba на Sr или Sr на Ca приводит к образованию непрерывной серии несверхпроводящих твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xFe_2As_2$ и $Sr_{1-x}Ca_xFe_2As_2$ [227], в которых параметры элементарной ячейки и отношение c/a линейно меняются в соответствии с соотношением радиусов ЦЗМ по правилу Вегарда. Температура магнитного упорядочения в сериях также изменяется линейно [228]. Дырочное и электронное допирование AFe_2As_2 соединений приводит к подавлению фазовых переходов и стабилизации тетрагональной СП фазы. Подробно изученным примером дырочного допирования в “спейсерном” слое являются твердые растворы $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [135, 183, 229]. С кристаллографической точки зрения, замещение части Ba на K приводит к росту параметра c и незначительному уменьшению параметра a в соответствии с соотношением ионных радиусов K и Ba (для 8-координированного K $r = 1.51$

Å, тогда как для Ba $r = 1.42$ Å). При этом происходит уменьшение расстояний Fe-As и Fe-Fe. Также с увеличением содержания K увеличивается угол As-Fe-As (2 неэквивалентных угла α_2' и α_2'' в орторомбической структуре становятся эквивалентными в тетрагональной структуре и обозначаются α_2). Как показывают исследования, проведенные с помощью EXAFS-спектроскопии на AsK-крае, уменьшение длины связи As-Fe наблюдается также при приложении внешнего давления [230]. Т-х фазовая диаграмма $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ (рис. 23) имеет характерный для пниктидов куполообразный вид, оптимум допирования достигается при $x = 0.4$ ($T_c = 38$ К). Для других $AE_{1-x}K_xFe_2As_2$ оптимум допирования составляет $x \sim 0.5$, а максимальная T_c равна 37 К в случае $AE = Sr$ [199], и 32 К для $AE = Eu$ [221].

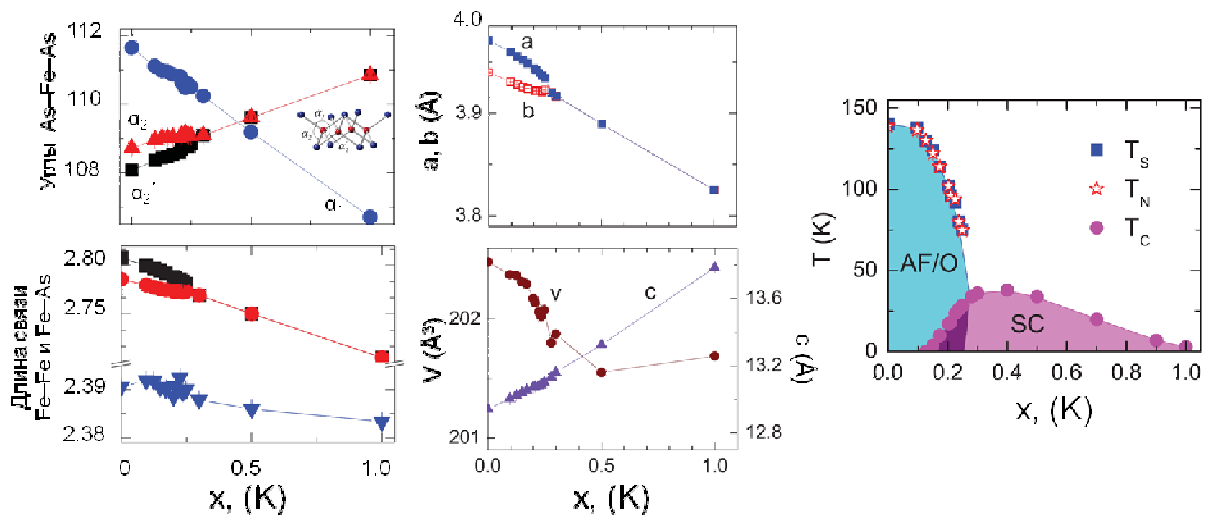


Рис. 23. Изменение параметров элементарной ячейки, объема ячейки, углов As-Fe-As, расстояний Fe-Fe и Fe-As в серии твердых растворов $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ и Т-х фазовая диаграмма [229]

Фаза $Ca_{1-x}Na_xFe_2As_2$ значительно отличается от прочих исследованных $AE^{II}A^IFe_2As_2$ соединений. Оптимум допирования достигается в этой системе при значительно большем $x = 0.75$ ($T_c = 33.4$ К), причем зависимость H_{c2} от T указывает на одноцелевую СП в оптимально допированном образце [210]. Других твердых растворов на основе $CaFe_2As_2$ до сих пор получено не было, вероятно, это связано с большой разницей ионных радиусов Ca ($r = 1.12$ Å) и ЦМ ($r_{min} = 1.51$ Å для K).

Электронное допирование в “спейсерном” слое, позволяющее достигнуть максимальных значений T_c в 1111 соединениях, в случае 122 фаз менее эффективно. Замена AE^{II} на Ln^{III} приводит к возникновению СП с $T_c \sim 22$ К для $AE = Sr$ и ~ 47 К для $AE = Ca$ (авторы [211] отмечают роль возможного перекрытия p-орбиталей As, нехарактерного для других железопниктидов). В то же время для $AE = Ba$ допирование La приводит к изменению значения T_S/T_N [187], для $Eu_{1-x}La_xFe_2As_2$ ($x = 0.15$) в работе [121] наблюдался фазовый переход из АФМ в ФМ состояние, но в обоих случаях допирование не способствовало возникновению СП состояния.

Допирование в проводящем слое может быть реализовано двумя путями – замещением в подрешетке Fe и в подрешетке As. Соединения $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$ с замещением Fe на Co, Ni, Rh, Pd, Cu, Co/Cu (электронное допирование) были детально изучены в работах [191, 194, 231]. Авторы отмечают, что изменения T_S/T_N и T_c в таких системах зависят от числа дополнительных электронов, вносимых атомами допанга в проводящий слой [FeAs], что соответствует модели “жесткой зоны”. В этой модели предполагается, что все различия в электронной структуре заключены в различном числе валентных электронов на атом, энергия Ферми определяется числом электронов на атом, и только смещение уровня Ферми определяет особенности электронных свойств соединения. Модель применима в основном для сплавов элементов с близкими зонными структурами и практически не отражает особенностей реальной неупорядоченной системы, хотя иногда оказывается довольно эффективной. Так, поскольку электронная конфигурация $\text{Fe}^{2+} - d^6$, Co^{2+} и $\text{Rh}^{2+} - d^7$, Ni^{2+} и $\text{Pd}^{2+} - d^8$, замещение катионов Fe на катионы этих металлов приводит к формальному увеличению количества d-электронов, приходящихся на формульную единицу в сверхпроводящих слоях. Co и Rh вносят по 1 дополнительному электрону в слой, по сравнению с Fe, следовательно, эффект допирования одинаковым количеством Co и Rh должен быть близок. И действительно, области существования АФМ и СП состояний, а также соответствующие температуры структурного и магнитного переходов, близки для образцов с одинаковой степенью замещения на Co и Rh (рис. 24). Аналогичная зависимость наблюдается в паре Ni и Pd, которые вносят по 2 электрона в слой по сравнению с Fe. Для BaCo122 методом ARPES показано, что изменение объема дырочных и электронных цилиндров и сдвиг уровня Ферми напрямую коррелируют с уровнем допирования, подтверждая тем самым модель “жесткой зоны” [232-234].

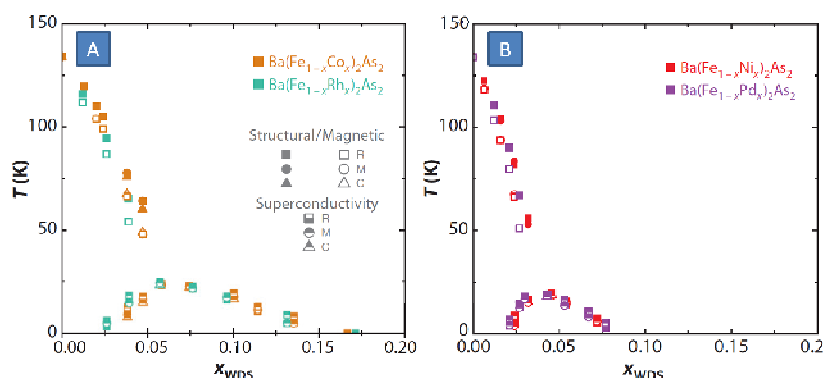


Рис. 24. Сравнение T-x фазовых диаграмм $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$, где А – $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$; В – $\text{TM} = \text{Ni}, \text{Pd}$ [232]

Однако уже для $\text{TM} = \text{Cu}$ модель “жесткой зоны” не выполняется. Нейтронные [235] и ARPES [236] измерения, а также XPS [206] показывают, что большая часть Cu на-

ходится в немагнитной $3d^{10}$ электронной конфигурации (что соответствует С.О. +1) и не участвует в заполнении зоны проводимости. Это приводит к тому, что СП стабилизируется в $Ba(Fe_{1-x}Cu_x)_2As_2$ только в узком интервале концентраций допанта, с оптимумом допирования $x = 0.044$ ($T_c = 2.2$ К).

Для $AE(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$ с $AE = Sr, Ca$ Т-х фазовые диаграммы менее изучены, но полученные для них результаты отличаются от результатов, полученных для бариевой фазы, см. рис. 25. Например, для $SrTM122$ в работах [203, 205, 207] показано, что максимальная T_c , достигаемая при замещении Fe на 3d допанта ($TM = Co, Ni$), значительно меньше, чем при замещении Fe на 4d и 5d допанта ($TM = Rh, Ir$). Так, для $TM = Co$ оптимум допирования приходится на $x \sim 0.12$ ($T_c \sim 15$ К), что значительно меньше, чем для $BaCo122$, для $TM = Ni$ оптимальная концентрация допанта $x \sim 0.075$ ($T_c = 10$ К). Таким образом, СП фаза существует в диапазоне $0.07 < x < 0.175$ для Co и $0.06 < x < 0.1$ для Ni, т.е. СП индуцируется при концентрации допанта на $\Delta x \sim 0.04$ больше, чем для $BaTM122$, причем область существования СП состояния уже. Для $CaTM122$ ($TM = Co, Ni, Rh$) максимальная $T_c \sim 20$ К была найдена при $x \sim 0.06$ (для Co), и $T_c \sim 15$ К при $x \sim 0.03$ (для Ni) и $x \sim 0.024$ (для Rh).

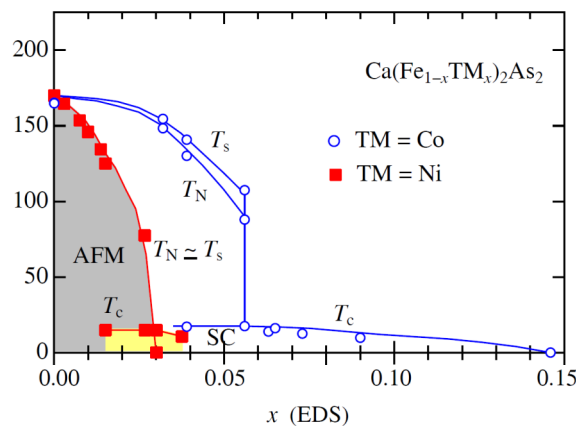


Рис. 25. Сравнение Т-х фазовых диаграмм $Ca(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$, $TM = Co, Ni$ [214]

Интересно отдельно рассмотреть случай изоэлектронного замещения в слоях [FeAs]. В работе [195] были исследованы твердые растворы $Ba(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$ с замещением до 37 ат.% Fe на Ru. СП возникает в диапазоне концентрации допанта $0.07 < x < 0.37$, оптимум допирования наблюдался при $x \sim 0.29$ ($T_c \sim 16.5$ К). При $x = 0.29$ авторами [195] наблюдалось полное подавление структурного/магнитного перехода, тогда как в [237] при $x = 0.3$ по результатам измерения коэффициента Холла было найдено 2 фазовых перехода при 95 К и 88 К. СП была найдена также в допированных рутением Sr122 и Eu122 фазах, причем максимальное значение $T_c \sim 20$ К наблюдалось при $x \sim 0.2$ и для Eu, и для Sr. Тот факт, что при низких концентрациях допанта температура SDW перехода практически не отличается от “parent compound”, подтверждает, что Ru находится в том же координаци-

онном окружении и С.О., как и Fe. Эффект допирования Ru может быть связан с тем, что более низкие по энергии 4d состояния Ru выталкиваются по энергии 3d-состояния Fe, тем самым компенсируя уменьшение плотности состояний на уровне Ферми.

Второй случай изоэлектронного допирования в проводящем слое – это замещение As на P. Однако в некоторых работах, например [238], утверждается, что замещение As на P на самом деле приводит к дырочному допированию за счет большей электроотрицательности P по сравнению с As. Отметим, что формальная С.О. As в железопниктидах считается равной -3, хотя ковалентный характер связи Fe-As требует отдельного рассмотрения для каждого случая. На рис. 26 приведены T-x фазовые диаграммы для $AFe_2(As_{1-x}P_x)_2$, $AE = Ba, Sr, Eu, Ca$. Для $AE = Ba, Sr$ наблюдается схожая картина: допирование P подавляет фазовые переходы и приводит к возникновению СП, причем СП в стронциевой фазе возникает при концентрации допанта на $\Delta x \sim 0.1$ больше, чем в бариевой. Качественно та же картина наблюдается при замене Fe на TM в $AETM_{122}$ ($AE = Ba, Sr$; $TM = Co, Ni$). Максимальное значение $T_c \sim 38$ К наблюдалось при $x \sim 0.3$ для Ba и ~ 30 К при $x \sim 0.35$ для Sr. Основное отличие фазовой диаграммы $EuFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ от двух вышеприведенных – это отсутствие области сосуществования СП и магнетизма, а также метамагнитный переход фазы с АФМ упорядоченными магнитными моментами на атоме Eu, демонстрирующей SDW неустойчивость, в ФМ упорядоченную сверхпроводящую фазу. Поведение системы $CaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ значительно отличается от других $AFe_2(As_{1-x}P_x)_2$. При $x > 0.05$ соединения $CaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ испытывают сильное сжатие вдоль оси c ($\sim 9\%$) без понижения симметрии. Такая “коллапсированная” фаза демонстрирует поведение стандартной Ферми-жидкости, в отличие от $AFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ с Ba и Sr [219]. Авторы отмечают значительные изменения топологии поверхности Ферми “коллапсированной” фазы по сравнению с тетрагональной. Так, 3 дырочных кармана в центре зоны Бриллюэна в тетрагональной фазе становятся одним 3D листом в сжатой фазе, а два электронных кармана в ее углах становятся единым гофрированным цилиндром. Именно такая зонная структура описана для $CaFe_2P_2$ [239]. Однако при $x < 0.05$ фазовая диаграмма имеет типичный для пниктидов вид. В узкой области существования СП фазы максимальное значение T_c составляет 15 К при $x \sim 0.03$.

Дырочное допирование в проводящем слое не приводит к индуцированию СП. При $x < 0.1$ для $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ [240] и $x < 0.3$ для $Ba(Fe_{1-x}Cr_x)_2As_2$ [241] наблюдается уменьшение T_N/T_S , которое не сопровождается значительными структурными и электронными изменениями, особенно в случае малых концентраций допанта.

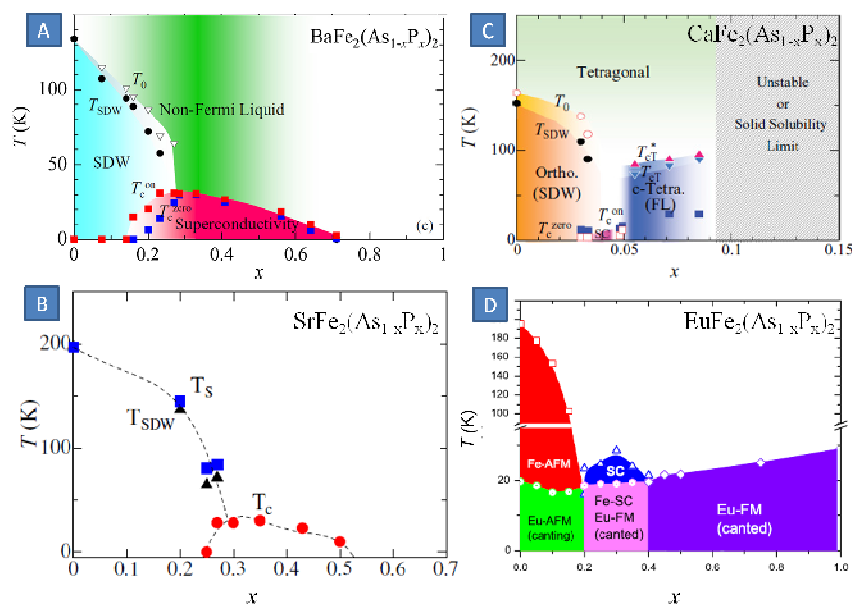


Рис. 26. Сравнение T - x фазовых диаграмм $AEFe_2(As_{1-x}P_x)_2$, где $A - AE = Ba$; $B - AE = Sr$, $C - AE = Ca$; $D - AE = Eu$ [219, 238]

Согласно данным рентгеновской дифракции, параметры a и c элементарной ячейки $BaTM122$ ($TM = Cr, Mn$) систематически увеличиваются с увеличением концентрации донанта, в противоположность $AETM122$ ($AE = Ba, Sr$; $TM = Co, Ni$ и др.), где наблюдается тенденция к уменьшению параметра c . $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ с высоким содержанием Mn представляет собой магнитные кластеры в матрице SDW металла, АФМ корреляции между которыми сохраняются до $T \gg T_N$ $BaFe_2As_2$. Авторы [242] связывают отсутствие СП в $Ba(Fe_{1-x}Mn_x)_2As_2$ с невозможностью куперовского спаривания в присутствии локализованных магнитных моментов на Mn . Наличие области сосуществования магнитоупорядоченных кластеров (CG, рис. 27, B), спинового стекла (SG) и парамагнитных регионов в образце согласуется с концепцией фаз Гриффитса [243, 244]. Фаза Гриффитса является основным состоянием системы в том случае, если амплитуда случайного потенциала (потенциал примеси) превышает некоторое критическое значение, и, следовательно, дальний магнитный порядок не устанавливается вплоть до $T = 0$. Физические свойства фазы определяются теми кластерами, спины в которых скоррелированы сильнее, чем в среднем по объему. В случае $Ba(Fe_{1-x}Cr_x)_2As_2$ АФМ упорядочение G-типа (магнитные моменты на ближайших соседях в плоскости ab и вдоль оси c антипараллельны) оказывается предпочтительным при больших значениях x . Отметим, что таким же магнитным порядком обладают $BaCr_2As_2$ [245] и $BaMn_2As_2$ [246]. Ключевую роль наряду с предпочтительным магнитным упорядочением могут играть структурные особенности (длина и степень ковалентности связи $Fe(Mn)-As$).

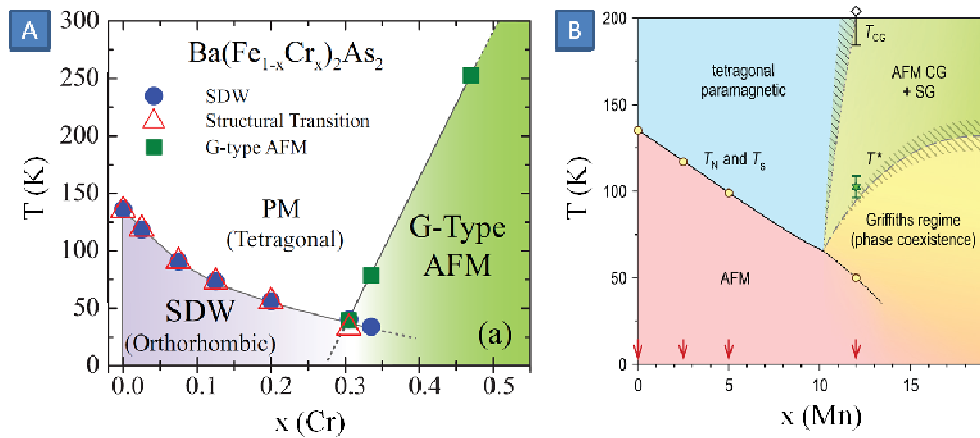


Рис. 27. T-x фазовые диаграммы $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$ с дырочным допированием, А – $\text{TM}=\text{Cr}$ [241]; В – $\text{TM}=\text{Mn}$ [240]

111 материалы. Разные представители семейства 111 ведут себя по-разному по отношению к допированию – в LiFeAs допирование подавляет СП, тогда как качественная картина допирования в NaFeAs сходна с 122 пниктидами. В работе [247] проводилось замещение железа в структуре LiFeAs на кобальт и никель. Измерение магнитной восприимчивости поликристаллических образцов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ и $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ показало уменьшение критической температуры с увеличением концентрации допанта (та же тенденция наблюдалась для монокристаллических образцов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ [248]). В этой же работе проводится изучение твердых растворов в системе $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1+y}\text{As}$ ($0 < y < 0.04$), изученных ранее в работе [249]. Возможность образования таких растворов реализуется за счет изоструктурности фаз LiFeAs и Fe_2As . При этом показано, что с ростом содержания межслоевого железа T_c понижается, и сверхпроводимость полностью исчезает при $y \sim 0.02$.

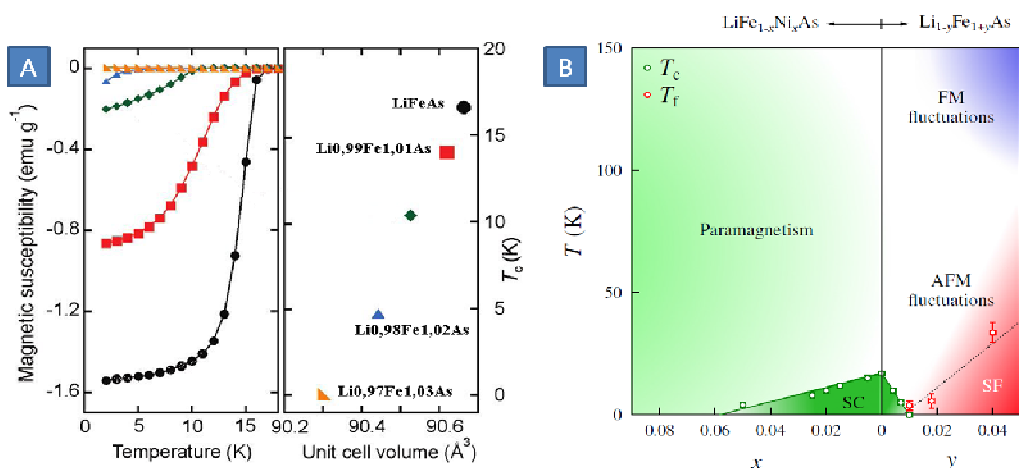


Рис. 28. А - Изменение вида кривых магнитной восприимчивости и объема элементарной ячейки при замещении $\text{Li} \rightarrow \text{Fe}$ в LiFeAs ; В – Фазовая диаграмма $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1+y}\text{As}$ и $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$, на которой показаны регионы сверхпроводимости (SC), замороженных спиновых флуктуаций (SF), а также АФМ и ФМ флуктуаций [250]

В структурном плане замещение части Li на Fe ведет к уменьшению объема элементарной ячейки (рис. 28, А). В работе [250] изучены магнитные свойства $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$ и $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_{1+y}\text{As}$, см. рис. 28, В. Интересно, что твердые растворы в системе $\text{LiFeAs}-\text{Fe}_2\text{As}$ демонстрируют переход от ферромагнитных к антиферромагнитным флуктуациям при понижении температуры и область существования замороженных спиновых флуктуаций при $T \rightarrow 0$. Недавно было показано [251], что при замещении железа на медь в LiFeAs T_c линейно уменьшается на 1.9 К при увеличении концентрации допанта на 1 ат.% (для сравнения, при замещении $\text{Fe} \rightarrow \text{Co}$ T_c уменьшается со скоростью ~ 1 К на 1 ат.% допанта).

Особенность системы NaFeAs заключается в существовании значительной области нестехиометрии по натрию $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$. Так, в работе [252] были получены однофазные поликристаллические образцы с $0.85 < 1-\delta \leq 1$. Уменьшение содержания натрия приводит к эффекту допирования, причем в работе [253] показано, что оптимальный уровень допирования соответствует значению $1-\delta = 0.9$. ($T_c = 12$ К). К изменению содержания Na чувствительна также температура магнитного упорядочения – для образца с $1-\delta = 0.9$ $T_N = 50$ К, для образцов с $1-\delta = 1$ и 0.8 она понижается. Благодаря высокой подвижности натрия, его можно целенаправленно удалять из образца путем различных воздействий - выдерживанием на воздухе [254, 255], в воде [254], ионной жидкости [256]. В работах [254, 256] показано, что значительное удаление 50% натрия из NaFeAs приводит к формированию метастабильной фазы NaFe_2As_2 . В работе [254] однофазные поликристаллические образцы NaFeAs были выдержаны в воде, очищенной от следов кислорода, и в воде, содержащей растворенный O_2 . Свежеприготовленный образец NaFeAs стехиометрического состава показывал переход в сверхпроводящее состояние при $T_c = 4$ К. После обработки обескислороженной деионизованной водой критическая температура увеличилась, при этом значение T_c зависело от времени обработки. Максимальное значение $T_c = 25$ К достигалось при четырехдневном выдерживании NaFeAs в воде, причем по данным ИСП-МС конечный продукт отвечал формуле $\text{Na}_{0.681(6)}\text{Fe}_{1.067(5)}\text{As}_{1.004(5)}$. Авторы предполагают на основании данных ТЕМ, что полученное соединение является своеобразной структурой срастания, в которой статистически чередуются блоки NaFeAs и NaFe_2As_2 (рис. 29, С).

При более длительном взаимодействии предположительно происходит образование NaFe_2As_2 , показывающего переход в сверхпроводящее состояние при 10-13 К. Аналогичное исследование на монокристаллах NaFeAs было проведено в работе [255] путем ультразвуковой обработки кристалла, помещенного в смазку Ariezon N. Максимальное значение $T_c = 26$ К достигалось после 8.5 часов обработки, при этом на кривых сопротив-

ления образцов, снятых после 24 часов обработки, не было найдено особенностей, соответствующих фазовым переходам в NaFeAs.

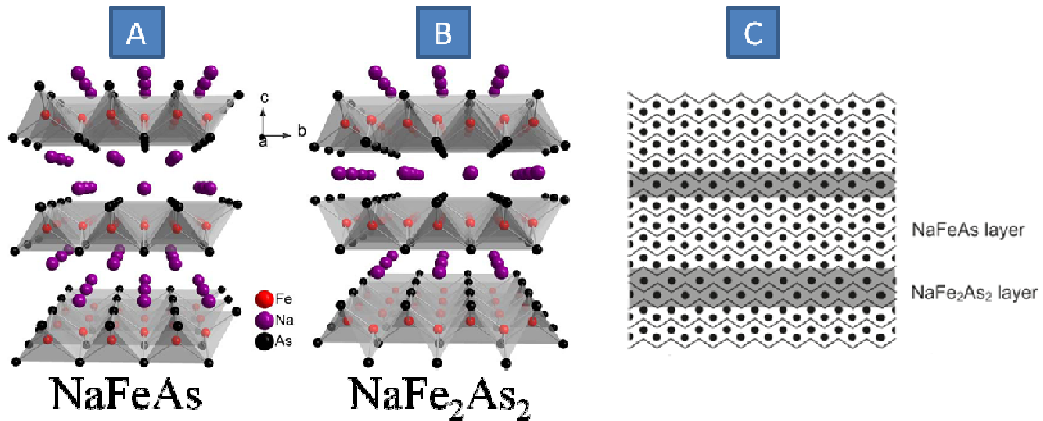


Рис. 29. Структура фаз А – NaFeAs, В – NaFe₂As₂, С – схематическое изображение метастабильной слоистой структуры Na_{1-δ}FeAs с чередованием блоков NaFeAs и NaFe₂As₂ [254, 257].

В работе [257] деинтеркаляция натрия была проведена с использованием I₂ в ТГФ в качестве мягкого окисляющего агента. Полученный продукт состава Na_{0.9(2)}Fe_{1.7(2)}As₂ по данным рентгеновской дифракции имел пр. гр. *I4/mmm* и параметры элементарной ячейки $a = 3.831(3) \text{ \AA}$, $c = 12.52(2) \text{ \AA}$. С учетом нестехиометрии по Na и Fe можно оценить С.О. Fe +3, что подтверждают также данные мессбауэровской спектроскопии (изомерный сдвиг δ для Na_{1-x}Fe_{2-y}As₂ меньше, чем для $4\text{Fe}_2^{+2.5}\text{As}_2$, что согласуется с увеличением формальной средней степени окисления железа). Электронная микроскопия выявила сосуществование в Na_{1-x}Fe_{2-y}As₂ упорядоченных доменов со структурой 122 и разупорядоченных доменов. Измерения магнитной восприимчивости показали наличие СП перехода с $T_c = 11 \text{ K}$, что близко к критической температуре, определенной ранее для метастабильной фазы Na122.

Максимальная достигнутая при допировании в 111 $T_c = 33 \text{ K}$ получена при изoeлектронном замещении As на P в Na_{1-δ}FeAs_{1-x}P_x [258]. При $x = 0.2$ кривая электросопротивления не показывает аномалий, соответствующих структурному и магнитному переходам в NaFeAs. Замещение железа в NaFeAs на Co и Ni, проведенное в работе [259], приводит к появлению сверхпроводимости даже при сохранении полной заселенности позиций Na. Для образцов, допированных Co, максимальная $T_c = 21 \text{ K}$ достигается при $x = 0.025$. Температура СП перехода передопированных образцов NaFe_{1-x}TM_xAs с содержанием Co в два раза больше, чем Ni, примерно равна и близка к 15 K. Как и в фазах 122, изменения T_S/T_N и T_c в NaFeAs зависят от числа дополнительных электронов, вносимых атомами допанта в проводящий слой [FeAs], что подчеркивает роль концентрации электронов вблизи уровня Ферми в формировании сверхпроводящего состояния. Замещение железа на медь в NaFeAs было подробно исследовано в работе [260]. Как и при допирова-

нии Co, уже при малых концентрациях Cu (~ 1 ат. %) наблюдается подавление фазовых переходов, однако значительного повышения T_c при допировании Cu не происходит. “Оптимум” допирования с $T_c = 11.2$ K был найден при содержании меди $x \sim 0.02$. Интересно отметить, что образцы с $x > 0.04$ не демонстрируют металлический тип проводимости, а являются изоляторами, в отличие от передопированных $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ ($\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}$).

122Se материалы. В отличие от железопниктидов, $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ материалы не демонстрируют куполообразный характер зависимости T_c от степени допирования. Связь сверхпроводимости с магнетизмом в этих фазах настолько сильна, что дополнительный беспорядок в подрешетке железа может стать причиной исчезновения перехода в СП состояние. Тогда как замещение $\text{Se} \rightarrow \text{S}$, Te в $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Ch}_z$ оказывает влияние на критическую температуру перехода лишь при $z \geq 0.5$ для S [261-263] и $z \geq 0.4$ для Te [264, 265], то замещение $\text{Fe} \rightarrow \text{Co}$ приводит к резкому подавлению СП уже при концентрации допанта 0.5 ат. % [266]. Аналогичный эффект вызывает замещение части железа на Si и немагнитный Zn [267]. В фазах $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ особенности микроструктуры во многих случаях являются более значимым фактором, чем степень электронного/дырочного допирования. В работе [268] было изучено распределение допантов Co и Mn между матрицей и металлической фазой, с которой связывается СП в $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. Показано, что Co концентрируется в СП фазе, вызывая быстрое падение T_c по данным магнитной восприимчивости, тогда как Mn распределяется между матрицей и СП фазой и не влияет на T_c при $x \leq 0.05$. Отметим, что с увеличением содержания марганца сначала пропадают полосы СП фазы (β), а затем появляются более тонкие полоски (α) с повышенным содержанием допанта, т.е. распределение Mn в матрице не является равномерным (рис. 30). Аналогичная картина наблюдается при замещении Fe на Cu в $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.75-x}\text{Cu}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.15$), причем полоскам фазы с повышенным содержанием Cu соответствует вектор модуляции $q = 1/3 (2a_s + b_s)$ [269].

В литературе также есть примеры изоэлектронного замещения ЦМ в межслоевом пространстве на Tl^{I} , например, $(\text{Tl}, \text{K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [270] и $(\text{Tl}, \text{Rb})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [271]. Показано, что с увеличением доли Tl значительно уменьшается содержание Fe, а параметры элементарной ячейки изменяются от $a = 3.88$ Å, $c = 14.05$ Å для $\text{Tl}_{0.64}\text{K}_{0.36}\text{Fe}_{1.83}\text{Se}_2$ до $a = 3.90$ Å, $c = 13.99$ Å для $\text{Tl}_{0.47}\text{K}_{0.52}\text{Fe}_{1.5}\text{Se}_2$. Суммарное содержание одновалентных катионов близко к 1, что превышает типичное для сверхпроводящих образцов $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ значение ($x \sim 0.8-0.85$). Температура СП перехода в $(\text{Tl}, \text{K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ не зависит от x , но чувствительна к содержанию Fe в кристалле, т.е. к y . Так, при увеличении y происходит переход от металлического к полупроводниковому типу проводимости, характерному для $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$.

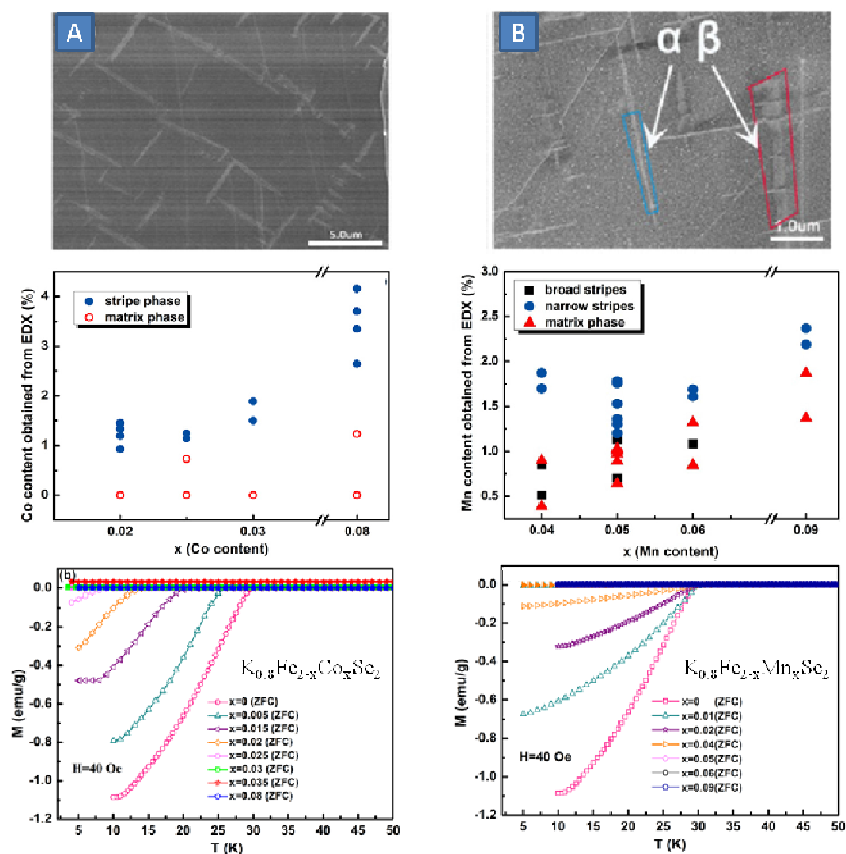


Рис. 30. Влияние особенностей микроструктуры на СП в допированных А – $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$, В – $K_x(Fe,Mn)_{2-y}Se_2$. В первом ряду представлены SEM микрофотографии, во втором ряду - графики распределения допанта в СП фазе и матрице, в третьем ряду – магнитные кривые в поле $H = 40$ Oe [268]

2.5. Синтетические подходы к получению железопниктидов и железохалькогенидов

Поликристаллические образцы

Представители многих семейств железопниктидов и халькогенидов впервые были получены и охарактеризованы в виде поликристаллических образцов: $LaFeAsO_{1-x}F_x$ [1], $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [272], $LiFeAs$ [273], $K_xFe_{2-y}Se_2$ [274], $FeSe$ [4], $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$ [52] и др. Как правило, поликристаллические образцы получают методом твердофазного синтеза. В качестве реагентов используются либо простые вещества, либо бинарные (реже тройные) оксиды и/или арсениды металлов. В качестве иллюстрации рассмотрим синтез оксиарсенида $LaFeAsO_{1-x}F_x$, для получения которого смесь порошков $LaAs$, $FeAs$, La_2O_3 , LaF_3 и La в соотношении, отвечающем требуемой стехиометрии образца, прессовали в таблетки и затем отжигали при $1250^\circ C$ в течение 40 часов в кварцевой ампуле, заполненной Ag . Полученный продукт наряду с основной фазой содержал незначительное количество примесей $FeAs$ и $LaOF$ [1]. Модификация предложенной схемы синтеза – добавление промежуточных операций (перетираание, повторное таблетирование, отжиг), изменение

температурного профиля и состава атмосферы, использование давления – позволяет подобрать оптимальные условия для получения как оксиарсенидов, так и бескислородных сверхпроводников. Так, для получения $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ в [272] было проведено 3 последовательных отжига исходной смеси, состоящей из простых веществ, взятых в стехиометрических соотношениях, при $T = 873\text{ K}$, 925 K и 1023 K с промежуточным перетиранием продуктов на каждой стадии. Незначительная примесь $FeAs$ в количестве $<6\%$ была обнаружена в конечном продукте. Более сложной задачей является синтез $LiFeAs$ и $Na_{1-\delta}FeAs$. Основными проблемами являются чувствительность образцов к O_2 и влаге, что требует проведения всех стадий синтеза в аргоновом боксе, и высокая активность паров щелочных металлов. В работе [5] куски Li/Na смешивали с заранее приготовленным $FeAs$ и затем помещали реакционную смесь в атмосфере Ar в герметично запаиваемую Nb трубку, находящуюся внутри кварцевой ампулы, что позволило защитить стенки ампулы от реакции с парами щелочных металлов при высокой температуре. Отжиг проводили в течение 4 дней при 750°C . Методом РФА было показано, что полученные продукты однофазны.

Отметим, что порошковые образцы имеют ряд недостатков для проведения физических измерений. К ним относятся значительный вклад межзеренных границ в определение удельного сопротивления образца, невозможность определения свойств в заданном направлении (H_{c2} , ρ , χ и др.), неомогенность, недостаточная масса кристаллитов для проведения экспериментов по нейтронному рассеянию и т.д. С другой стороны, микрорезистивиты часто более однородны по составу, чем крупные кристаллы, кроме того, стехиометрию поликристаллических образцов зачастую легче контролировать [275].

Рост монокристаллов

Представители как минимум 6 семейств железониктидов и халькогенидов (11, 111, 122As, 122Se и 1111) могут быть получены в виде монокристаллов миллиметровых и более размеров.

Фазовые диаграммы систем $Fe-Se$ и $Fe-Te$ приведены на рис. 31. Отметим, что сверхпроводящая тетрагональная фаза $t-Fe_{1+y}Se$ существует только в узкой области температур ($300-440^\circ\text{C}$) и соотношений элементов $Fe:Se = 1.01-1.03$. Поскольку общей границы $L \leftrightarrow t-Fe_{1+y}Se$ нет, невозможно выращивать кристаллы СП фазы непосредственно из расплава $Fe-Se$ [276]. В литературе сообщается о росте кристаллов $t-Fe_{1+y}Se$ из расплава хлоридов щелочных металлов [277-279] или реакцией с использованием транспортных агентов [280]. В отличие от $Fe_{1+y}Se$, тетрагональная несверхпроводящая фаза $Fe_{1+y}Te$ может быть получена напрямую кристаллизацией из расплава [281, 282]. Для роста

кристаллов $Fe_{1+y}Se_{1-x}Te_x$ в тройной системе Fe-Se-Te одинаково успешно были применены методы Бриджмена [283] и оптической зонной плавки [284].

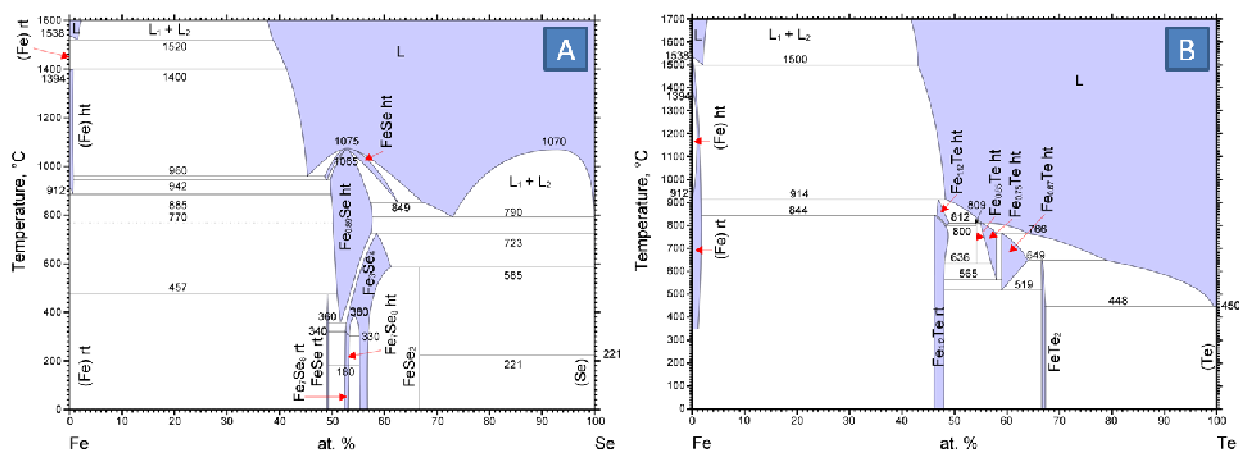


Рис. 31. Фазовые диаграммы А – Fe-Se и В – Fe-Te [276, 285]

Фазовые диаграммы большинства тройных систем ЦМ/ЦЗМ-Fe-As в литературе подробно не описаны. Тем не менее на сегодняшний день методы роста железопниктидов семейств 122 и 111 достаточно хорошо разработаны. Для получения монокристалльных образцов $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, $BaFe_{2-x}TM_xAs_2$ ($TM = Co, Ni, Rh, Ru, Pd, Cr, Mn$) и $LiFeAs$ наиболее часто используются методы роста из расплава In [286], Pb [287, 288], Sn [217, 286, 289, 290] или же из расплава собственных компонентов (“self-flux”) [128, 291-293]. Отметим, что Sn давно и широко используется для выращивания кристаллов интерметаллидов. Это практически единственный металл, который заметно растворяет железо и при этом не образует стабильных побочных соединений. Рассмотрим как пример распространенной техники роста пниктидов из флюса Sn работу [92], в которой были получены пластинки $SrFe_2As_2$ с размерами $2 \times 2 \times 0.5 \text{ мм}^3$. Смесь Sr, Fe и As прессовали в таблетки и отжигали 12 часов при 850°C , а затем 20 часов при 900°C с промежуточным перетиранием. Полученный продукт, представляющий из себя порошок $SrFe_2As_2$ с $\sim 5\%$ FeAs, смешивали с Sn в соотношении 1:48 и помещали в ампулу, запаивную под Ar. Ампулу нагревали до 1000°C , а затем охлаждали со скоростью $14^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 500°C и при этой температуре декантировали олово, используя небольшие отверстия в крышке тигля. Крупные кристаллы 122 фазы $(Ba/Sr)_xK_{1-x}Fe_2As_2$ с размерами около 1 см были получены в работе [294]. В качестве исходных компонентов использовали простые вещества, которые смешивали с флюсом в мольном соотношении $(Ba/Sr)_{1-x}K_xFe_2As_2:Sn = 1:45-50$. Реакционную смесь помещали в тигель из оксида циркония и плотно закрывали его крышкой с небольшими отверстиями с целью минимизировать потери компонентов смеси за счет испарения. Тигель помещали в кварцевую ампулу, которую запаивали в атмосфере аргона, затем нагревали ампулу до температуры $850-980^\circ\text{C}$, выдерживали при данной температуре в течение 2-4 ч и медленно

охлаждали со скоростью $\sim 3^\circ\text{C}/\text{ч}$ до $\sim 550^\circ\text{C}$, затем жидкое олово отделяли декантацией. Чтобы не допустить контакта полученных кристаллов с воздухом во время декантации Sn, в работе [294] была предложена специальная конструкция печи, см. рис. 32, А. Пластинчатый вид полученных кристаллов (рис. 32, В-С) соответствует их слоистой структуре (ось c направлена перпендикулярно плоскости пластин). Скорость роста в направлениях (010) и (100) значительно выше, чем в направлении (001) , так как энергия химических связей больше вдоль осей a и b по сравнению с осью c . Действительно, в случае недопированной фазы Ba122 , вдоль оси a общее количество химических связей, приходящихся на одну ячейку, равно 16 (Ba-As (8), Fe-As (4) и Fe-Fe (4)), тогда как вдоль оси c количество связей в два раза меньше (8 связей Ba-As). Допирование калием приводит к уменьшению угла As-Fe-As и ослаблению связей между слоями. Это приводит к уменьшению скорости роста вдоль оси c , в результате чего монокристаллы становятся еще более тонкими.

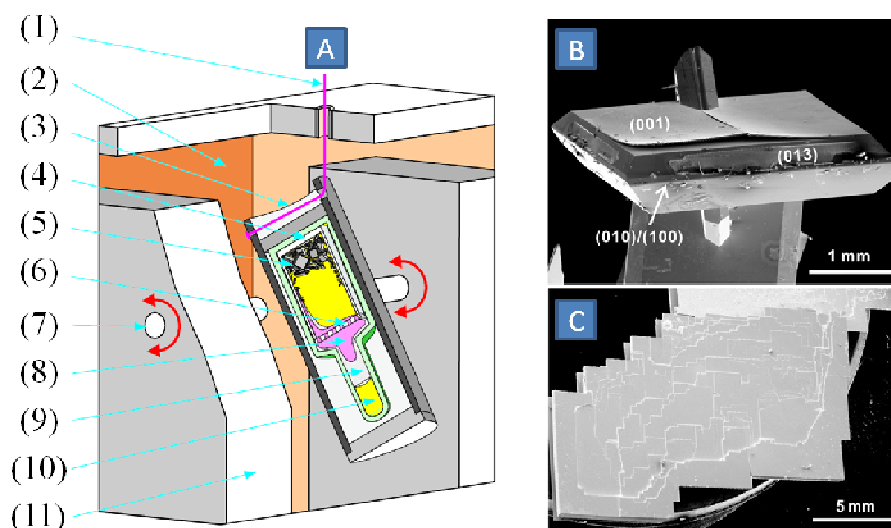


Рис. 32. А – Схема печи, специально оборудованной для выращивания монокристаллов Ba122 с использованием флюсов (как олова, так и FeAs)¹. В – Типичный вид монокристалла BaFe_2As_2 с указанием хорошо выраженных кристаллографических плоскостей. С – Крупный кристалл, выросший на дне тигля и отделенный декантацией [294]

Преимущество метода “self-flux” в том, что он исключает возможное изменение катионного состава расплава за счет включения компонентов флюса (среди наиболее часто используемых флюсов большинство содержат в своем составе металлы – NaCl , PbO , V_2O_5 , Li_2MoO_4 , Sn и т.д.). Так, в работах [294, 295] было показано, что кристаллы BaFe_2As_2 , выращенные из расплава олова, содержат ~ 1.0 ат. % Sn в составе, что приводит

¹ (1) – проволока для декантации, (2) – камера печи, (3) – вращающийся контейнер, (4) – контейнер из ZrO_2 , (5) – кристаллы, (6) – сетка, (7) – ось вращения, (8) – декантированный расплав, (9) – стеклянная вата, (10) – ампула с аргоном, (11) – подставка

к уменьшению T_s/T_{SDW} с 138 К до 85 К. В результате проведения рентгеноструктурного анализа авторы [296] пришли к выводу, что атомы олова размещаются в позициях между слоями FeAs, частично замещая атомы ЦЗМ. По виду температурной зависимости ^{75}As ЯМР спектров и скоростей спин-решеточной релаксации авторы [297] выявили фазовый переход 2 рода для содержащего Sn образца, в отличие от чистого BaFe_2As_2 , демонстрирующего фазовый переход 1 рода. Кроме того, поскольку олово само является СП с $T_c = 3.7$ К [298], его присутствие затрудняет изучение сверхпроводящих свойств исследуемых соединений. Таким образом, предпочтительным для роста высококачественных кристаллов железопниктидов является использование флюсов FeAs, $A\text{As}$ ($A = \text{K}, \text{Na}, \text{Ba}$ и др.) или расплавов щелочных или щелочноземельных металлов. К основным техникам выращивания монокристаллов железопниктидов относятся кристаллизация из раствора в расплаве и метод Бриджмена. В случае $A = \text{Ba}, \text{Ba/K}, \text{Sr}$ для синтеза достаточно поместить реакционную смесь в алундовый тигель, находящийся в кварцевой ампуле и запаять последнюю под вакуумом или аргоном для уменьшения диффузии паров металла [128, 291, 299]. В работе [300] метод Бриджмена был успешно применен для выращивания монокристаллов EuFe_2As_2 . Загружаемый состав соответствовал стехиометрическому, максимальная температура составила 1300°C . С использованием метода “self-flux” выращивают монокристаллы сверхпроводников $AE(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$, где $AE = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Так, например, в работе [301] монокристаллы $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ были получены нагреванием смеси Ba и FeAs с добавлением Co ($\text{Ba}:(\text{Fe},\text{Co})\text{As}=1:3$) в алундовом тигле, помещенном в запаянную под вакуумом кварцевую ампулу. Смесь была нагрета до 1150°C , выдержана при этой температуре 5 ч, после чего смесь охладили до 1026°C со скоростью $1.5^\circ\text{C}/\text{ч}$. При этой температуре оставшийся расплав был удален методом центрифугирования. Необходимость использования гораздо более высоких температур, по сравнению с выращиванием кристаллов из жидкого олова, продиктована высокой температурой плавления FeAs ($T_{\text{пл}} = 1030^\circ\text{C}$). Высокая реакционная способность паров щелочных металлов ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) не позволяет проводить ампульный синтез в кварце. Как правило, в этом случае реагенты заваривают в ниобиевые или танталовые контейнеры, заполненные аргоном [255, 289]. Оригинальная конструкция реактора для синтеза KFe_2As_2 предложена в работе [302]. Реактор представляет собой тонкую стальную трубку, нарезка на концах которой позволяет герметизировать ее сверху и снизу стальными крышками. Внутри реактора находится алундовый тигель. Такая конструкция позволяет проводить синтез при $T > 1000^\circ\text{C}$ и не ограничивать время нахождения реакционной смеси в жидком состоянии несколькими часами, что позволяет добиться большей гомогенизации расплава. Рассмотрим синтез LiFeAs в качестве примера, иллюстрирующего технику получения нестабильных 111 со-

единений. Впервые LiFeAs был синтезирован в 1968 г. в рамках изучения фазовой диаграммы тройной системы Li-As-Fe, но только в 2010 г. в работе [289] были получены крупные кристаллы размерами до $12 \times 12 \times 0.3$ мм³, что позволило впервые провести ряд прецизионных исследований в этой системе. Смесь кусочков Li и порошков Fe и As в соотношении 3:2:3 помещали в алуноводый тигель и плотно закрывали его Nb крышкой с небольшими отверстиями. Тигель запаивали в Nb контейнер под давлением 1.5 атм. Ag, затем переплавляли в течение 5 часов при 1090°C, после чего медленно охлаждали до 600°C со скоростью 4.5°C/ч и при этой температуре декантировали флюс. Стехиометрия полученных кристаллов Li:Fe:As = 1:1:1 была доказана методами РСМА и спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Получение крупных монокристаллов оксипниктидов семейства 1111 связано с рядом синтетических сложностей. Как правило, для их роста применяется кристаллизация из раствора в расплавленных хлоридах щелочных металлов NaCl/KCl. Поскольку растворимость La1111 при температурах ниже 1000°C слишком мала, а при более высоких температурах хлоридный флюс начинает активно испаряться, синтез проводят при повышенном давлении. Так, в работе [186] с использованием этого метода были выращены монокристаллы LnFeAsO_{1-x}F_x (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd). Мольное соотношение между прекурсором и флюсом меняли в пределах от 1:1 до 1:3. Варьируя содержание кислорода и фтора в пределах 0.6-0.8 и 0.4-0.2 соответственно, получали образцы LnFeAsO_{1-x}F_x с различной степенью замещения x. Прекурсор смешивали с флюсом, растирали и запрессовывали в таблетки. Таблетки в тигле из нитрида бора помещали в пиррофиллитовый куб с графитовым нагревателем. Шесть оснований из карбида вольфрама сдавливали куб, создавая давление около 30 кбар. В течение 1 ч температуру поднимали до максимального значения 1350-1450°C и выдерживали смесь при этой температуре в течение 4-85 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры в течение 1-24 ч. Монокристаллы отделяли от NaCl/KCl флюса промыванием водой. Другим удобным способом получения монокристаллов 1111 оказался их рост из флюса NaAs. С использованием этой техники были получены крупные кристаллы LaFeAsO, LaFeAsO_{1-x}F_x и LaFe_{1-x}Co_xAsO [303]. Как предварительно полученный порошок LaFeAsO, так и прекурсоры LaAs, Fe₂O₃ и Fe смешивались с NaAs в соотношении 1:20 и запаивались в Ta трубку под атмосферой Ag. Затем Ta трубку помещали в вакуумированную кварцевую ампулу, которую нагревали в трубчатой печи в токе N₂ до 1150°C и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч, после чего медленно (3°C/ч) охлаждали до 600°C с последующим закаливанием. Также как и NaCl/KCl, флюс NaAs легко удаляется водой. Для получения кристаллов

LaFeAsO_{1-x}F_x во флюс NaAs добавляли NaF, а для получения LaFe_{1-x}Co_xAsO часть металлического железа замещали на кобальт.

Для получения халькогенидных сверхпроводников состава A_xFe_{2-y}Se₂ (A = K, Rb, Cs, Tl, Tl/K, Tl/Rb и др.) также успешно используются кристаллизация из расплава собственных компонентов [34, 304-307] и метод Бриджмена [270, 271, 307-309], причем полученные кристаллы часто достигают размеров более 2 см. Например, для получения K_xFe_{2-y}Se₂ и Cs_xFe_{2-y}Se₂ в работе [306] смешивали небольшие кусочки щелочных металлов с предварительно полученным порошком t-Fe_{1+y}Se и помещали в кварцевую ампулу, запаянную под вакуумом. Для предотвращения возможной разгерметизации в процессе синтеза из-за активного взаимодействия паров ЩМ с SiO₂ ампулу с реакционной смесью помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра. Герметичный реактор, получивший в литературе название “двойная кварцевая ампула”, нагревали до 1030 °С, выдерживали при этой температуре 2 ч, затем охлаждали до 750°С со скоростью 6 °С/ч, после чего проводилась процедура закаливания.

Необходимо подчеркнуть важную роль процедуры закаливания для получения сверхпроводящих образцов A_xFe_{2-y}Se₂. Детальные исследования были посвящены термическим свойствам фаз A_xFe_{2-y}Se₂. В работе [310] было проведено изучение монокристаллов и порошковых образцов A_xFe_{2-y}Se₂ (A = K, Rb, Cs) методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии. Было показано, что эти фазы плавятся инконгруэнтно при температурах 816-908°С, при этом плавлению предшествует протяженный участок изменения состава с потерей щелочного металла при нагревании.

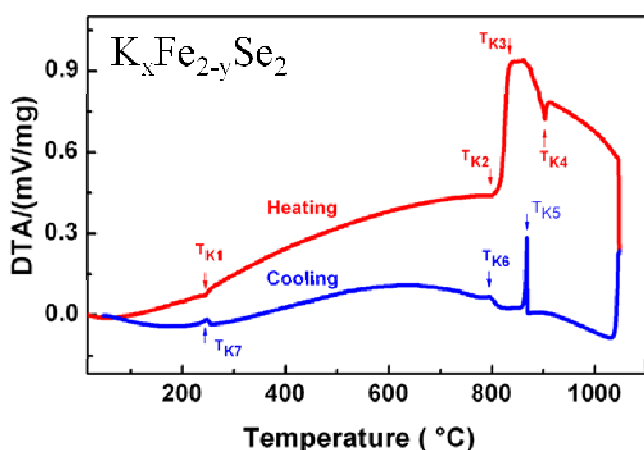


Рис. 33. ДТА анализ монокристалла K_{0.8}Fe_{1.81}Se₂, демонстрирующего переход в сверхпроводящее состояние при 32 К [310]

Интересной особенностью изучаемых фаз является сильный эндотермический пик при нагревании в районе 200-260°С, которому соответствует экзотермический эффект при охлаждении при тех же температурах, см. рис. 33. Авторы интерпретируют этот эффект как разрушение/восстановление микрофазового разделения, основываясь на наблюдении,

что изначально сверхпроводящие образцы теряли сверхпроводимость после цикла нагревания.

В работе [311] было показано, что для получения сверхпроводящих образцов в системах $A\text{-Fe-Fe-Se}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) необходим строгий контроль состава закладки и температурного режима. Так, монокристаллические образцы $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, выращенные из состава $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_{1.96}$ и закаленные в процессе охлаждения при разных температурах, демонстрировали сверхпроводящий переход при 32.4 К для образца, закаленного с 950°C , и отсутствие сверхпроводимости для образца, закаленного с 700°C . При этом кристаллы, выращенные из близкого состава $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ и закаленные с 700°C , также показывали переход в сверхпроводящее состояние.

Влияние закаливания было изучено также в работе [312], где было приготовлено несколько серий монокристаллических образцов. Образцы первой серии представляли собой монокристаллы $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, выращенные из расплава $0.8\text{K} + 2\text{FeSe}$ при медленном охлаждении до комнатной температуры, при этом полученные кристаллы не демонстрировали сверхпроводимости.

Образцами второй серии были монокристаллы, извлеченные из охлаждающейся печи и закаленные на воздухе при температурах 200°C , 300°C и 400°C . Все три образца показывали сверхпроводящий переход при 28–32 К, при этом величина диамагнитного отклика увеличивалась с ростом температуры закаливания. Изменялась также и температурная зависимость электрического сопротивления. В то время как для образца, закаленного при 200°C , наблюдался типичный широкий максимум сопротивления в районе 150 К, остальные образцы показывали монотонное увеличение $\rho(T)$ с ростом температуры в нормальном состоянии. Для третьей серии образцов были использованы кристаллы из первой серии, которые были нагреты до температур 200°C , 300°C и 400°C с последующей закалкой на воздухе. Образцы, закаленные при 300°C и 400°C , ясно демонстрировали сверхпроводимость, при этом для образца, закаленного при 300°C , можно было наблюдать появление характерного максимума на кривой сопротивления. Как и во второй серии, доля сверхпроводящей фазы, оцененная из величины диамагнитного отклика, была выше для образца, закаленного при 400°C . Образец, закаленный при 200°C , не показывал диамагнитного отклика во всем интервале температур, однако на кривой сопротивления можно было наблюдать слабый скачок при 30 К, что может свидетельствовать о малой доле сверхпроводящей фазы. Интересно отметить, что во всех случаях сверхпроводимость самопроизвольно разрушалась при хранении образцов в инертных условиях в течение 20 дней, что может свидетельствовать о метастабильном характере сверхпроводящей фазы. Исследование морфологии и состава поверхности

неотожженных и оттоженных кристаллов показало, что после отжига на поверхности кристаллов образуются микрогранулы с составом, близким к K_2FeSe_2 , в то время как большая часть поверхности вокруг гранул имеет практически одинаковый состав как для оттоженного, так и для неоттоженного образцов, близкий к $K_{0.7}Fe_{1.5}Se_2$.

Авторы [313] провели микроскопическое исследование образцов $K_xFe_{2-y}Se_2$, полученных с использованием различных температурных режимов. Монокристаллы, выращенные при медленном охлаждении расплава в печи до комнатной температуры, показывали разрывную неоднородную структуру поверхности, состоящую из больших участков матрицы с отдельными полосами второй фазы. При этом доля сверхпроводящей фазы по данным магнитных измерений не превышала 1%. Образцы, закаленные на воздухе при $800^\circ C$ и $900^\circ C$, обладали сетчатой структурой поверхности, в которой области второй фазы образовывали узор из пересекающихся полос. Эти образцы демонстрировали 20-50 об. % сверхпроводящей фазы. При повторном отжиге кристаллов, охлажденных в печи, при температурах выше $268^\circ C$ с последующей закалкой происходит восстановление сетчатой структуры и увеличение диамагнитного отклика до 80% от теоретического предела. Оценка состава второй фазы методом WDX указывает на систематическое повышение содержания железа и уменьшение содержания калия во второй фазе по сравнению с матрицей. Появление второй фазы наблюдалось также и на дифрактограммах $00l$ -отражений монокристаллов, подвергавшихся различным температурным обработкам. При температурах ниже $268^\circ C$ происходит расщепление рефлексов $00l$ с образованием маленьких предпиков, смещающихся в область низких углов при понижении температуры, в то время как пики основной фазы практически не меняют положения. Найденная температура, таким образом, интерпретируется авторами как температура фазового разделения, при этом вторая фаза является носителем сверхпроводимости. Для получения образцов с объемной сверхпроводимостью необходима развитая сетчатая структура, возникающая, по мнению авторов, за счет расслоения двух фаз в процессе охлаждения.

Изучение образцов $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ [314] выявило, что повторный отжиг с последующим закаливанием может значительно повысить наблюдаемую долю сверхпроводящей фазы, только если температура отжига строго равна температуре фазового разделения. При этом «реальный» объем сверхпроводящей фазы не меняется, как было показано методами μSR и STEM, а происходит пространственное перераспределение фаз. Авторы отмечают, что поведение таких композитов сходно с поведением гранулярных сверхпроводников, макроскопические свойства которых сильно зависят от распределения зерен по размерам и вариантов осуществления джозефсоновских контактов в объемном материале.

В то же время авторам исследования [315] удалось вырастить сверхпроводящие кристаллы $K_xFe_{2-y}Se_2$, используя две различные техники. В первом случае кристаллы были получены при медленном охлаждении расплава исходного состава $K_{0.8}Fe_2Se_2$. Во втором случае был использован большой избыток FeSe с составом шихты KFe_3Se_3 . Кристаллы были отделены декантацией расплавленного флюса при $950^\circ C$ в процессе охлаждения. В обоих случаях кристаллы показывали переход в сверхпроводящее состояние в районе 29-32 К.

Тонкие пленки и провода

Прием, известный в технологии получения ВТСП материалов как “порошок в трубке”, был применен для изготовления проводов из железосодержащих сверхпроводников $LaFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ [316], $SmFeAsO_{1-x}F_x$ [317], $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ [318], $FeTe_{1-x}Se_x$ [319]. Например, в работе [317] для получения проводов $SmFeAsO_{1-x}F_x$ использовали трубку из Та диаметром 8 мм и толщиной стенок 1 мм (рис. 34, А-В). Трубку заполняли порошком из Sm, As, SmF_3 и Fe, затем волочением превращали в провод диаметром 2.25 мм, который нарезали на куски длиной 4-6 см, помещали в железную трубку и проводили отжиг при $1160-1180^\circ C$ в инертной атмосфере. Образец, представляющий собой конгломерат пластинок размерами $\sim 10 \mu m$, извлекали, взламывая Та трубку (рис. 34, С-Д). Полученные провода демонстрировали критическую плотность тока $3.9 \cdot 10^3 A/cm^2$ при 5 К в нулевом внешнем поле, что значительно ниже, чем для проводов из MgB_2 ($10^6 A/cm^2$ [320]) и $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($3 \cdot 10^6 A/cm^2$ [321]). Значение верхнего критического поля $H_{c2}(0)$ было оценено $\sim 120 T$ с использованием значения $T_c = 51 K$. Сравнимое значение критической плотности тока $1.2 \cdot 10^3 A/cm^2$ при 4.2 К в нулевом внешнем поле было получено для тоководов на основе $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ [318], и значение на порядок выше - $1.2 \cdot 10^4 A/cm^2$ при 4.2 К для проводов на основе $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ [322].

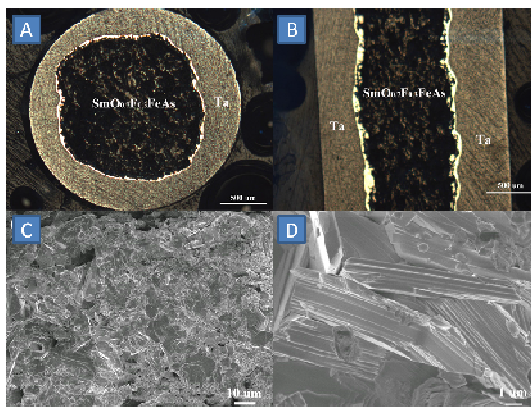


Рис. 34. А, В – Получение проводов $SmFeAsO_{1-x}F_x$ методом “порошок в трубке”. Использовалась трубка из Та диаметром 8 мм и толщиной стенок 1 мм. С, D – микрофотографии полученных текстурированных образцов [317].

Для сравнения, значения критической плотности тока, оцененные для монокристаллов железопниктидов, достигают $2.9 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ для $\text{PrFeAsO}_{0.7}$ [323] и $2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ для LiFeAs [324].

Технология испарения наносимого соединения с помощью импульсного лазерного излучения с последующей конденсацией пара на поверхности подложки (PLD) позволяет получать ориентированные тонкие пленки толщиной $\sim 350\text{-}1000 \text{ нм}$. На сегодняшний день получены и исследованы тонкие пленки представителей 4 семейств железопниктидов и халькогенидов 1111 [325-328], 122As [329-334], 122Se [36] и 11 [335-337].

Первая тонкая пленка $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, демонстрирующая СП переход ($T_c = 11.1 \text{ K}$), была выращена на субстрате LaAlO_3 посредством испарения порошка La1111 импульсным KrF лазером (248 нм) в высоком вакууме с последующим отжигом при 1030°C [325]. Таким же методом были получены пленки La1111 с более высокой $T_c = 28 \text{ K}$, остаточным сопротивлением $\rho(0) = 0.6 \text{ м}\Omega\cdot\text{см}$, $\text{RRR} = \rho(300)/\rho(0) \sim 4$ и значением критической плотности тока $2 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$ при 2 K [327], что сравнимо с проводами на основе $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, полученными методом “порошок в трубке” в [316]. Таким образом, $T_c \sim 50 \text{ K}$, характерная для оптимально допированных 1111, не достигалась в выращенных пленках, поскольку при лазерном испарении пленка часто значительно обедняется фтором по сравнению с порошком-мишенью. Только в работе [328] методом молекулярно-лучевой эпитаксии были получены пленки $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ с $T_c = 48 \text{ K}$ и $\rho(0) = 1 \text{ м}\Omega\cdot\text{см}$.

Большие успехи были достигнуты и в выращивании тонких пленок представителей 122 семейства. Первая пленка $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ($x = 0.2$) была выращена на монокристалле перовскита $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ (001), причем в отличие от представителей семейства 1111, состав полученной пленки совпадал с составом мишени [329]. Характеристики пленки $T_c \sim 20 \text{ K}$, $\rho(0) = 0.3 \text{ м}\Omega\cdot\text{см}$, $\text{RRR} \sim 1.5$, $H_{c2} \sim 9 \text{ T}$ сопоставимы с таковыми для поликристаллического образца $\text{SrFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$ ($T_c \sim 19.2 \text{ K}$, $\rho(0) = 0.27 \text{ м}\Omega\cdot\text{см}$ [338]). Основной причиной низкого качества первых пленок представителей 122 семейства являлось слабое структурно-геометрическое подобие кристаллических решеток подложки и пленки, что привело к неэпитаксиальному росту, мелкозернистости, напряжениям, наличию больших углов между зернами, формированию фаз, смачивающих границы зерен (например, FeAs).

Пороговое значение критического тока 10^6 A/cm^2 удалось перешагнуть для эпитаксиальных пленок $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ [339, 340]. Авторы [340] подчеркивают важность использования в качестве подложки тонкого слоя $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$, разделяющего растущую пленку и субстрат (монокристаллы $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$, GdScO_3 или LaAlO_3), см. рис. 35.

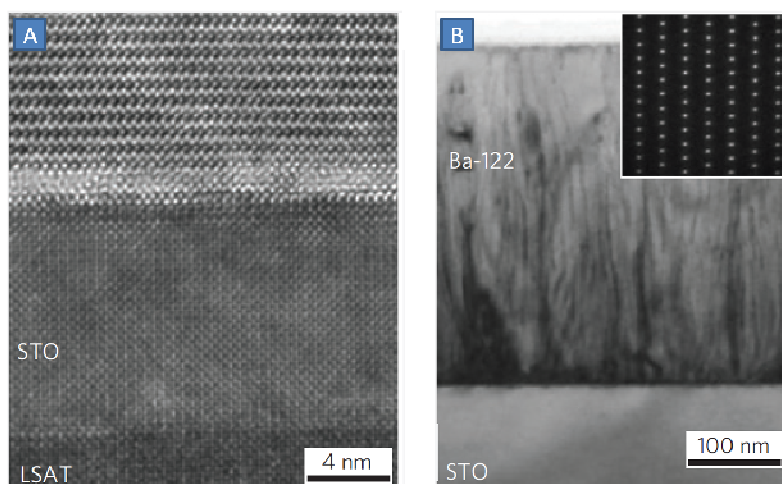


Рис. 35. Эпитаксиальные пленки $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$, выращенные на подложке из тонкого слоя SrTiO_3 (STO), разделяющего растущую пленку и субстрат (монокристаллы $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ – LSAT) [340]

Полученные пленки демонстрировали критическую плотность тока $4.5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ при 4.2 K в нулевом внешнем поле (для сравнения, J_c для монокристаллического образца $4 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ при 4.2 K [341]), $T_c = 21.5 \text{ K}$, $\rho(0) = 75 \text{ }\mu\Omega \cdot \text{см}$.

2.6. Объекты исследования и постановка задачи

Как следует из обзора литературы, железосодержащие сверхпроводники представляют собой целое семейство соединений, включающее большое количество представителей с богатым разнообразием составов и структурных типов. Однако, для всех них характерна схожая электронная структура, обусловленная существованием общего элемента кристаллической структуры – квазидвумерных FeX ($X = \text{As}, \text{Se}$) плоскостей. Также, как и в другом семействе сверхпроводников – в купратах, в большинстве изучаемых соединений железа наблюдается близость сверхпроводящего состояния к антиферромагнитной неустойчивости. Подавление магнитных флуктуаций за счет приложения давления или за счет допирования приводит к стабилизации сверхпроводящего основного состояния, при этом могут наблюдаться необычные сочетания магнетизма и сверхпроводимости внутри одного образца.

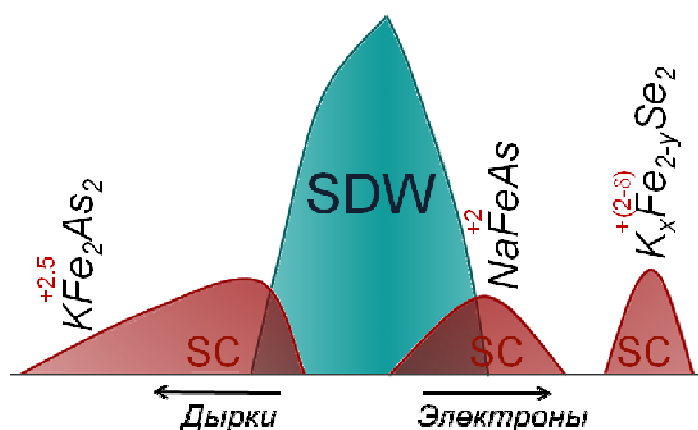


Рис. 36. Положение исследуемых систем на обобщенной T-x фазовой диаграмме железосодержащих сверхпроводников

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны системы 111 (NaFeAs) и 122 (KFe_2As_2 и $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, где $A = \text{K}, \text{Rb}$). Выбор исследуемых систем обусловлен несколькими факторами.

1. Широкий охват электронной фазовой диаграммы железосодержащих сверхпроводников. Как видно из рис. 36, сверхпроводимость наблюдается в трех различных областях электронных состояний железа, соответствующих регионам вблизи трех исходным химических системам – AFe_2As_2 , AFeAs и $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. В то время как селениды занимают изолированное положение на T-x фазовой диаграмме и заслуживают отдельного рассмотрения, возможность получения арсенидных фаз 111 и 122 в системе A-Fe-As делает ее превосходным кандидатом для изучения сверхпроводимости как в дырочной, так и в электронной области подавления SDW.

2. Кристаллохимическая “толерантность” 111 и 122 систем к изо- и гетеровалентному замещению как в проводящих слоях, так и в межслоевом пространстве, что позволяет варьировать кристаллическую и электронную структуру этих соединений в широких пределах, тем самым добиваясь оптимального сочетания физических свойств. Дополнительной возможностью модификации соединений NaFeAs и $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ является их склонность к катионному дефициту, что позволяет направленно изменять их свойства, не вводя в систему дополнительных “примесных” атомов.
3. Возможность роста довольно крупных монокристаллов, необходимых для ряда экспериментов. Ввиду обычно высокой температуры плавления оксидов и отсутствия подходящих флюсов, рост монокристаллов кватернарных (типа LaOFeAs) и других многокомпонентных фаз затруднен, в то время как тройные соединения могут быть получены в виде крупных монокристаллических образцов, используя метод роста из расплава собственных компонентов.

Отметим также, что выбранные для исследования системы обладают редкой для железосодержащих сверхпроводников особенностью – все они демонстрируют переход в сверхпроводящее состояние без допирования или приложения внешнего давления. 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 сильно допированных $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ и $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ соединениях, где A – щелочной металл, механизм возникновения сверхпроводящего состояния может отличаться. Для изучения механизма спаривания важной задачей является определение симметрии сверхпроводящего параметра порядка (т.е. симметрии сверхпроводящей щели в импульсном пространстве). Как известно, различия в зависимости критической температуры T_c от концентрации допанта для анизотропных сверхпроводников s и d типа могут быть использованы для идентификации параметра порядка. Таким образом, фундаментальной задачей работы является изучение взаимосвязи состав – структура – свойства в сверхпроводящих арсенидах и селенидах семейств 111 и 122. Особое внимание было уделено следующим вопросам. Является ли сосуществование магнетизма и сверхпроводимости в изучаемых системах истинным, или за это ответственны различные фазы, пространственно разделенные в объеме образца? Какова роль сверхструктурных упорядочений/разупорядочений в катионной подрешетке, характерных для систем $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, в формировании сверхпроводящего состояния?

III. 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).

Синтез бинарных прекурсоров

Все стадии синтеза бинарных прекурсоров проводились в бескислородной атмосфере.

TMA_s (TM = Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Rh). Перетертая смесь TM + As прессовалась в таблетки диаметром 10 мм и толщиной ~2 мм под давлением 600 бар. Полученные таблетки помещались в кварцевую ампулу. Ампула откачивалась на вакуумном посту и запаивалась. Запаянная ампула нагревалась в трубчатой печи в токе Ar до 500°C со скоростью 5°C/мин, выдерживалась при этой температуре 2 ч, затем нагревалась до 700°C со скоростью 2°C/мин, выдерживалась при этой температуре 10 ч и охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 5°C/мин.

Образец FeAs (PDF#012-0799, пр. гр. *Pnma*, $a = 6.02 \text{ \AA}$, $b = 5.43 \text{ \AA}$, $c = 3.37 \text{ \AA}$) содержал кроме основной фазы примесь 5-10% FeAs₂, образцы CoAs (PDF#077-1353, пр. гр. *Pnma*, $a = 5.28 \text{ \AA}$, $b = 5.82 \text{ \AA}$, $c = 3.46 \text{ \AA}$), NiAs (PDF#075-0603, пр. гр. *P6₃/mmc*, $a = 3.61 \text{ \AA}$, $c = 5.03 \text{ \AA}$), CrAs (PDF#073-1132, пр. гр. *Pnma*, $a = 3.48 \text{ \AA}$, $b = 6.21 \text{ \AA}$, $c = 5.73 \text{ \AA}$), MnAs (PDF#028-0644, пр. гр. *P6₃/mmc*, $a = 3.72 \text{ \AA}$, $c = 5.71 \text{ \AA}$), RhAs (PDF#038-0407, пр. гр. *Pnma*, $a = 3.83 \text{ \AA}$, $b = 3.58 \text{ \AA}$, $c = 6.00 \text{ \AA}$) по данным РФА однофазны.

Fe_{1+y}Se. Перетертая смесь Fe:Se = 1.02:1 переносилась в алундовый тигель. Тигель помещался в кварцевую ампулу, которая откачивалась на вакуумном посту и запаивалась. Ампула нагревалась в муфельной печи до 780°C в течение 25 ч и выдерживалась при этой температуре в течение 72 ч, затем охлаждалась до 400°C за 4 ч и закаливалась в холодной воде.

По данным РФА, образцы Fe_{1+y}Se содержали 10-15% гексагональной модификации *h*-FeSe (ICSD-53542, пр. гр. *P6₃/mmc*, $a = 3.71 \text{ \AA}$, $c = 5.90 \text{ \AA}$) и 85-90% тетрагональной модификации *t*-FeSe (ICSD-163559, пр. гр. *P4/nmm*, $a = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 5.49 \text{ \AA}$).

Флюс NaAs. Мелко перетертый порошок As смешивался с кусками Na размером 1-2 мм, после чего реакционная смесь помещалась в Nb контейнер. Контейнер запаивался с помощью дуговой печи (Bühler MAM-1) под давлением 1 атм. Аг при постоянном охлаждении проточной водой. Затем контейнер помещался в кварцевую ампулу, после чего ампула откачивалась и запаивалась. Образец нагревался до 300°C со скоростью 30°C/ч, выдерживался при этой температуре 10 ч, затем температура повышалась до 600°C со скоростью 30°C/ч, образец выдерживался при 600°C 15 ч, после чего печь охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 5°C/мин.

Флюс KAs. В аргоновый бокс вносилась агатовая ступка, разогретая до 70°C, в которой расплавлялась навеска K. Маленькими порциями в расплавленный K добавлялось стехиометрическое количество As в гранулах диаметром 1-2 мм. Полученная смесь аккуратно перетиралась и помещалась в алундовый тигель. Тигель запаивался под динамическим вакуумом в толстостенную кварцевую ампулу с последующим отжигом. Температурный профиль аналогичен синтезу NaAs.

Флюсы не представляют собой чистые эквиатомные соединения NaAs и KAs, а являются сложной смесью соединений, существующих в системах Na-As и K-As соответственно².

Получение поликристаллических образцов

Для получения образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ ($\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Pd}$) металлический натрий, взятый в 7.5% избытке, перетирался с порошками FeAs и TMA_s, взятыми в стехиометрических соотношениях. Смешивание производилось в аргоновом боксе с концентрациями O₂ и влаги <0.1 рп. Гомогенизированные смеси помещались в никелевые реакторы. Реакторы представляли собой оттоженные в вакууме при 800°C никелевые трубки длиной 4.5 см и шириной 1.5 см с толщиной стенок 0.05 мм. В трубки помещались вкладыши из сложенной в несколько слоев танталовой фольги [344]. Реакторы герметично закрывались и помещались в карбонизированные изнутри кварцевые ампулы. Затем ампулы откачивались на вакуумном посту и запаивались. Запаиваемые ампулы нагревались до 800°C за 16 ч и выдерживались при этой температуре 48 ч, после этого их охлаждали до 30°C со скоростью 5°C/мин. При необходимости проводился повторный отжиг с тем же температурным профилем. Образцы $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ очень гигроскопичны, поэтому все процедуры пробоподготовки проводили в аргоновом боксе, а для хранения и транспортировки их запаивали в стеклянные ампулы, заполненные азотом или аргоном.

²В системе K-As известны фазы K₃As, K₅As₄, KAs, которые плавятся конгруэнтно при 655, 588, 625°C соответственно, и соединение KAs₂, плавящееся инконгруэнтно при температуре выше 760°C [342]. В системе Na-As помимо Na₃As существуют фазы с большим содержанием As, например, NaAs, NaAs₂ и Na₃As₇ [343].

Таблица 8. Поликристаллические образцы $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ (гр. гр. $P4/nmm$, $Z = 2$, $T = 298 \text{ K}$)

<i>TM</i>	Обозначение	x	Параметры решетки <i>a</i> , <i>c</i> (Å), <i>V</i> (Å ³)
NaFeAs	NFA	0	3.9541(2), 7.0520(5), 110.26(1)
Co	NFCA1	0.015	3.9515(3), 7.046(2), 110.02(3)
	NFCA2	0.025	3.950(1), 7.045(4), 109.92(7)
	NFCA3	0.05	3.953(4), 7.045(6), 110.1(2)
	NFCA4	0.1	3.945(3), 7.020(5), 109.3(1)
	NFCA5	0.2	3.943(3), 7.005(3), 108.9(1)
	NFCA6	0.3	3.951(2), 7.004(4), 109.3(1)
Rh	NFRA1	0.01	3.9525(6), 7.0493(12), 110.13(3)
	NFRA2	0.025	3.947(3), 7.045(3), 109.8(1)
	NFRA3	0.03	3.9522(9), 7.0452(18), 110.05(5)
	NFRA4/1	0.05	3.946(1), 7.036(4), 109.56(7)
	NFRA4/2	0.05	3.950(3), 7.037(5), 109.8(1)
	NFRA5	0.075	3.943(1), 7.032(3), 109.33(9)
	NFRA6	0.1	3.943(2), 7.024(8), 109.2(1)
Ni	NFNA1	0.01	3.954(2), 7.047(3), 110.17(9)
	NFNA2	0.015	3.955(1), 7.045(1), 110.20(4)
	NFNA3	0.025	3.952(1), 7.037(3), 109.91(6)
	NFNA4	0.03	3.951(2), 7.030(3), 109.74(9)
	NFNA5	0.04	3.952(3), 7.025(4), 109.7(1)
	NFNA6/1	0.05	3.951(1), 7.020(1), 109.59(4)
	NFNA6/2	0.05	3.974(4), 7.016(5), 110.8(2)
Pd	NFPA1	0.01	3.963(5), 7.052(5), 110.8(2)
	NFPA2	0.025	3.962(2), 7.044(4), 110.6(1)
	NFPA3	0.05	3.971(2), 7.026(3), 110.79(9)
	NFPA4	0.07	3.988(3), 7.027(4), 111.8(1)
Cr	NFCrA1	0.01	3.955(1), 7.055(3), 110.35(6)
	NFCrA2	0.025	3.9560(4), 7.0558(8), 110.42(2)
	NFCrA3	0.03	3.954(1), 7.051(2), 110.24(5)
	NFCrA4	0.05	3.956(1), 7.061(2), 110.50(5)
	NFCrA5	0.075	3.956(1), 7.063(3), 110.54(6)
	NFCrA6/2	0.1	3.955(1), 7.070(8), 110.6(1)
	NFCrA6/1	0.1	3.958(2), 7.070(4), 110.8(1)
	NFCrA7	0.15	3.957(2), 7.070(5), 110.7(1)
Mn	NFMA1	0.025	3.968(4), 7.055(5), 111.1(2)
	NFMA2	0.05	3.969(2), 7.059(4), 111.2(1)
	NFMA3	0.075	3.976(5), 7.060(1), 111.6(2)
	NFMA4	0.15	3.970(6), 7.065(6), 111.4(3)

Рост кристаллов

Для роста монокристаллов применялись алундовые тигли длиной 9 см и шириной 1 см с толщиной стенок порядка 1 мм. Перед использованием тигли промывались дистиллированной водой, высушивались, покрывались суспензией нитрида бора (Condat Lubrifiants) и отжигались на воздухе при 800°C в течение 24 ч.

Для роста $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, в которых $\text{TM} = 3d$ -элементы, 6 г смеси исходных соединений в соотношении $\text{NaAs}:(\text{Fe} + \text{TM}) = 2.3:1$ помещалось в алундовый тигель. Для $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, в которых $\text{TM} = 4d$ -элементы, для роста использовалась смесь простых веществ в том же соотношении. Реакционная смесь помещалась в Nb контейнер, который запаивался при помощи дуговой печи (Bühler MAM-1) под давлением 1 атм. Аг при постоянном охлаждении проточной водой. Запаенный контейнер помещался в кварцевую ампулу, после чего ампула откачивалась и запаивалась под вакуумом см. рис. 37, А. Ампула нагревалась в муфельной печи до 950°C в течение 15-20 ч ($T = 1050^\circ\text{C}$ для образцов с 4d-элементами) и выдерживалась при этой температуре в течение 15 ч, затем охлаждалась до 600°C со скоростью 3.5°C/ч, после чего остывала в выключенной печи до комнатной температуры. Полученные кристаллы $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ имели вид серебристых пластинок с размерами до $10 \times 10 \times 0.05 \text{ мм}^3$ и благодаря слоистой морфологии легко расщеплялись вдоль плоскости ab . Кристаллы отделяли от флюса механически.

Таблица 9. Монокристаллы $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ (пр. гр. $P4/nmm$, $Z = 2$, $T = 298 \text{ K}$).

TM	x, исходный состав	x, EDX/WDS/ICP	Параметры решетки		
			a, Å	c, Å	V, Å ³
NaFeAs	0	—	3.9549(3)	7.0521(13)	110.30(2)
Co	0.015	0.01	3.952(6)	7.046(1)	110.0(2)
	0.025	0.02/0.017/0.02	3.953(3)	7.044(5)	110.1(1)
	0.033	0.027	3.954(2)	7.041(4)	110.1(1)
	0.045	0.032	—	—	—
	0.05	0.06/0.054/0.04	3.950(4)	7.035(7)	109.8(2)
	0.10	0.08/0.064/0.06	3.952(3)	7.030(5)	109.8(1)
Rh	0.015	0.013	—	—	—
	0.025	0.016/0.017	3.9545(4)	7.043(6)	110.1(1)
	0.05	0.019/0.018/0.02	3.954(5)	7.046(4)	110.2(2)
	0.06	0.026	3.956(7)	7.039(4)	110.2(3)
	0.07	0.06	3.958(2)	7.031(3)	110.15(9)
	0.10	0.04/0.049	3.957(4)	7.028(2)	110.0(2)
	0.20	0.01	—	—	—
Ni	0.05	0.021	3.958(5)	7.030(4)	110.1(2)
Pd	0.05	0.06	3.965(4)	7.029(2)	110.5(2)
Ru	0.05	0.01	3.9415(4)	7.032(1)	109.25(2)
Cr	0.05	0.031	3.951(3)	7.056(4)	110.1(1)
Mn	0.05	0.057	3.930(8)	7.060(4)	109.0(3)

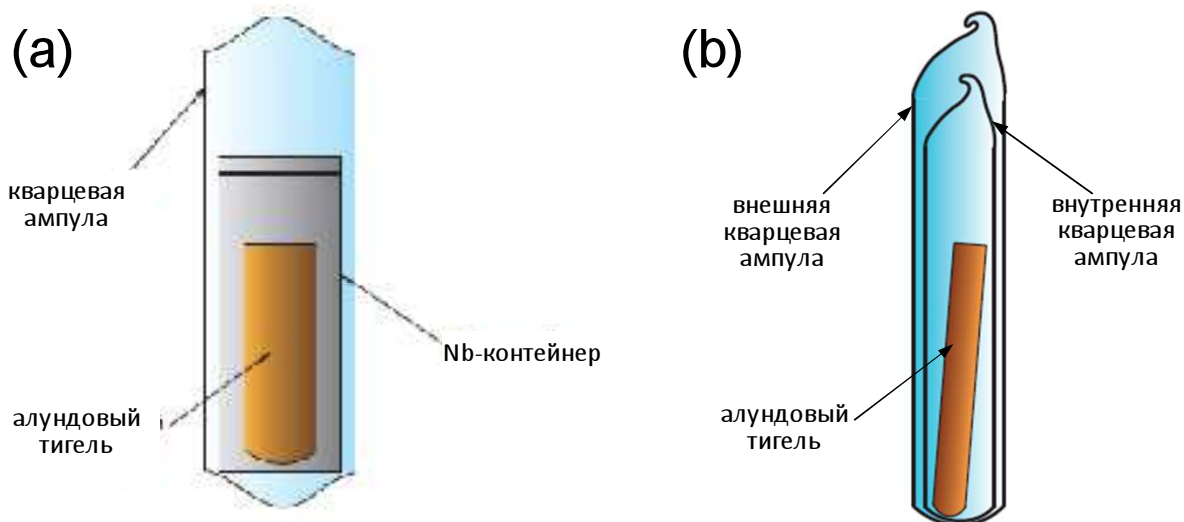


Рис. 37. Схемы реакторов для роста кристаллов. А – с использованием Nb-контейнера, В – с использованием двойной кварцевой ампулы

Для роста кристаллов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ и $K(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$ ($TM = Fe, Co, Rh, Ru, Cr$) использовался метод роста из расплава собственных компонентов. Для роста $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ в качестве источника ЦМ использовали металлические K и Na, источника Fe и As – арсениды FeAs и FeAs₂. Состав реакционной смеси подбирали из расчета конечного соотношения кристаллов и флюса $K_{1-x}Na_xFe_2As_2:Na_{1-x}K_xAs = 1:1$. Для роста $K(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$ исходные соединения брались в соотношении $KAs:(FeAs + TMA_s) = 2:1$. Реакционная смесь помещалась в алундовый тигель, затем в Nb контейнер, который запаивался в дуговой печи под давлением 1 атм. Аг при постоянном охлаждении проточной водой. Запаянный контейнер помещался в кварцевую ампулу, после чего ампула откачивалась и запаивалась под вакуумом. Ампула нагревалась в муфельной печи до 1090°C в течение 13 ч и выдерживалась при этой температуре в течение 15 ч (1000°C и 10 ч в случае $K(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$), затем охлаждалась до 700°C со скоростью 3°C/ч, а потом до комнатной температуры со скоростью 5°C/мин. Кристаллы отделяли от флюса механически в сухой камере.

Таблица 10. Монокристаллы $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ и $K(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$ (гр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$, $T = 298$ К)

Замещение	x, EDX/XRD	Параметры решетки		
		a, Å	c, Å	V, Å ³
KFe ₂ As ₂	0	3.842(2)	13.861(3)	204.6(2)
K→Na	0.13/0.10	3.839(3)	13.840(3)	204.0(2)
	0.28/0.22	3.831(3)	13.596(2)	199.5(2)
	0.49/0.42	3.8136(6)	13.186(4)	191.77(7)
Fe→TM	TM = Co, x = 0.053	3.847(3)	13.859(6)	205.1(2)
	TM = Rh, x = 0.015	3.848(3)	13.860(8)	205.2(3)
	TM = Ru, x = 0.01	3.845(2)	13.879(8)	205.2(2)
	TM = Cr, x = 0.052	3.849(4)	13.878(9)	205.6(3)

Для синтеза монокристалльных образцов $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ и $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ были использованы 2 подхода: синтез в двойных кварцевых ампулах (см. рис. 37, В) и синтез в Nb контейнере, как описано выше. Исходные соединения Rb или K и Fe_{1+y}Se в соотношениях, приведенных в табл. 11, помещались в алундовый тигель без нитрида бора, который запаивался в Nb контейнер или под вакуумом в кварцевую ампулу. В ряде случаев помимо Fe_{1+y}Se использовались другие железосодержащие фазы, а именно $\alpha\text{-Fe}$ и FeSe_2 . Для предотвращения разгерметизации из-за взаимодействия кварца с парами ЦМ ампулу с тиглем помещали в кварцевую ампулу большего диаметра, которую также запаивали под вакуумом. Температурный профиль синтеза для каждого образца приведен в табл. 11. Так, например, ампула с образцом **RFS1** нагревалась в муфельной печи до 1050°C со скоростью $150^\circ\text{C}/\text{ч}$, расплав выдерживался при этой температуре в течение 3 ч, затем ампула охлаждалась до 750°C со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{ч}$ и закаливалась на воздухе. Полученные кристаллы $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ представляли собой крупные пластины бронзового оттенка с металлическим блеском.

Таблица 11. Монокристаллические образцы $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (основные рефлексы проиндцированы в пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$, $T = 298\text{ K}$)

Название	Закладка	Условия синтеза	PCMA	Параметры решетки	
				a , Å	c , Å
RFS1	0.8Rb+2Fe _{1+y} Se кварц	150°C/ч–1050°C (3 ч)– 6°C/ч до 750°C– закал. на возд.	Rb _{0.73(3)} Fe _{1.72(4)} Se ₂	3.903(6)	14.698(5)
RFS2	0.5Rb+2Fe _{1+y} Se Nb	75°C/ч–1080°C (3 ч)– 6°C/ч до 750°C– закал. в воду	Rb _{0.75(1)} Fe _{1.66(3)} Se ₂	3.926(7)	14.528(3)
RFS3	0.3Rb+2Fe _{1+y} Se кварц	100°C/ч–1080°C (3 ч)– 6°C/ч до 750°C – закал. на возд.	Rb _{0.86(1)} Fe _{1.61(2)} Se ₂	3.923(6)	14.565(2)
RFS4	0.8Rb+2Fe _{1+y} Se Nb	75°C/ч–1050°C (3 ч)– 6°C/ч до 750°C – закал. на возд.	Rb _{0.87(2)} Fe _{1.60(4)} Se ₂	3.925(4)	14.589(8)
RFS5	0.8Rb+2Fe _{1+y} Se +0.3Fe Nb	75°C/ч–1080°C (3 ч)– 6°C/ч до 750°C – закал. на возд.	Rb _{0.80(2)} Fe _{1.60(4)} Se ₂	3.922(5)	14.579(3)
RFS6	Rb+2Fe _{1+y} Se Nb	100°C/ч– 1050°C (10 ч)– 3°C/ч до 750°C	Rb _{1.06(7)} Fe _{1.53(5)} Se ₂	3.9(1)	14.5(1)
RFS7	0.8Rb+Fe _{1+y} Se +0.6FeSe ₂ Nb	75°C/ч–1080°C (5 ч)– 6°C/ч до 780°C – закал. на возд.	RbFe ₂ Se ₃	— ^a	— ^a

^aПр. гр. *Стт*, параметры ячейки $a = 9.510(5)$ Å, $b = 11.581(4)$ Å, $c = 5.638(4)$ Å

Методы исследования

Рентгеновская дифракция. Дифрактограммы были зарегистрированы на следующих приборах:

1. Rigaku Miniflex (геометрия на отражение, $\text{CuK}_{\alpha 1+2}$ -излучение, сцинтилляционный детектор);
2. PANalytical X'Pert Pro (геометрия на отражение, $\text{CuK}_{\alpha 1+2}$ -излучение, двухкоординатный Image Plate детектор);
3. Stoe Stadi MP (геометрия на просвет, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-111 монохроматор, детектор DECTRIS MYTHEN 1K);
4. Bruker D8 Advance (геометрия на отражение, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-111 монохроматор, сцинтилляционный детектор);
5. Phillips X'Pert Pro (геометрия на отражение, $\text{CoK}_{\alpha 1+2}$ -излучение, двухкоординатный Image Plate детектор, вакуумная камера);
6. ДРОН-4-07 (геометрия на просвет, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, сцинтилляционный детектор);
7. Huber Guinier Camera G670 (геометрия на просвет, $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-111 монохроматор, двухкоординатный детектор Image Plate);
8. StoeIPDS2 (геометрия на просвет, $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный детектор ImagePlate).

Для предотвращения доступа воздуха во время съемки гигроскопичные образцы помещались на держатель в атмосфере сухого N_2 или Ar и накрывались полипропиленовой пленкой, которая закреплялась на держателе с помощью рентгеноаморфного скотча Scotch Magic. Присутствие пленки обуславливает наличие широкого гало в районе $2\Theta \approx 20^\circ$, наблюдаемого на дифрактограммах всех неустойчивых на воздухе образцов. Обработка дифрактограмм и фазовый анализ производились с использованием пакета программ STOE WinXPow с включенной порошковой базой данных PDF2 [345]. В тех случаях, когда использовался внутренний стандарт (Si или Ge), после проведения профильного анализа осуществлялась калибровка пиков по пикам стандарта, взятым из порошковой базы. Количественный фазовый анализ проводился методом внешнего стандарта с использованием корундовых чисел известных фаз. Уточнение структуры проводилось в программных пакетах JANA2006 [346] и GSAS&EXPGUI [347, 348].

Температурная зависимость **магнитной восприимчивости** монокристаллических образцов измерялась на SQUID DC магнетометре Quantum Design в полях до 5 Т и VSM магнетометре Quantum Design в полях до 7 Т. Измерения были проведены в диапазоне температур 3 – 30 К 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 $H//ab$, а для отдельных образцов и в направлении $H//c$. Для проведения магнитных измерений в токе гелия кристалл с известными линейными размерами и массой помещался между 2 склеенными слоями газонепроницаемой полимерной пленки. Для измерений использовался кварцевый держатель, центрировка образца проводилась по диамагнитному сигналу при $T = 5$ К в поле $H = 20$ Э с помощью средств программного пакета MultiVu (Quantum Design). Изучение магнитных свойств поликристаллических образцов производилось на установке по измерению магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. Измерения были проведены в диапазоне температур 3 – 50 К в поле $H = 10$ Э с частотой 118 Гц. Для проведения измерений образцы запаивались в тонкостенные стеклянные ампулы под азотом. Внешний диаметр ампул составлял 3 мм при длине 2-3 см. Ампулы закреплялись на конце длинного металлического штока и помещались внутрь двух вложенных друг в друга компенсированных катушек. Охлаждение образца проводилось в токе гелия. Полезный сигнал после прохождения через усилитель измерялся на синхронном детекторе.

Измерения **электросопротивления и коэффициента Холла** были выполнены на установке PPMS AC Quantum Design в полях до 9 Т в температурном диапазоне 4.3 – 300 К. Линейные размеры кристаллов были измерены с помощью микроскопа Zeiss Stemi 2000-C stereo. 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. Все работы по созданию контактов и монтажу кристаллов на держатель проводили в аргоновом боксе.

Измерения **теплоемкости** были выполнены на установке PPMS AC Quantum Design в полях до 9 Т в температурном диапазоне 1.8 – 60 К после охлаждения в FC режиме релаксационным методом. В основу обработки результатов измерения удельной теплоемкости релаксационным методом положена модель «2 τ ». Между образцом и резервуаром в системе устанавливается тепловое равновесие. Если повысить температуру образца на величину ΔT по сравнению с температурой резервуара, а затем прекратить нагревание, то процесс изменения температуры образца с течением времени может быть описан уравнением $\Delta T(t) = A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2)$. В этом уравнении t – время, $\tau_1 = C/k$ – время релаксации в подсистеме «образец - связь», определяющееся теплоемкостью образца C и теплопроводностью k в этой подсистеме, τ_2 – время релаксации в подсистеме «связь - резервуар», A и B – свободные параметры.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe получены на спектрометре EM-1104 LT электродинамического типа, работающем в режиме «постоянного ускорения». В качестве

источника использовался $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, а в качестве эталонного поглотителя – $\alpha\text{-Fe}$. Все процедуры по подготовке образцов проводились в аргоновом боксе. Поликристаллические образцы перетирались в агатовой ступке и наносились тонким равномерным слоем на кусок пленки Parafilm, помещенный на дно пластиковой кюветы, которая закрывалась специальной крышкой. Места контакта крышки и кюветы плотно заклеивались скотчем для предотвращения доступа воздуха во время транспортировки образца. Образец помещался в держатель, места контакта крышки и кюветы герметизировались для предотвращения доступа воздуха во время транспортировки образца.

Электронная дифракция и электронная микроскопия. Ряд монокристаллических образцов изучен методами электронной дифракции (ED) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) на микроскопах:

1. Titan G3 80-300 при ускоряющем напряжении 120 кВ, FEI Tecnai G2 при ускоряющем напряжении 200 кВ (EMAT, Антверпен, Бельгия);
2. FEI Tecnai G2 при ускоряющем напряжении 300 кВ (CRISMAT, Кан, Франция)

Теоретическая симуляция электронограмм и HRTEM изображений была выполнена с помощью программного обеспечения MacTempas и Crystal Kit.

Рентгеноспектральный микроанализ проводился на растровых электронных микроскопах JEOL JSM 6490 LV и Philipps XL30, IN400 (вольфрамовый катод) с разрешением по энергии (EDX) или длине волны эмиссии (WDX) с использованием в качестве внутренних стандартов кристаллов FeAs для определения Fe и As, металлических ТМ ($\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Ru}$) для определения содержания допанта, и альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ для определения Na. Микроанализ проводили на приставке к электронному микроскопу для микроанализа INCA X-sight (Oxford Instruments). Обработку спектров проводили с использованием программного пакета INCA.

Спектрометрия с индуктивно связанной плазмой была проведена на спектрометре Agilent 7500C Quadrupole с масс-спектрометрическим или эмиссионным методом детектирования. Кристаллы для определения отбирали в аргоновом боксе, очищали от флюса и помещали в конические пробирки из полипропилена. Массу кристаллов определяли по разности масс пустой пробирки и пробирки с навеской. Кристаллы растворяли в 2 мл HNO_3 (осч 18-4 ГОСТ 11125-84, Химмед), добавляли 45 мг NH_4F (осч 3-5 ТУ 6-09-827-71, ИРЕА) в качестве комплексообразователя и проводили ультразвуковую обработку в течение 7 часов при 80°C . Полученный раствор количественно переносился в пластиковую колбу из полипропилена ($V = 25$ мл), доводился до метки водой высокой очистки ($\Omega = 0.6 - 0.7$ МОм), а затем разбавлялся до рабочих концентраций $\sim 10^{-8}$ моль/л.

Для исследования монокристаллических образцов 111 **методом ARPES** (фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением) отобранные кристаллы приклеивали к держателям с помощью серебросодержащего токопроводящего эпоксидного клея (EPO-TEK H27D), а сверху прикрепляли специальные металлические шляпки ("top posts"). После высыхания клея приготовленные образцы помещали в ампулы, сушили 1 ч в динамическом вакууме при $T = 150^{\circ}\text{C}$ и запаивали. Вскрытие ампул проводили непосредственно перед измерением. Таким образом, время контакта образцов с воздухом сокращали до минимума, свежий скол получали непосредственно перед экспериментом ударом по металлической шляпке. Измерения были проведены на станции UE-112 синхротронного центра BESSY II (1^3 ARPES). Эксперимент проводился в высоком вакууме 10^{-11} мбар. Используемая энергия фотонов находилась в диапазоне 15-50 эВ, разрешение по энергии составляло 3-6 мэВ.

Изучение $I(V)$ - и dI/dV -характеристик, полученных на наноступеньках на поверхности криогенных сколов образцов при $T = 4.2$ К, проводилось следующими методами:

1. Андреевская спектроскопия контактов типа сверхпроводник–металл–сверхпроводник (S-n-S), основанная на эффекте многократных андреевских отражений [349];
2. Метод внутренней андреевской спектроскопии на столочных контактах типа S-n-S-n-...-S, реализующихся на ступеньках и террасах криогенных сколов слоистых образцов и представляющих собой несколько последовательно соединенных SnS-контактов (эффект внутренних многократных андреевских отражений [350]).

В контактах на микротрещине ("break-junctions") туннельный режим реализуется при механическом соприкосновении двух сверхпроводящих криогенных сколов [351]. Для их создания образец монтируется на специально подготовленную подложку таким образом, чтобы ось c была перпендикулярна плоскости подложки, и закрепляется In-Ga припоем. Была использована стандартная четырёхконтактная схема – два токовых и два потенциальных контакта. Подложка предварительно прикрепляется к П-образной пружине-столику из бериллиевой бронзы толщиной 0.2 мм. Микротрещина в кристаллах была создана при гелиевой температуре с помощью микрометрического винта, который, надавливая на П-образный пружинящий столик, изгибает подложку с образцом, что приводит к образованию микроразлома в образце. Для регистрации спектров динамической проводимости (dI/dV -характеристик) применялся стандартный модуляционный метод, основанный на стабилизации амплитуды модулирующего напряжения на потенциальных контактах образца путём подбора амплитуды тока модуляции.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Получение и характеристика NaFeAs

Согласно литературным данным, для получения образцов допированных AFe_2As_2 ($AE = Ba, Sr, Ca$) и $LiFeAs$ наиболее часто используются методы роста из расплава Sn [217, 289] или же из расплава собственных компонентов (“self-flux”) [292, 293]. В качестве флюсов применяются $FeAs$, AAs ($A = K, Na, Ba$ и др.), что исключает возможное изменение катионного состава за счет включения компонентов флюса. В случае $NaFeAs$, в отличие от других железопниктидов, флюс олова неприменим, т.к. в системе $Na-Sn-As$ существуют стабильные тройные соединения³. На рис. 38, С показаны мелкие кристаллиты гексагональной формы, полученные при попытке вырастить $NaFeAs$ из флюса Sn. Микрокристаллы по данным РСМА содержат Na, Sn и As в соотношении 1:1:1 и не содержат Fe . Поэтому для выращивания кристаллов ферроарсенида натрия $NaFeAs$ мы использовали флюс $FeAs$ и/или $NaAs$.

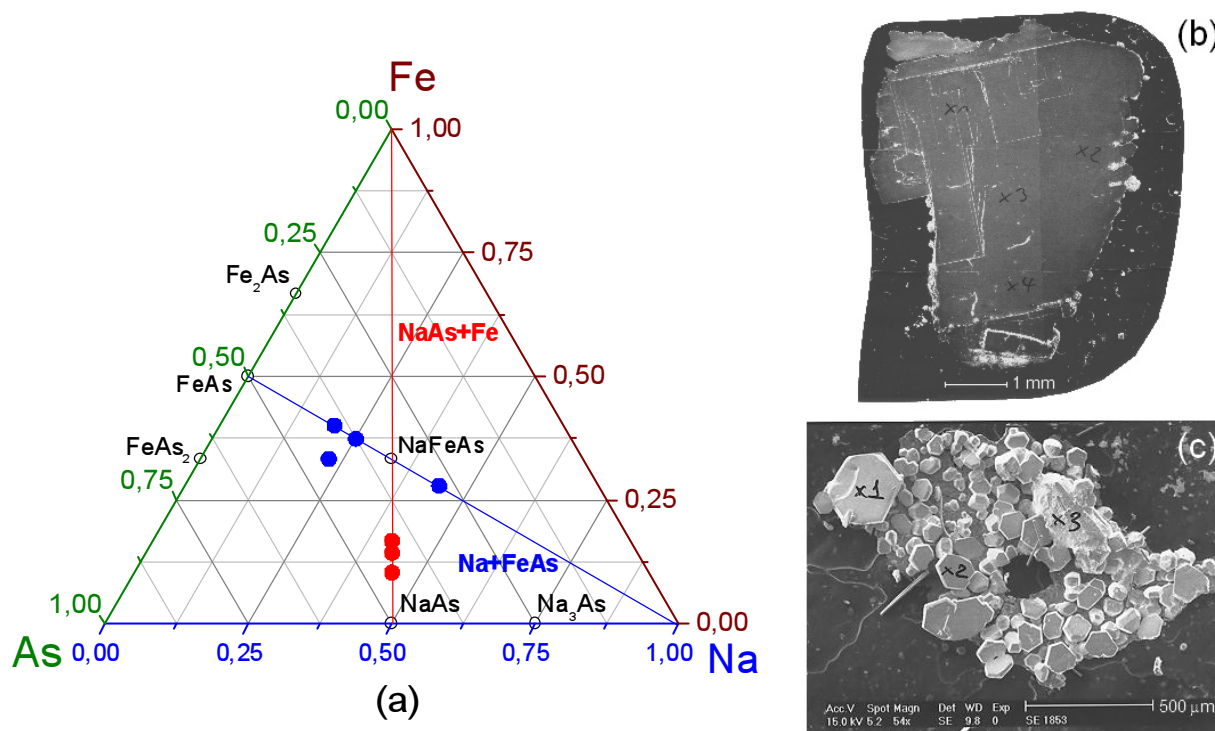


Рис. 38. А – Треугольник составов для тройной системы $Na-Fe-As$ с указанием некоторых бинарных соединений и стартовых составов. Синяя линия: исх. вещества $Na+FeAs$ в мол. соотношениях от 1.6:2 до 1:5. Красная линия: исх. вещества $NaAs + Fe$ в мол. соотношениях от 2.5:1 до 5:1. В – монокристалл $NaFeAs$, выращенный методом self-flux из $NaAs$ и Fe в соотношении 2.5:1. С – попытка вырастить $NaFeAs$ из флюса Sn. Микрокристаллы по данным РСМА содержат Na, Sn и As в соотношении 1:1:1 и не содержат Fe

³ Известны фазы $NaSn_2As_2$ (гр. гр. $R-3m$) [352], Na_2SnAs_2 (гр. гр. $I4_1/acd$) [353], $Na_{10}As_2(SnAs_2)_2$ (гр. гр. $P2_1/n$) и Na_5SnAs_3 (гр. гр. $P2_1/c$) [354].

На рис. 38, А представлен треугольник составов с указанием двойных фаз и стартовых составов. При использовании в качестве исходных веществ Na и FeAs в мольных соотношениях 1.6:2, 1:4, 1:5, что соответствует 44, 25 и 20 ат. % Na соответственно, были получены кристаллы с размерами порядка $1 \times 1 \times 0.2 \text{ мм}^3$. По результатам магнитных измерений эти кристаллы иногда содержат небольшое количество магнитной примеси α -Fe, которая может образовываться при восстановлении FeAs парами Na. Чтобы избежать такой побочной реакции, в качестве исходных веществ можно использовать смеси NaAs и Fe. Компоненты флюса смешивались в мольных соотношениях 2.3:1, 3:1, 5:1, что соответствует 41.7, 42.8 и 45 ат.% Na. Размер кристаллов, полученных из флюса NaAs, достигал $10 \times 10 \times 0.2 \text{ мм}^3$. К такому же результату приводит использование в качестве исходных компонентов смеси NaAs и FeAs в мольных соотношениях 2.3:1. Полученные таким образом кристаллы не содержат примесей и немагнитны, что подтверждают РФА и SQUID измерения. В ряде случаев флюс получали в ходе реакции, исходя из исходной смеси Na, Fe и As в соотношении 2.3:1:2.3. Температурный профиль подбирали так, чтобы участок подъема температуры от комнатной до максимальной содержал 2 плато при 300°C и 600°C , повторяя температурный профиль получения NaAs. Однако в последующих опытах было выявлено, что линейный нагрев с небольшой постоянной скоростью лучше поддерживает активность флюса. Необходимо отметить, что в любом случае температура расплава определялась $T_{\text{пл}} \text{ FeAs}$ (1030°C , максимальная $T_{\text{пл}}$ для арсенидов Fe), а скорость охлаждения ($3 - 3.5^\circ\text{C/ч}$) выбиралась таким образом, чтобы поддерживать относительно небольшое переохлаждение, способствующее разрастанию уже имеющихся кристаллов, а не образованию новых зародышей.

Полученные из флюса NaAs кристаллы представляли собой серебристые пластинки с размерами до $10 \times 10 \times 0.05 \text{ мм}^3$ и благодаря слоистой морфологии легко расщеплялись вдоль плоскости *ab*. Пластинчатый вид кристаллов (на рис. 38, В показан кристалл NaFeAs, выращенный методом self-flux из NaAs и Fe в соотношении 2.5:1) соответствует их слоистой структуре (ось *c* направлена перпендикулярно плоскости пластин). Полученные монокристаллы были охарактеризованы методами РСМА и рентгеновской дифракции. Спектральными методами анализа было показано, что содержание натрия в монокристаллах примерно на 10% ниже стехиометрического. Поскольку нестехиометрия по Na могла бы обуславливать ряд особенностей физических свойств NaFeAs (для сравнения, в случае изоструктурного LiFeAs было теоретически показано, что изменение заселенности позиций Li напрямую влияет на DOS вблизи уровня Ферми [62]), было проведено уточнение заселенности позиций Na методом Ритвельда по порошковым данным. Для уточнения использовали модель NaFeAs, предложенную в статье [139]. Съемку про-

водили в геометрии Дебая–Шеррера на $\text{MoK}_{\alpha 1}$ излучении. Профиль фона был описан полиномом Лежандра с $n = 12$, а форма пиков – функцией псевдо-Войта с преобладающим лоренцовским вкладом. Для описания текстурирования в образце применялась одноосная модель Марча-Долласа с осью текстурирования $[001]$. Поглощение в порошке учитывалось в приближении цилиндрического образца с $\mu_r = 4$. Пиков, относящихся к примесным фазам или продуктам разложения, на дифрактограмме образца NaFeAs найдено не было. Уточнение по Ритвельду привело к следующим результатам: пр. гр. $P4/nmm$, параметры элементарной ячейки $a = 3.9549(3) \text{ \AA}$, $c = 7.052(1) \text{ \AA}$ с факторами недоуверности $R_{\text{B(obs)}} = 3.43\%$, $wR_{\text{B(obs)}} = 4.31\%$, $\text{GOF} = 1.06$. Уточнение заселенности позиций показывает, что образец имеет общую формулу $\text{Na}_{0.94(5)}\text{FeAs}_{1.01(1)}$ и близок к стехиометрическому составу. Уточнение заселенности позиций железа приводит к значениям S.O.F. немного выше 1, что не имеет физического смысла. Таким образом, наблюдаемая РСМА нестехиометрия по натрию может быть связана с систематической ошибкой анализа спектра вторичного излучения натрия, или же, по данным [254], признаком наличия в структуре основной фазы NaFeAs микроблоков фазы срастания с номинальным составом, близким к NaFe_2As_2 , с малыми областями когерентного рассеяния. Данные спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, полученные нами для образцов NaFeAs , позволяют оценить состав кристаллов как $\text{Na}_{0.97(1)}\text{Fe}_{0.95(2)}\text{As}$, что согласуется с данными уточнения по Ритвельду и означает, что доля микроблоков NaFe_2As_2 в образце, не пребывавшем в контакте с атмосферой, очень мала.

Для сравнения структурных данных, полученных с растертого монокристалла и с порошка, приведем сведения по уточнению методом Ритвельда поликристаллического образца NaFeAs , полученного при твердофазном синтезе из FeAs и Na с 7.5% избытком последнего. Съемку проводили в геометрии Брегга-Брентано на $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучении. Образец практически однофазен, однако при значениях 2θ , равных 43° и 48° на рентгенограмме находятся 2 примесных пика, которые не могут быть однозначно идентифицированы. По результатам рентгенофазового анализа они могут относиться к FeAs , $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, или же к Ta-содержащим фазам, которые являются продуктами взаимодействия реакционной смеси со стенками реактора. Также полученный образец NaFeAs имеет дополнительный размытый рефлекс при $2\theta = 14.5^\circ$, который может относиться к метастабильной фазе NaFe_2As_2 с пр.гр. $I4/mmm$ и параметром c элементарной ячейки $\sim 12.5 \text{ \AA}$, полученным для нее в работах [254, 256, 257]. Других рефлексов, которые можно однозначно отнести к данной фазе, на рентгенограмме не видно, возможно, из-за высокого фона, обусловленного флуоресценцией атомов Fe на Cu излучении. Поскольку все найденные пики примесей не перекрываются с пиками основной фазы, в уточнение они включены не были. Отметим,

что даже если NaFeAs разлагается во время съемки, то систематическое уменьшение интенсивности на дальних углах нивелируется коррекцией "шероховатости поверхности" (вариант учета эффектов поглощения в порошке в геометрии Брегга-Брентано). Результаты уточнения по Ритвельду основной фазы: пр. гр. $P4/nmm$, параметры элементарной ячейки $a = 3.9531(2) \text{ \AA}$, $c = 7.0499(6) \text{ \AA}$ с R-факторами $R_{B(\text{obs})} = 4.61\%$, $wR_{B(\text{obs})} = 4.77\%$, $GOF = 1.21$. Показано, что занятость позиций всех элементов примерно равна 1, а формула после независимого уточнения заселенностей имеет вид $\text{Na}_{1.03(2)}\text{Fe}_{1.03(2)}\text{As}_{1.00(1)}$. Таким образом, в образцах NaFeAs возможна нестехиометрия по натрию, обусловленная формированием включений нестехиометрической фазы $\text{Na}_{1-x}\text{FeAs}$ ($x \rightarrow 0.5$) в матрицу NaFeAs даже при незначительном контакте образца с атмосферой, и, возможно, также при перетирании.

Измерения магнитной восприимчивости и транспортных свойств монокристалла NaFeAs выявили существование 3 фазовых переходов: структурного при 52 К ($P4/nmm \rightarrow Cnma$ [139]), магнитного при 41 К и перехода в сверхпроводящее состояние при 10 К, см. рис. 39.

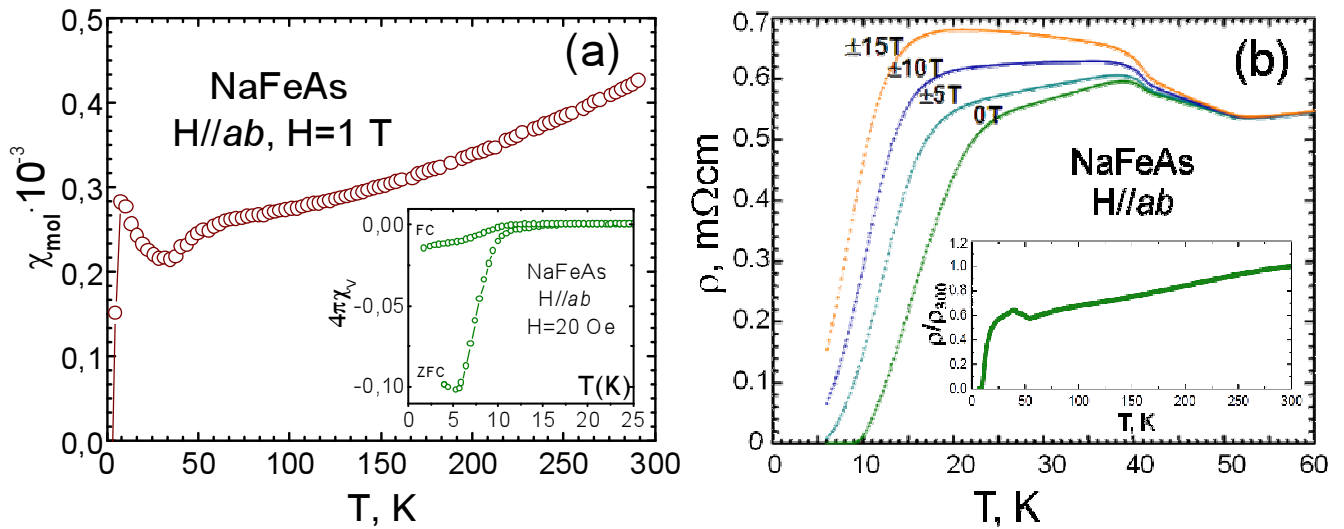


Рис. 39. А – зависимость магнитной восприимчивости NaFeAs от температуры в поле $H = 1 \text{ T}$, $H//ab$. На вставке – переход в СП состояние при 10 К в поле 20 Э, $H//ab$. В – полевая зависимость структурного, магнитного и СП переходов по данным измерения сопротивления. На вставке нормированная зависимость электросопротивления от температуры в нормальном состоянии. 3 особенности на кривой соответствуют температурам фазовых переходов

Для получения дополнительной информации о природе структурных и магнитных фазовых переходов были проведены измерения теплоемкости на монокристаллах NaFeAs. На рис. 40 приведены температурные зависимости теплоемкости, измеренные в нулевом поле $H = 0 \text{ T}$, и в магнитном поле $H = 9 \text{ T}$, приложенном параллельно оси c , в диапазоне температур 5–60 К. Две особенности при 51.7 К и 41.6 К соответствуют структурному пе-

реходу и переходу в магнитоупорядоченное состояние соответственно. Найденные температуры фазовых переходов находятся в хорошем согласии со значениями, найденными нами из измерений намагниченности и электротранспорта, и сопоставимы с литературными данными [74, 355, 356]. Отметим, что обе аномалии небольшие и сравнительно широкие, что может указывать на второй порядок переходов. Другая интерпретация довольно большой ширины переходов может заключаться в том, что химическая неоднородность по содержанию натрия в образце приводит к локальным неоднородностям в концентрации носителей заряда. Данные в нулевом поле и в магнитном поле $H = 9$ Т практически совпадают. Аналогичное поведение наблюдается, например, в EuFe_2As_2 , где резкий скачок теплоемкости при 185 К не подавляется даже в поле $H = 14$ Т [121]. Отметим, что при низких температурах, соответствующих температуре ожидаемого перехода в сверхпроводящее состояние, на кривой $C_p/T(T)$ не наблюдается никаких особенностей, что объясняется малой объемной долей сверхпроводящей фракции в образце ($\sim 10\%$ согласно данным магнитной восприимчивости).

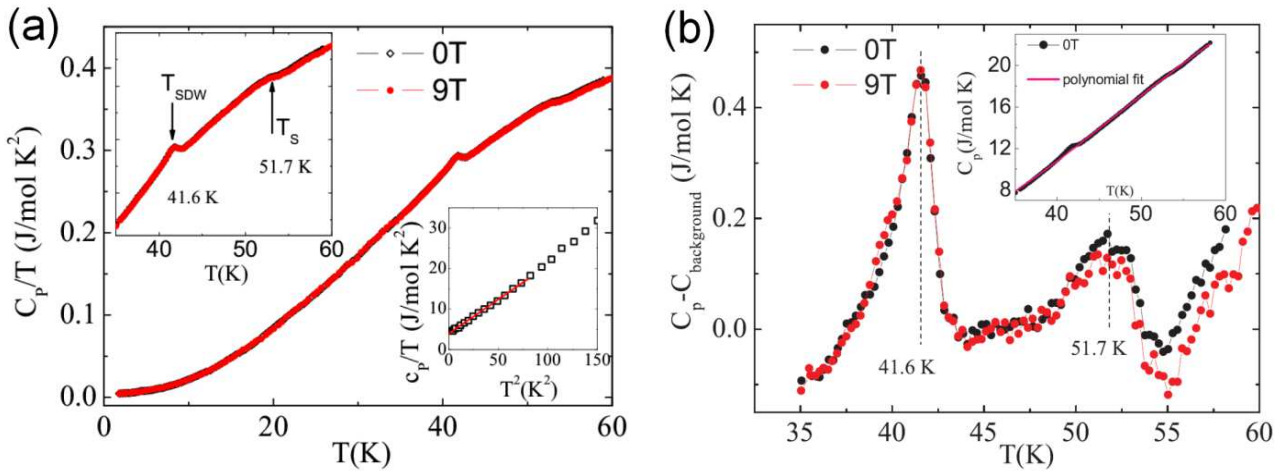


Рис. 40. А – зависимость удельной теплоемкости от температуры, построенная в виде C_p/T vs. T в нулевом поле и в поле $H = 9$ Т, приложенном параллельно оси c . На верхней вставке выделен диапазон температур вблизи T_S и T_N . На нижней вставке приведена температурная зависимость удельной теплоемкости при 5–15 К, построенная в виде C_p/T vs. T^2 . В – зависимость удельной теплоемкости от температуры после вычитания нормальной составляющей $C_n = C_{el} + C_{ph} = \gamma_n T + \beta T^3 + \eta T^5$, аппроксимированной полиномом 5 степени (красная линия на верхней вставке)

Температурная зависимость удельной теплоемкости при 5–15 К, построенная в виде C_p/T vs. T^2 , представлена на нижней вставке к рис. 40, А. При низких температурах C_p/T линейно зависит от квадрата температуры, что указывает на отсутствие вкладов Шоттки в теплоемкость. Для описания низкотемпературного поведения образца использовали линейную регрессию $C_p/T = \gamma_n + \beta T^2$, чтобы найти значения коэффициентов при электронном и решеточном вкладах в теплоемкость. Значение γ_n было получено равным

3.9 мДж/моль·К², а $\beta = 0.185$ мДж/моль·К⁴. Используя соотношение $\theta_D = (12\pi^4 R N / 5\beta)^{1/3}$, где R молярная газовая постоянная, N = 3 число атомов в формульной единице, мы получили температуру Дебая $\theta_D = 316$ К, что разумно согласуется с значением θ_D в LiFeAs ($\theta_D = 310$ К) [357].

4.2. Мессбауэровское исследование локального окружения и сверхтонких взаимодействий ядер ⁵⁷Fe в NaFeAs

Изучение локального окружения и магнитной структуры атомов Fe в точках структурного и магнитного фазовых переходов в NaFeAs было проведено методом мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровский спектр, измеренный при комнатной температуре (T = 298 К), представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов Fe(1) и Fe(2), см. рис. 41. Оба дублета отвечают катионам Fe²⁺ в искаженных тетраэдрах [FeAs₄]. Основываясь на данных фазового анализа, а также учитывая существенное различие значений парциальных вкладов в экспериментальный спектр ($I_1 \gg I_2$) дублетов Fe(1) и Fe(2), можно предположить, что первый из них относится к катионам железа в основной фазе NaFeAs, а второй – к одной из примесных фаз.

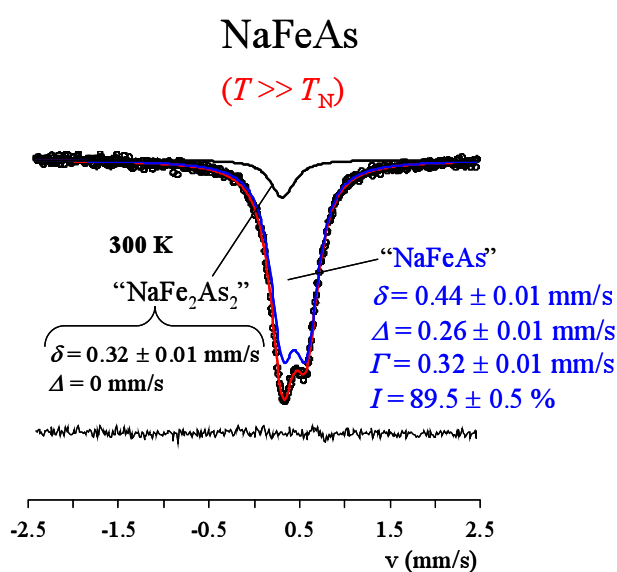


Рис. 41. Мессбауэровский спектр NaFeAs в парамагнитной области температур (T = 298 К)

Значения изомерного сдвига (δ_1) и квадрупольного расщепления (Δ_1) парциального спектра Fe(1) очень близки к соответствующим параметрам для арсенида лития LiFeAs, см. табл. 12, что позволяет отнести его к ионам железа с формальной степенью окисления “+2” в основной матрице NaFeAs. Небольшое различие в химических сдвигах $\delta_{(\text{LiFeAs})} > \delta_{(\text{NaFeAs})}$ согласуется с различием средних длин связей $\langle \text{Fe-As} \rangle_{(\text{LiFeAs})} = 2.4141(2)$ Å и $\langle \text{Fe-As} \rangle_{(\text{NaFeAs})} = 2.4366(5)$ Å в тетраэдрах [FeAs₄], что влияет на степень ковалентности связей $\text{Fe}^{(2-\Delta)^+} \leftarrow \text{As}^{(3-\Delta)^-}$, и,

следовательно, на величину δ . Следует также отметить, что, согласно структурным данным [5], тетраэдры [FeAs₄] в NaFeAs ($\alpha = 108.27(2)^\circ$ и $\beta = 110.07(1)^\circ$) менее искажены по сравнению с LiFeAs ($\alpha = 102.88(1)^\circ$ и $112.865(5)^\circ$), тем не менее, величина Δ_1 заметно превышает Δ для LiFeAs. Данный результат свидетельствует о необходимости учитывать при

интерпретации мессбауэровских спектров значения градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{57}Fe в арсенидах железа.

Таблица 12. Значения параметров сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe при $T = 298\text{ K}$

T, K	Субспектр	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	H_{Fe} , кЭ	I , %
298	Fe(1)	0.44(1)	0.26(1)	–	89(1)
	Fe(2)	0.32(1)	0.03(2)	–	11(2)
	LiFeAs [137]	0.46(1)	0.2(1)	–	–
	KFe ₂ As ₂ [229]	0.34(1)	0.03(1)	–	–
13	Fe _A (1)	0.58(1)	-0.12(3)	23.8(2)	70(1)
	Fe _B (1)	0.58(1)	-0.12(3)	3(2)	19(2)
	Fe(2)	0.45(2)	0	–	11

Значения сверхтонких параметров для второго парциального спектра Fe(2) близки к $\delta = 0.34(1)$ мм/с и $\Delta \approx 0.03(1)$ мм/с для фазы KFe₂As₂ (при $T = 298\text{ K}$). Это позволяет соотнести компоненту Fe(2) с катионами железа в образовавшейся в процессе синтеза примесной фазе NaFe₂As₂. Существенно меньшее значение δ_2 для парциального спектра Fe(2) по сравнению с δ_1 для Fe(1) качественно согласуется с увеличением формальной средней степени окисления катионов железа ($\text{Fe}^{2.5+}$) в матрице $\text{Na}_{1-x}(\text{Fe}_{1+x}^{3+}\text{Fe}_{1-x}^{2+})\text{As}_2$ по сравнению с арсенидом $\text{Na}(\text{Fe}^{2+})\text{As}$. Уменьшение числа $3d$ -электронов, оказывающих экранирующее влияние на ns -электронную плотность ($n = 1 - 4$) в области ядер ^{57}Fe , приводит к уменьшению химического сдвига δ в мессбауэровском спектре. Отметим, что на основании только лишь мессбауэровских данных нельзя сделать однозначный вывод о том, выделяется ли фаза NaFe₂As₂ в свободном состоянии, или же речь идет об образовании в структуре основной фазы NaFeAs микроблоков структуры срастания с номинальным составом, близким к NaFe₂As₂ [254]. При дальнейшем анализе спектров в магнитоупорядоченной области температур ($T < T_N$) относительный вклад ($I_2 \approx 10\%$) и квадрупольное расщепление ($\Delta_2 = 0$) парциального спектра Fe(2) принимались равными соответствующим параметрам при $T = 298\text{ K}$ с учетом температурной зависимости химического сдвига $\delta_2(T)$ в рамках дебаевского приближения. Измерения спектров в области температур, включающей точку структурного фазового перехода $P4/nmm \rightarrow Cmma$, 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 железа.

Спектры, измеренные при температурах $T < T_N$, становятся уширенными и по мере понижения температуры ($T \ll T_N$) приобретают все более асимметричный профиль, рис. 42, А. Подобные изменения могут свидетельствовать об индуцировании на ядрах ^{57}Fe

сверхтонких магнитных полей (H_{Fe}). Для всей серии спектров были восстановлены распределения $p(H_{Fe})$, для которых определены дисперсия $D_{p(H)}$ и среднее значение $\langle H_{Fe} \rangle$. Профиль функции $p(H_{Fe})$ (рис. 42, В) указывает на существование двух основных групп сверхтонких магнитных полей со средними значениями $\langle H_{Fe} \rangle_{\min} \approx 3$ кЭ и $\langle H_{Fe} \rangle_{\max} \approx 20$ кЭ ($T = 13$ К).

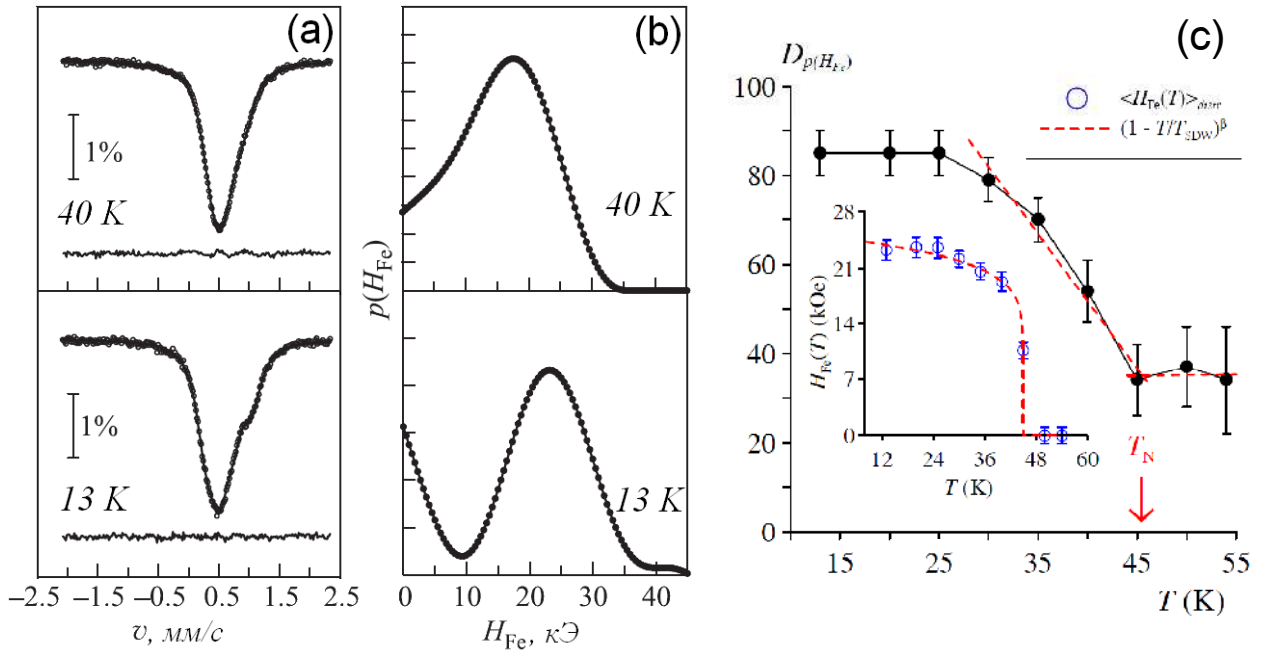


Рис. 42. А - мессбауэровский спектр NaFeAs в магнитоупорядоченной области при $T = 40$ К и 13 К. В – бимодальный профиль функции $p(H_{Fe})$. С – Температурные зависимости дисперсии $D_{p(H)}(T)$ и среднего поля $\langle H_{Fe}(T) \rangle$ (на врезке)

На основании анализа функций $p(H_{Fe})$ были построены температурные зависимости дисперсии $D_{p(H)}(T)$ и среднего поля $\langle H_{Fe}(T) \rangle$ (рис. 43). В результате экстраполяции температурных зависимостей $D_{p(H)}(T)$ и $\langle H_{Fe} \rangle(T)$ было получено значение температуры $T_0 = 46 \pm 3$ К начала появления на ядрах ^{57}Fe сверхтонких магнитных полей, которое практически полностью совпало с температурой Нееля $T_N = 45$ К, определенной из магнитных измерений [355, 358]. Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах ^{57}Fe связаны с магнитным упорядочением подрешетки железа. Экспериментальная зависимость $\langle H_{Fe}(T) \rangle$ (см. вставку на рис. 42, С) аппроксимируется степенной функцией $H_{Fe}(0)(1 - T/T_N)^\beta$ при значениях поля “насыщения” $H_{Fe}(0) = 24.8 \pm 3$ кЭ и критической экспоненты $\beta = 0.11 \pm 0.05$, величина которой соответствует двумерному характеру магнитного упорядочения в NaFeAs. Низкое значение поля $H_{Fe}(0)$, по-видимому, связано с малой величиной магнитного момента катионов Fe^{2+} , что является характерной особенностью многих сверхпроводящих пниктидов железа. Дополнительные сведения о природе магнитного фазового перехода в NaFeAs были получены из анализа температурной зависимости сверхтонкого магнитного поля H_{Fe} в рамках модели Бина–Родбелла

[359]. Полученное в результате аппроксимации зависимости H_{Fe} от T значение подгоночного параметра $\zeta = 1.16 \pm 0.05$ позволяет отнести магнитный фазовый переход в NaFeAs к переходам первого рода. Отметим, что в случае соединения SrFeAsF семейства 1111, для которого, так же как и для NaFeAs, $T_N < T_S$, переход в магнитное состояние характеризуется $\zeta \ll 1$, что позволяет отнести его к переходам второго рода [360]. Напротив, для CaFe₂As₂, относящегося к семейству 122 с совпадающими значениями температур $T_N = T_S$, значение параметра $\zeta = 1.36 \pm 0.05$ [361] однозначно свидетельствует о протекании фазового перехода первого рода.

Наиболее важным результатом восстановления функций $\rho(H_{Fe})$ является их бимодальный профиль, свидетельствующий о неоднородном магнитном состоянии катионов железа в структуре NaFeAs. Ранее схожий характер магнитной сверхтонкой структуры наблюдали для мессбауэровских спектров замещенных арсенидов $AFe_{2-x}M_xAs_2$ ($AE = Ca, Sr, Ba; M = Co, Ni$) [118, 229] семейства 122. Как полагают авторы [118], причина магнитной неоднородности этих соединений может быть вызвана неупорядоченным распределением в них легирующих катионов переходных металлов M^{m+} . В случае же арсенида NaFeAs, магнитная подрешетка которого содержит только катионы Fe^{2+} , наблюдаемая сложная магнитная структура спектров ^{57}Fe может быть связана лишь со спецификой электронного состояния самих катионов железа. В литературе обсуждается несколько причин подобной магнитной неоднородности, в частности, она может быть связана с фазовым расслоением на магнитную и парамагнитную (сверхпроводящую) фазы в NaFeAs. Проведенная нами модельная расшифровка представляет собой суперпозицию двух зеемановских секстетов $Fe_A(1)$ и $Fe_B(1)$ ($H_{FeA} \gg H_{FeB} \approx 0$), второй из которых может быть отнесен к парамагнитным атомам железа, см. рис. 43. Отметим, что относительный вклад ($I \approx 10\%$) парамагнитной компоненты $Fe_B(1)$ остается практически неизменным во всей области температур $T < T_{SDW}$. Подобное поведение позволяет исключить суперпарамагнитную релаксацию как возможную причину наблюдаемого парамагнитного поведения части катионов железа в исследуемом образце. Расшифровка зеемановской структуры секстета $Fe_A(1)$ проводилась путем диагонализации гамильтониана комбинированных магнитных и электрических сверхтонких взаимодействий. Для уменьшения числа независимо варьируемых параметров в гамильтониане использовали данные работ [138, 139], где было показано, что магнитные моменты Fe^{2+} лежат в плоскости ab орторомбической ячейки (пр. гр. *Cmma*) и направлены вдоль оси a , т.е. $H_{Fe} // a$. Расчеты в рамках ионной модели показывают, что решеточный вклад в градиент электрического поля на ядрах ^{57}Fe $V_{zz} // c$. Таким образом, полярный и азимутальный углы составляют соответственно $\theta = 90^\circ$ и $\phi = 0^\circ$. Эти значения были зафиксированы при описании спектров в области $T \leq T_N$.

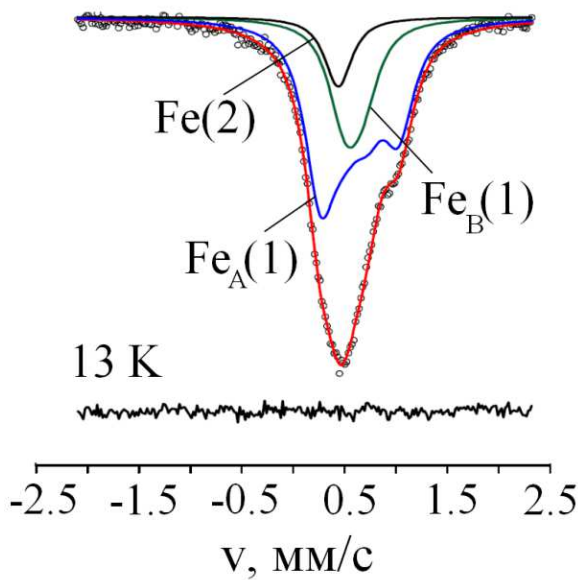


Рис. 43. Модельное разложение спектра NaFeAs, измеренного при 13 K

Мессбауэровская спектроскопия выявила существенные различия в экспериментально наблюдаемых величинах квадрупольного расщепления и параметра асимметрии для подспектра $Fe_A(1)$ вблизи температуры Нееля (рис. 44, А). Принимая во внимание тот факт, что расчеты с использованием «ионной модели» не указывают на какие бы то ни было значительные изменения локальной симметрии ионов железа в NaFeAs при $T \approx (T_N, T_S)$, наблюдаемые зависимости $eV_{ZZ}Q(T)$ и $\eta(T)$ связаны с вкладом V_{ZZ}^{el} и η^{el} , вызванными анизотропным электронным распределением на 3d- и 3p-орбиталях катионов Fe^{2+} [362]. Это заключение согласуется с расчетами из первых принципов для фазы SrFeAsF [360], показывающей наибольший температурный интервал (~ 50 K) между структурным и магнитным фазовыми переходами. Было показано, что структурный переход ($T_S = 150$ K) слабо влияет на электронную структуру, в то время как магнитное упорядочение вызывает анизотропное перераспределение заряда вблизи уровня Ферми. Расчеты [360] показывают более анизотропное пространственное распределение 3d-электронов железа по сравнению с 3p-электронами. Упрощенная схема распределения электронов (рис. 44, В), показывающая среднеспиновое ($S_{Fe} = 1$) состояние катионов Fe^{2+} в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии, свидетельствует о преобладающем эффекте заселенностей d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей на величины V_{ZZ}^d и η^d . Значение V_{ZZ}^d зависит от разности заселенностей d_{xy} -орбиталей (n_{xy}) и двух вырожденных $d_{xz,yz}$ -орбиталей ($n_{xz,yz}$), тогда как параметр асимметрии η^d , показывающий отклонение V_{ZZ}^d от осевой симметрии, зависит только от разности ($n_{xz}-n_{yz}$). Оба параметра $eV_{ZZ}Q$ и η претерпевают значительные изменения при $T \approx (T_N, T_S)$ (рис. 44, А), что свидетельствует не только о выравнивании заселенностей d_{xy} - и $d_{xz,yz}$ -орбиталей, но и об анизотропном электронном перераспределении между экваториальными d_{xz} - и d_{yz} -орбиталями вблизи магнитного и структурного переходов. Электронное перераспределение может возникать в результате ромбического искажения структуры NaFeAs, которое ведет, в свою очередь, к кооперативному орбитальному упорядочению в подрешетке железа. Орбитальное упорядочение вызвано некой структурной неустойчивостью при $T \approx T_S$, снимающей вырождение 3d-орбиталей для минимизации кулоновского отталкивания. Можно предположить, что наблюдаемое анизотропное электронное перераспределение вызвано в основном

структурной неустойчивостью. Выравнивание заселенностей n_{xy} и $n_{xz,yz}$ согласуется с недавними исследованиями NaFeAs методом поляризационной фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением [363], которые показали сильную гибридизацию между d_{xy} - и d_{yz} -зонами, вызывающую зонное расщепление при $T < T_S$.

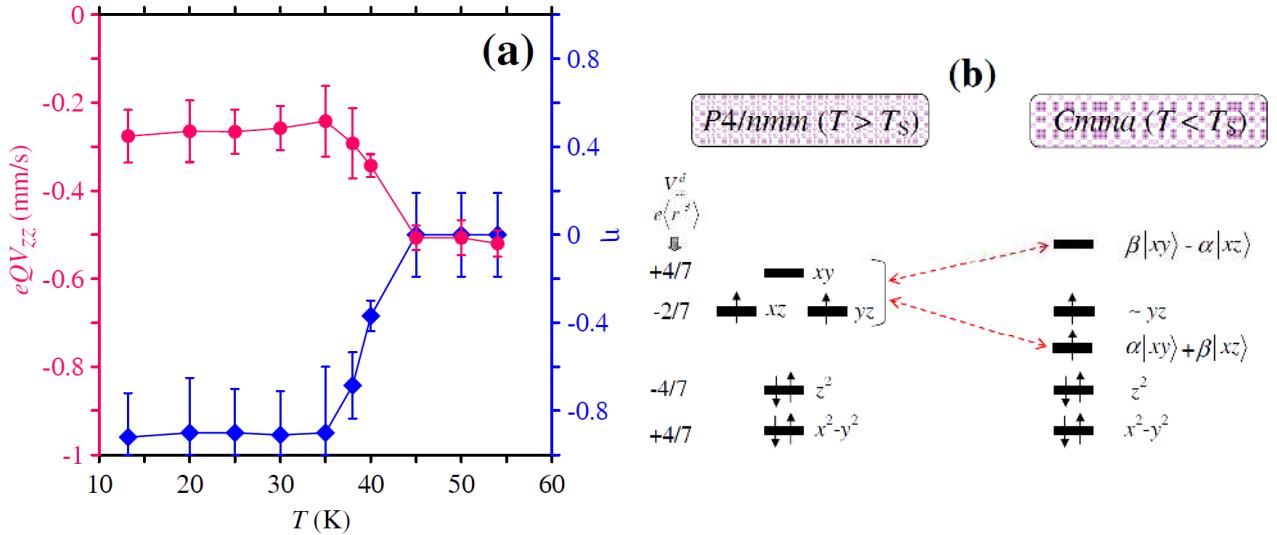


Рис. 44. А - температурные зависимости величин квадрупольного расщепления (левая шкала) и параметра асимметрии (правая шкала) для подспектра $Fe_A(1)$ вблизи температуры Нееля, В - Упрощенная схема распределения электронов, показывающая среднеспиновое состояние катионов Fe^{2+} в тетраэдрическом кристаллическом поле

В то же время анизотропное d_{xy}/d_{xz} -перераспределение, объясняющее сильную температурную зависимость $\eta(T)$ вблизи $T \approx (T_N, T_S)$, означает, что ферроорбитальное упорядочение также может быть движущей силой структурного перехода и вызывать магнитное упорядочение. Гладкое изменение $eV_{ZZ}Q(T)$ и $\eta(T)$ ниже T_N может указывать на то, что магнитный и структурный переходы вызваны одинаковыми факторами. Наконец, нужно отметить, что согласно [363] орбитальное перераспределение сохраняется до $T_S^* \approx 75$ K, поэтому имеет смысл провести дальнейшее мессбауэровское исследование в интервале $T_S \leq T \leq T_S^*$ для установления природы орбитальных флуктуаций при $T > T_S$.

Таким образом, изменения электронного состояния и симметрии локального анионного окружения катионов железа при структурном и магнитном переходах в NaFeAs исследованы методом мессбауэровской спектроскопии. Показано, что структурный переход не сказывается на сверхтонких параметрах атомов железа, тогда как в магнитоупорядоченной области при $T < T_N$ наблюдается непрерывное бимодальное распределение сверхтонких магнитных полей. Это свидетельствует о неоднородном магнитном состоянии катионов железа в структуре NaFeAs, которое может быть связано, например, с образованием микродоменной структуры или фазовым разделением.

4.3. Исследование замещения железа в слое проводимости на 3d и 4d-элементы в порошках $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$

Систематическое изучение возможности катионного замещения в подрешетке железа ферроарсенида натрия на d-элементы и исследование влияния такого замещения на низкотемпературное поведение и структурные особенности полученных фаз были проведены на поликристаллических образцах. Были получены соединения $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с $\text{TM} = \text{Co}$ ($0.015 \leq x \leq 0.3$); $\text{TM} = \text{Ni}$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$); $\text{TM} = \text{Rh}$ ($0.025 \leq x \leq 0.1$); $\text{TM} = \text{Pd}$ ($0.01 \leq x \leq 0.07$); $\text{TM} = \text{Cr}$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$); $\text{TM} = \text{Mn}$ ($0.025 \leq x \leq 0.07$). По данным РФА практически все образцы являются однофазными, однако после повторного отжига в образцах $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ было обнаружено ~3–5% примеси FeAs. По результатам индиферирования порошковых дифрактограмм можно сказать, что в системах $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ существует достаточно широкая область твердых растворов. Показана возможность замещения до 10 ат. % железа на родий, до 20 ат. % железа на кобальт, и до 30 ат. % железа на хром. Аналогично Ba122 фазам сверхпроводимость в Na111 индуцируется при замещении Fe на $\text{TM} = \text{Co}$, Ni, Rh, Pd, приводящем к электронному допированию слоев [FeAs], и подавляется при замещении Fe на $\text{TM} = \text{Cr}$, Mn, приводящем к формально дырочному допированию проводящего слоя. Рассмотрим сначала первую группу допантов $\text{TM} = \text{Co}$, Ni, Rh, Pd. При замещении железа на 3d элементы (Co, Ni) наблюдается тенденция к незначительному уменьшению параметра a и достаточно сильному сжатию вдоль оси c , рис. 45.

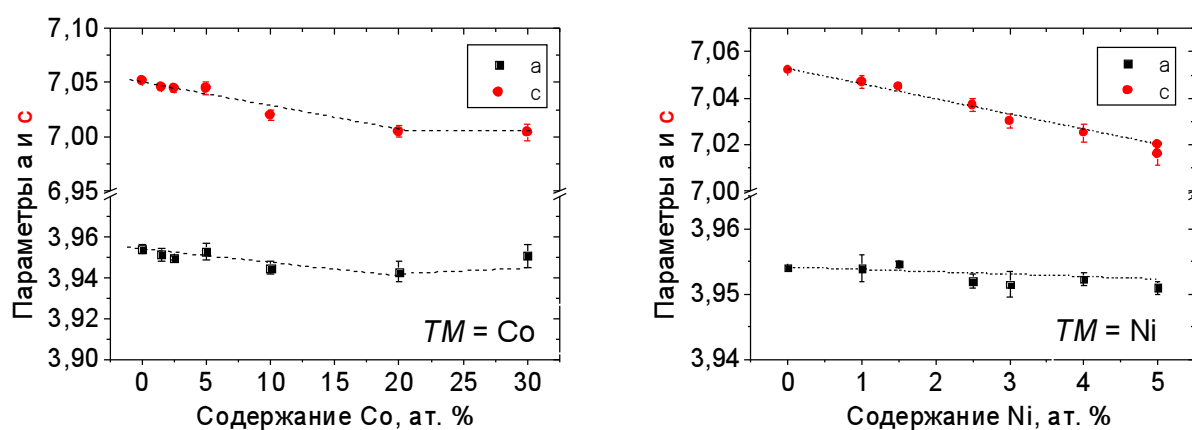


Рис. 45. Изменение параметров элементарной ячейки в твердых растворах $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ и $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}$

Исходя из предположения модели “жесткой зоны” о том, что 1 атом Ni позволяет внедрить в проводящий слой вдвое больше электронов, чем 1 атом Co, можно оценить изменение параметров элементарной ячейки при одинаковом количестве “дополнительных” электронов в слое [FeAs]. Так, при степени допирования 5 ат. % Ni или 10 ат. % Co, т.е.

внедрении 10% “дополнительных” электронов, параметр c уменьшается на 0.51% в случае Ni и на 0.46% в случае Co. Объем элементарной ячейки V уменьшается на 0.61% в случае Ni и на 0.83% в случае Co.

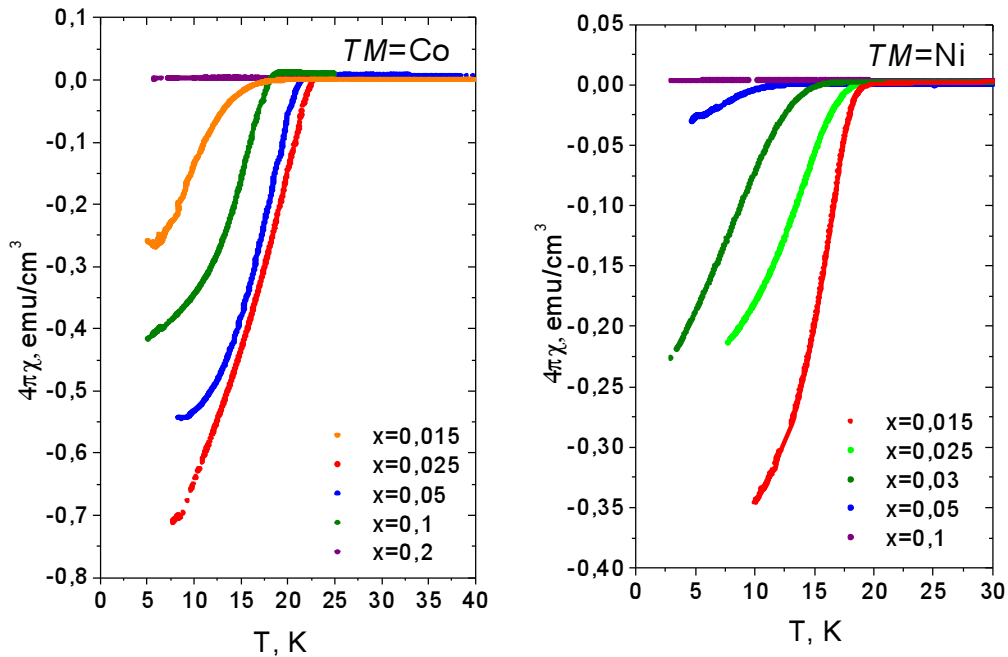


Рис. 46. Кривые магнитной восприимчивости образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}$

Измерения магнитной восприимчивости образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}$ показали, что при комнатной температуре эти твердые растворы не являются парамагнетиками Паули, а демонстрируют магнитное поведение схожее с наблюдаемым в металлическом Si. При низких температурах в них наблюдается переход в СП состояние. СП в образцах была обнаружена в диапазоне концентраций допанта $0.015 \leq x \leq 0.1$ для $\text{TM} = \text{Co}$ и $0.015 \leq x \leq 0.05$ для $\text{TM} = \text{Ni}$, рис. 46. Т-х фазовая диаграмма соединений $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ имеет характерный для пниктидов куполообразный вид. Отметим, что максимум T_c достигается при очень низких концентрациях допанта $x = 0.025$ для $\text{TM} = \text{Co}$ ($T_c = 22 \text{ K}$) и $x = 0.015$ для $\text{TM} = \text{Ni}$ ($T_c = 20.1 \text{ K}$). Таким образом, положение оптимума допирования для $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}$ на Т-х фазовой диаграмме соответствует внедрению $\sim 3\%$ “дополнительных” 3d электронов допанта.

При замещении железа на 4d элементы (Rh, Pd) наблюдается тенденция к сжатию элементарной ячейки вдоль оси c , сопровождаемому увеличением расстояния Fe–Fe и соответственно, параметра a . При степени допирования 5 ат. % Pd или 10 ат. % Rh параметр c уменьшается на 0.37% в случае Pd и на 0.4% в случае Rh. Однако за счет разного темпа увеличения параметра a объем элементарной ячейки в случае Pd увеличивается на 0.42%, а в случае Rh уменьшается на 0.6%, рис. 47. Таким образом, по влиянию допанта на пара-

метры элементарной ячейки Rh является аналогом Co, а Ni является аналогом Pd, если учесть разницу в ионных радиусах 3d и 4d элементов.

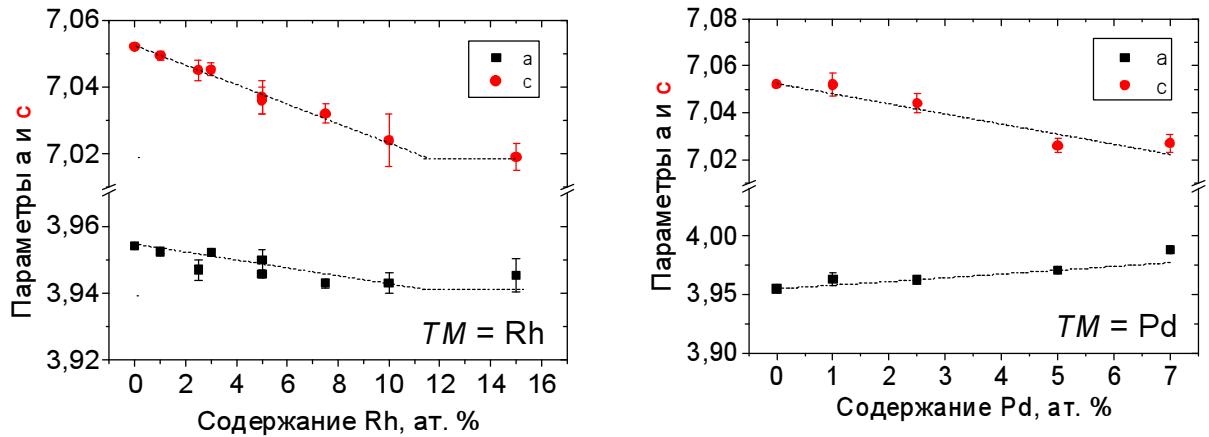


Рис. 47. Изменение параметров элементарной ячейки в твердых растворах $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ и $\text{NaFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{As}$

Измерения магнитной восприимчивости выявили слабое увеличение сигнала в области низких температур для образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$, что может быть связано с наличием в них магнитоупорядоченной примеси, возможно, в виде отдельных кластеров. Из данных РФА невозможно определить наличие этой примеси вследствие высокого фонового сигнала, обусловленного флуоресценцией атомов Fe при съемке на $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. СП переход был обнаружен в диапазоне концентраций допанта $0.015 \leq x \leq 0.15$ для $TM = \text{Rh}$ и $0.005 \leq x \leq 0.045$ для $TM = \text{Pd}$, рис. 48.

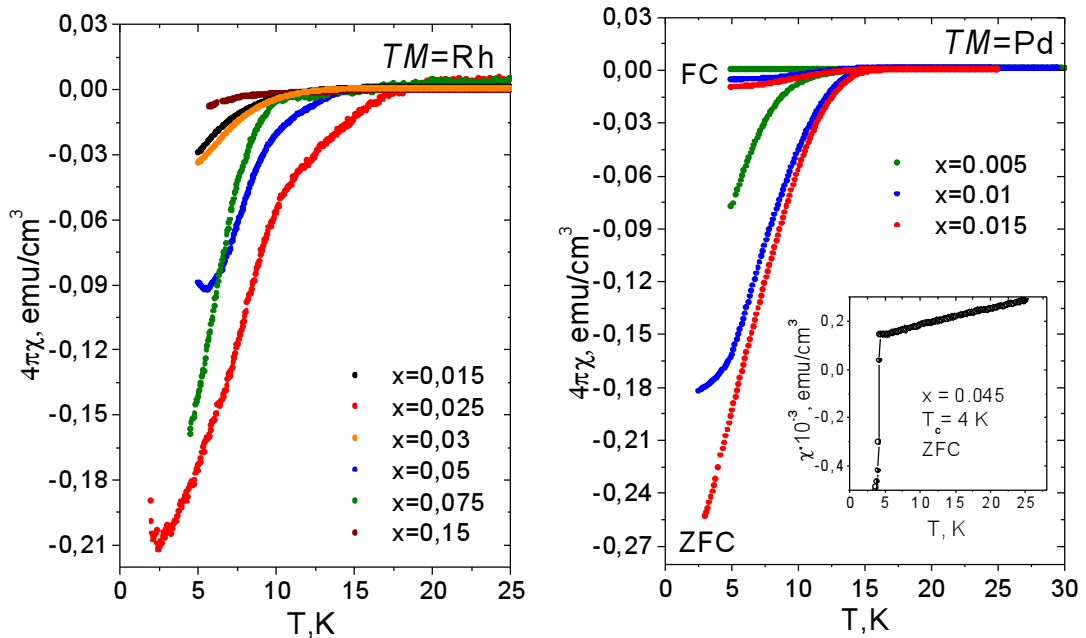


Рис. 48. Кривые магнитной восприимчивости образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $TM = \text{Rh}, \text{Pd}$

Максимум T_c достигается при концентрациях допанта $x = 0.025$ для $TM = \text{Rh}$ ($T_c = 17.5 \text{ K}$), и $x = 0.015$ для $TM = \text{Pd}$ ($T_c = 15 \text{ K}$). Как можно видеть, положение оптимума

допирования на T-x фазовой диаграмме совпадает для $TM = Rh$ и Co и $TM = Ni$ и Pd . Однако абсолютное значение T_c при допировании 3d элементами примерно на 5 К выше, чем при допировании 4d элементами, см. рис. 49. Для объяснения этого эффекта, например, для пары Co/Rh можно предположить, что, поскольку энергия 3d-орбиталей атома Co близка к энергии 3d-орбиталей атома Fe (вносящим основной вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми), d-электроны Co легче переносятся в зону проводимости. В то же время, 4d-орбитали атома Rh лежат значительно выше по энергии по сравнению с 3d-орбиталями атома Fe и потому менее эффективно воздействуют на зонную структуру вблизи уровня Ферми, что в конечном счете приводит к меньшим значениям T_c для 4d производных $NaFeAs$.

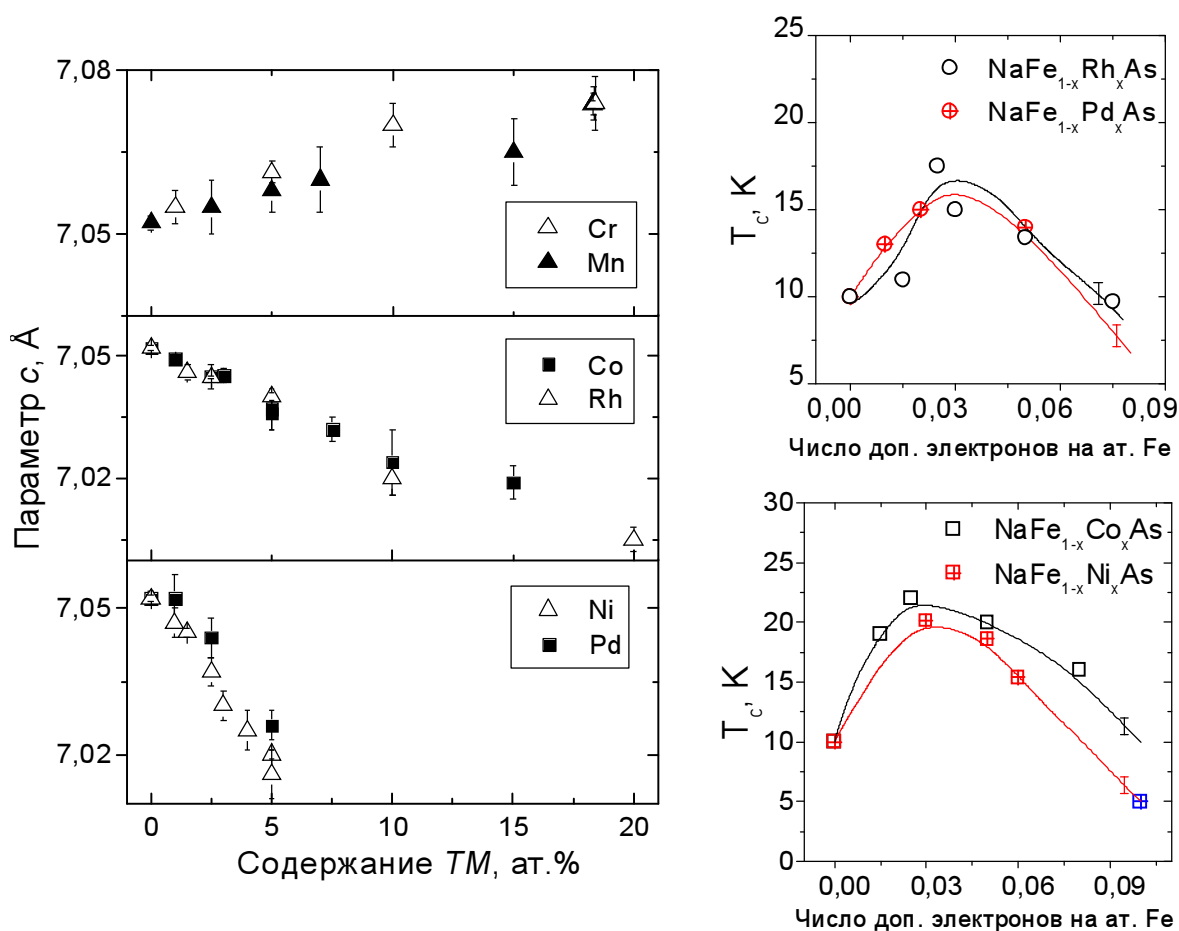


Рис. 49. Зависимость параметра c элементарной ячейки от типа допанта (слева) и T-x фазовые диаграммы $NaFe_{1-x}TM_xAs$ с $TM = Co, Ni, Rh, Pd$ (справа). Значение T_c определялось из данных магнитных измерений как максимальная T, при которой регистрировался диамагнитный сигнал

Однако наши наблюдения на монокристаллах, приведенные ниже, опровергают эти рассуждения, т.к. T_c для оптимально допированных кристаллов $NaFe_{1-x}TM_xAs$ с $TM = Co, Rh$ очень близки. Поскольку катионное замещение в подрешетке железа является инструментом, позволяющим напрямую влиять на зонную структуру вблизи уровня Ферми, можно предположить, что эффекты беспорядка в распределении допанта могут приводить

к широкому разбросу значений T_c . Такая ситуация реализуется в купратах, где аномальное куперовское спаривание d-типа сильно подавляется беспорядком. Сценарии анизотропного s или d спаривания обсуждаются сейчас и для железопниктидов [364-366 и др.]. Другим возможным вариантом объяснения наблюдаемого эффекта является андерсоновская локализация носителей заряда, которая может возникнуть в металлической системе при достаточной степени беспорядка [367]. Суть ее состоит в том, что в сплошном спектре энергии возникает ω_c (порог подвижности), выше которого все состояния делокализованы, а ниже – локализованы. При $\omega > \omega_c$ примеси Rh формируют зону локализованных состояний, что приводит к меньшему вкладу электронов родия в зону проводимости, и соответственно, уменьшению T_c по сравнению с Co-допированными образцами.

Замещение Fe на $TM = Cr, Mn$, приводящее к формально дырочному допированию проводящего слоя, подавляет СП в NaFeAs. При таком замещении наблюдается увеличение как параметра a , так и параметра c . Такая же тенденция наблюдалась при замещении Fe в $BaFe_2As_2$ на Cr [241] и Mn [188]. В случае замещения Fe на Mn остается открытым вопрос о том, единственную ли кристаллографическую позицию в структуре NaFeAs занимают атомы допанта. Из литературы известны 2 изоструктурные NaFeAs фазы – NaMnAs ($P4/nmm$, $a = 4.199 \text{ \AA}$, $c = 7.082 \text{ \AA}$) с атомами Mn в $2a$ позициях, и MnFeAs ($P4/nmm$, $a = 3.743 \text{ \AA}$, $c = 6.029 \text{ \AA}$) с атомами Mn в $2c$ позициях. Характер изменения параметров элементарной ячейки свидетельствует скорее в пользу образования твердых растворов в системе NaFeAs–NaMnAs.

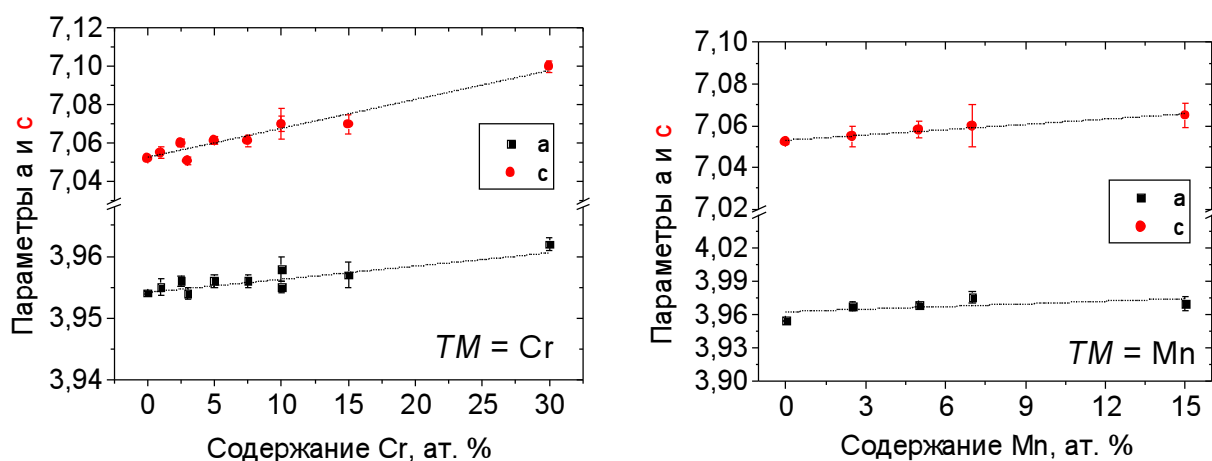


Рис. 50. Изменение параметров элементарной ячейки в твердых растворах $NaFe_{1-x}Cr_xAs$ и $NaFe_{1-x}Mn_xAs$

Несмотря на большую область существования твердых растворов $NaFe_{1-x}Cr_xAs$ (до 30 ат.% Cr), нам не удалось получить путем твердофазного синтеза соединение NaCrAs. Экстраполяция изменения параметров элементарной ячейки твердых растворов приводит к гипотетическим параметрам элементарной ячейки NaCrAs $a = 3.979 \text{ \AA}$, $c = 7.207 \text{ \AA}$.

Формально изовалентное замещение Fe на Cr или Mn может рассматриваться как дырочное допирование слоя [FeAs], которое должно приводить к уменьшению абсолютной величины отрицательного заряда слоя, а значит, к ослаблению электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными проводящими слоями и положительно заряженными слоями зарядового резервуара. Это приводит к увеличению межслоевого расстояния, а следовательно, и к увеличению параметра c . При электроном допировании, например, при замещении Fe на Co или Rh, наблюдается обратная тенденция: параметр c уменьшается за счет увеличения силы межслоевого притяжения.

4.4. Сверхпроводимость и магнетизм в монокристаллах $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$

Исследование влияния 3d и 4d допантов на сверхпроводимость в NaFeAs было проведено на монокристаллических образцах во избежание таких проблем, как вклад межзеренных границ в определение удельного сопротивления образца, невозможность определения свойств в заданном направлении (H_{c2} , ρ , χ и др.), неомогенность образца и др. Нами были получены 2 серии монокристаллических образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с изоэлектронными допантами $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$. Пластинчатый вид кристаллов (рис. 51) соответствует их слоистой структуре (ось c направлена перпендикулярно плоскости пластин). На рис. 51 также можно видеть ступени роста, которые распространяются линейно вдоль направлений $[100]$ и $[010]$, в то время как спиралевидных участков роста не наблюдается. Это позволяет сделать вывод, что рост граней (001) происходит в условиях относительно высокого пересыщения и соответствует послойному механизму роста.

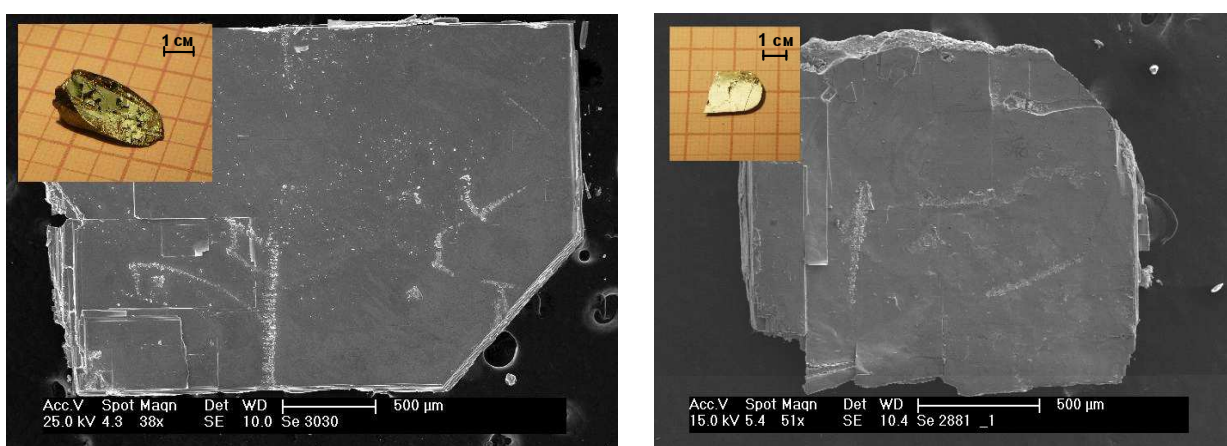


Рис. 51. Морфология кристаллов, выращенных из расплава собственных компонентов на примере $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ с $x = 0.014$ (слева). В левом нижнем углу видны макроступени роста на (001) поверхности. Аналогичную морфологию имеют кристаллы $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ (справа)

Состав полученных образцов был определен методом рентгеноспектрального микроанализа с разрешением по энергии (EDX) или длине волны эмиссии рентгеновского излучения (WDX). Результаты приведены в Приложении 1. Все данные нормированы на $\sum \text{Fe} + TM = 1$, исходя из предположения о полной заселенности позиций Fe. По данным РСМА затруднено определение содержания натрия. Для соединений $\text{NaFe}_{1-x}TM_x\text{As}$ содержание натрия по данным EDX равно 0.90 ± 0.05 , а по данным WDX – 1.22 ± 0.03 . Вероятно, в обоих случаях имеет место систематическая ошибка измерений, связанная с анализом спектра вторичного излучения натрия. Поэтому в качестве контрольного метода был использован метод спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, который показал, что содержание натрия в образцах $\text{NaFe}_{1-x}TM_x\text{As}$ близко к стехиометрическому, 1.02 ± 0.02 . Хотя ошибку определения натрия, связанную с невозможностью полного удаления флюса NaAs с поверхности и между слоями кристаллов на стадии пробоподготовки, полностью исключить нельзя, систематического завышения содержания Na и As по отношению к Fe в масс-спектрометрических экспериментах не наблюдалось. Этот факт позволяет предположить, что состав кристаллов $\text{NaFe}_{1-x}TM_x\text{As}$ по натрию действительно близок к стехиометрическому. Определение содержания допанта всеми 3 методами дают близкие результаты, поэтому в дальнейшем обсуждении использованы значения x , полученные EDX как наиболее экспрессным, но вместе с тем чувствительным методом с высокой спектральной разделительной способностью.

Максимальная степень замещения в полученных монокристалльных образцах $\text{NaFe}_{1-x}TM_x\text{As}$ 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 передопированные 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. Однако повышение T_{max} расплава в используемой нами технике роста ограничено температурой размягчения кварца ($\sim 1200^\circ\text{C}$), защищающего Nb контейнер с реакционной смесью от разгерметизации в результате окисления.

На рис. 52 приведены зависимости параметров элементарной ячейки для монокристаллов $\text{NaFe}_{1-x}TM_x\text{As}$ с $TM = \text{Co}, \text{Rh}$. По сравнению с NaFeAs допирование 6.35 ат.% Co приводит к уменьшению параметра c на 0.37%, параметра a на 0.07% и объема элементарной ячейки на 0.41%. В случае допирования NaFeAs 6 ат.% Rh параметр c уменьшается на 0.4%, параметр a увеличивается на 0.065%, объем элементарной ячейки уменьшается на 0.21%. Отметим, что тенденции изменения параметров ячейки совпадают в пределах 3σ для полученных нами моно- и поликристаллических образцов.

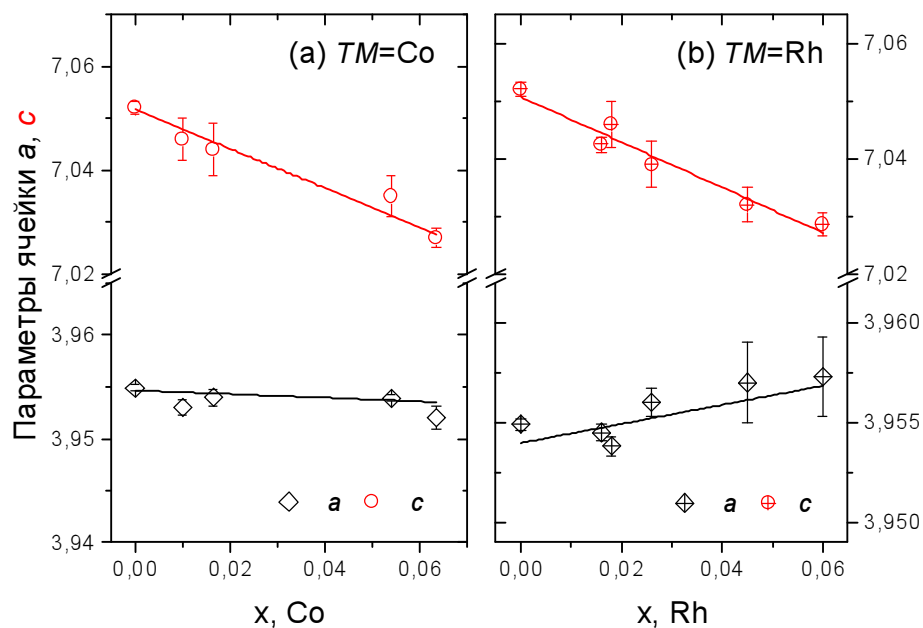


Рис. 52. Изменение параметров элементарной ячейки в монокристаллах $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ и $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$

Чтобы подтвердить, что происходящие структурные изменения являются результатом допирования, а не изменения заселенности позиций натрия, было проведено уточнение структуры допированных Rh производных методом Ритвелда.

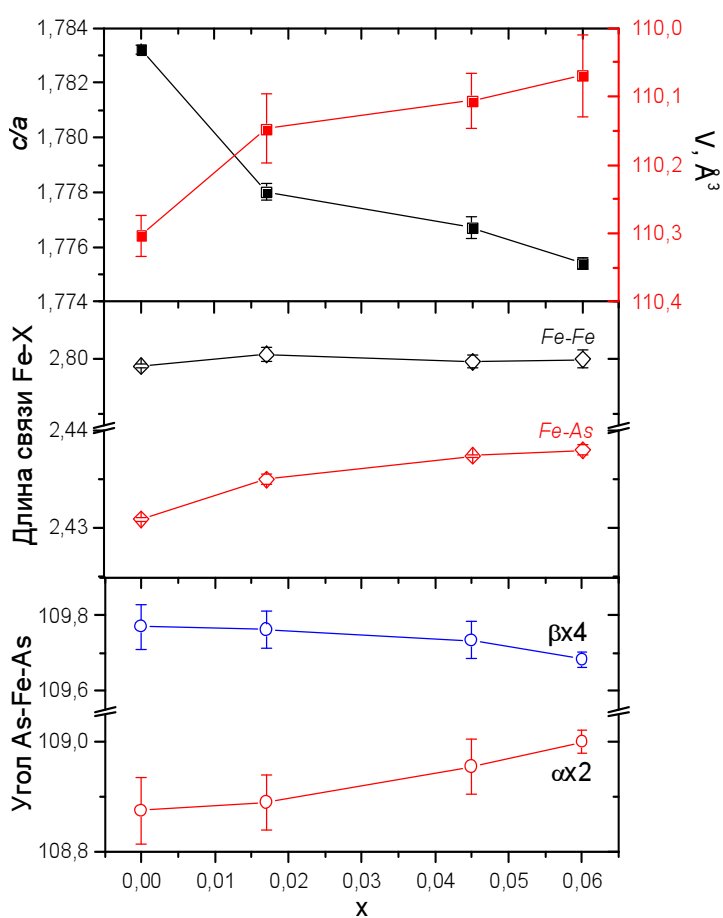


Рис. 53. Изменение отношения параметров элементарной ячейки c/a , объема ячейки, углов As-Fe-As, расстояний Fe-Fe и Fe-As в серии твердых растворов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$.

Для уточнения была использована модель NaFeAs, приведенная в работе [139]. В слоях FeAs атомы As образуют искаженное тетраэдрическое окружение вокруг атомов Fe. Как и в других сверхпроводниках на основе пниктидов железа, тетраэдры [FeAs₄] в NaFe_{1-x}Rh_xAs искажены. Тип искажения удобно характеризовать величинами углов As-Fe-As, которые обозначены как α (два угла, биссектриса которых совпадает с инверсионной осью 4 порядка), и β (четыре остальных угла). В NaFe_{1-x}Rh_xAs ($x = 0.045$) углы α и β составляют $108.9^\circ(\times 2)$ и $109.7^\circ(\times 4)$ соответственно, что отвечает практически неискаженному тетраэдру. В незамещенном NaFeAs значения α и β равны соответственно $108.3^\circ(\times 2)$ и $110.1^\circ(\times 4)$, что соответствует тетраэдру [FeAs₄], незначительно вытянутому вдоль инверсионной оси 4 порядка. Отметим, что замещение Fe как на Rh, так и на Co не приводит к существенному изменению расстояний Fe-Fe, однако длина связи Fe-As при замещении Fe на Co уменьшается, что связывают с меньшим атомным радиусом Co, а при замещении Fe на более крупный Rh, напротив, увеличивается. Для поликристаллических образцов NaFe_{1-x}Co_xAs с $0 \leq x \leq 0.1$ структурные данные приведены в работе [259].

На рис. 54-55, А показаны кривые магнитной восприимчивости образцов NaFe_{1-x}TM_xAs TM = Co, Rh в поле 20 Э, приложенном к кристаллам параллельно кристаллографической плоскости *ab*. Величина диамагнитного отклика Na_{1.8}FeAs составляет ~10% объема СП фракции, что соответствует литературным данным [138, 259, 369].

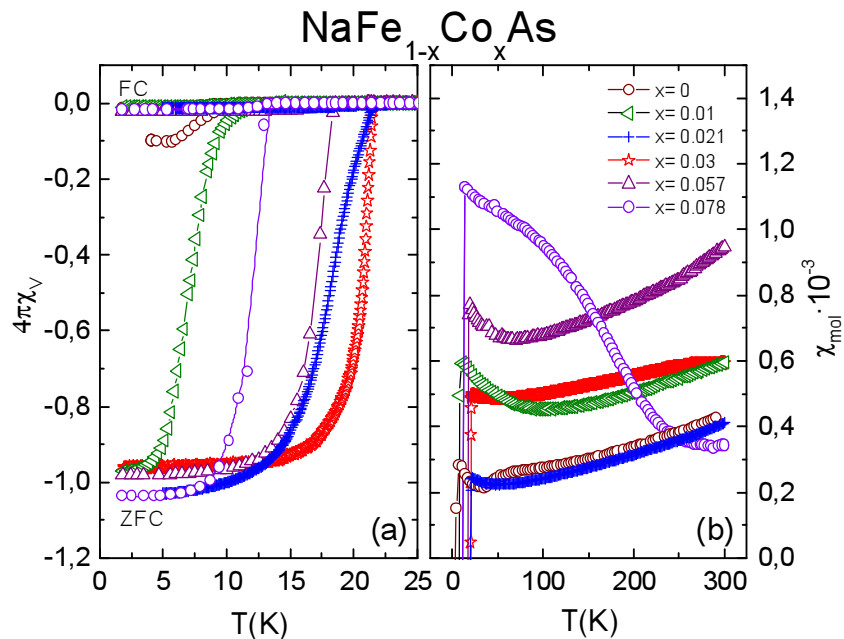


Рис. 54. Кривые магнитной восприимчивости NaFe_{1-x}Co_xAs; А – H = 20 Э, H//*ab*, охлаждение в режимах ZFC и FC. T_c определялась как температура бифуркации FC и ZFC кривых. В – H = 1 Т, H//*ab*, охлаждение в режиме ZFC

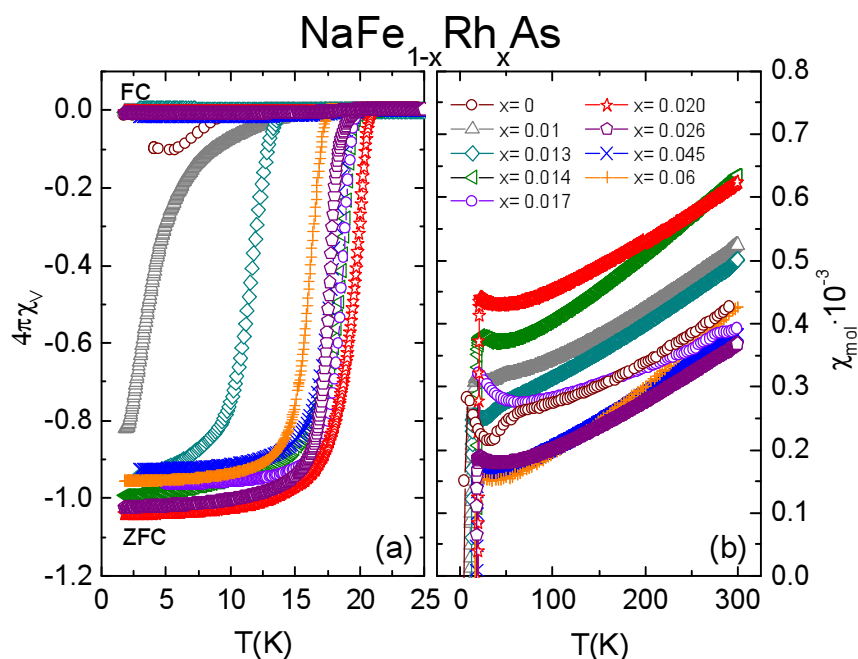


Рис. 55. Кривые магнитной восприимчивости $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$; А – $H = 20$ Э, $H//ab$, охлаждение в режимах ZFC и FC. В – $H = 1$ Т, $H//ab$, охлаждение в режиме ZFC

Отсутствие объемной СП в NaFeAs также подтверждает отсутствие особенности при $T_c = 10$ К на кривых удельной теплоемкости, снятых нами в полях 0 Т и 9 Т. При допировании как Со, так и Rh объем СП фракции быстро увеличивается, и уже при 1 ат.% Со или 1.3 ат.% Rh достигает 100%. Критическая температура увеличивается до $T_c = 21.2$ К в оптимально допированном $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ ($x = 0.02$) и до $T_c = 21.6$ К в оптимально допированном $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ($x = 0.021$). Как уже отмечалось, положение оптимума допирования на Т-х фазовой диаграмме близко для $TM = \text{Rh}$ и Со, однако значение T_c для моно- и поликристаллических образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ различается примерно на 5 К, хотя для образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ эти значения совпадают.

На рис. 54-55, В показаны кривые магнитной восприимчивости образцов $\text{NaFe}_{1-x}TM_x\text{As}$ в поле 1 Т в интервале температур 5-300 К. При температурах, близких к комнатной, наблюдается линейная зависимость магнитной восприимчивости от температуры, что необычно для плохих металлов, которые в нормальном состоянии должны быть слабыми парамагнетиками Паули. Данный эффект может быть теоретически объяснен вкладом в магнитную восприимчивость спиновых флуктуаций, возникающих за счет локальных SDW-корреляций [91]. Антиферромагнитные флуктуации в двумерной Ферми-жидкости также рассматриваются в литературе как возможный фактор, увеличивающий линейный вклад в температурную зависимость восприимчивости [370]. Еще одна теоретическая интерпретация учитывает особенности орбитально расщепленных плотностей состояния, вызванные локальными корреляциями. Рассчитанные вклады орбитальных со-

ставляющих в DOS показали, что плотность состояний d_{z^2} орбиталей имеет острый максимум чуть ниже уровня Ферми. Термическая активация электронных состояний с энергией этого пика по мере роста температуры ведет к увеличению магнитной восприимчивости [371]. Отметим, что исчезновение линейного вклада в передопированных образцах $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ коррелирует с исчезновением сверхпроводимости и указывает, таким образом, на связь между линейной температурной зависимостью магнитной восприимчивости и сверхпроводимостью [369].

Для образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$, содержащих от 1 до 1.4 ат.% Rh, на магнитных кривых в поле 1 Т наблюдаются особенности в районе 30–50 К, соответствующие структурному и магнитному переходам, однако точно определить T_S и T_N по ним не представляется возможным. Такие же особенности наблюдаются на 1 Т магнитной кривой образца $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, содержащего 1 ат.% Co.

Измерения электросопротивления образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ показали, что абсолютное значение ρ при 300 К находится в диапазоне значений 0.2–1.2 мОм·см и не изменяется систематически при увеличении уровня допирования.

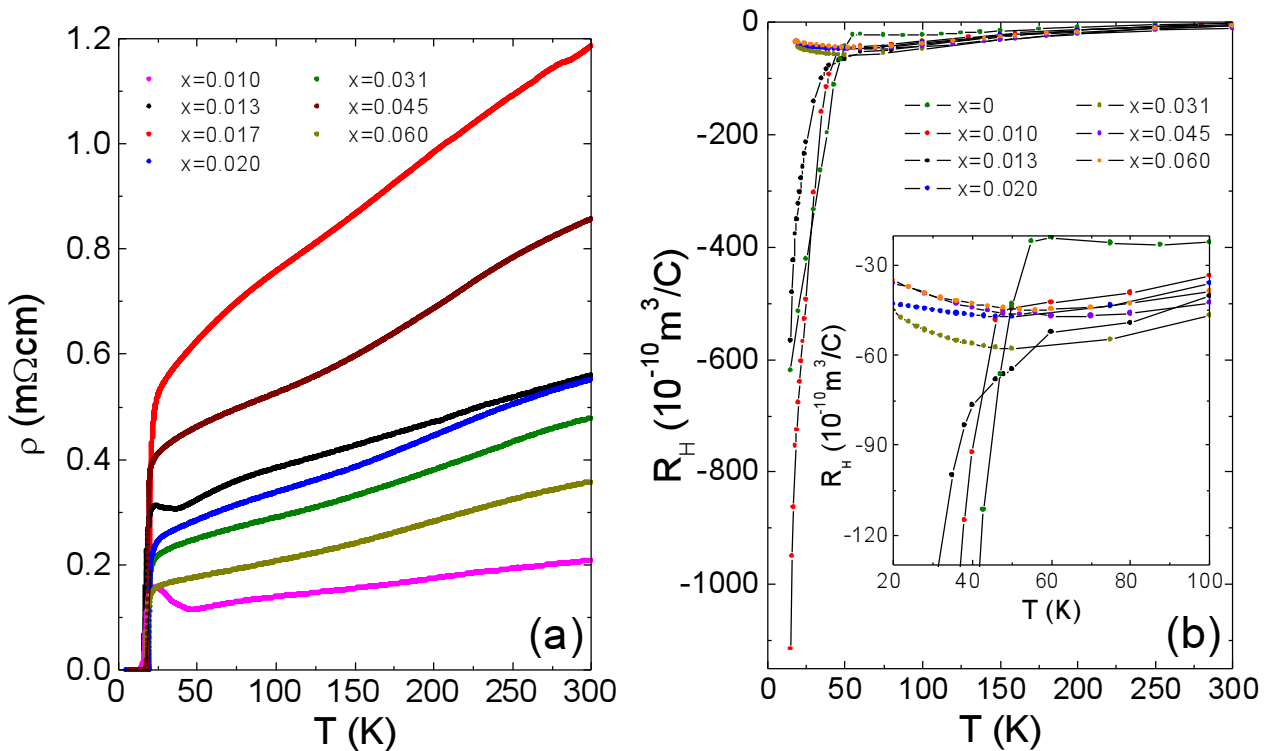


Рис. 56. А – зависимость электросопротивления образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ от температуры; В – температурное поведение коэффициента Холла

Все образцы демонстрируют металлический тип зависимости электросопротивления от температуры. Для образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$, содержащих от 1 до 1.4 ат.% Rh, на транспортных кривых наблюдается перегиб при T_S и T_N . Так, образец с $x = 0.01$ испыты-

вает структурный переход при $T_S = 47$ К и магнитное упорядочение при $T_N = 34$ К. Для образца с $x = 0.013$ особенности, соответствующие T_S и T_N , наблюдаются при 36.8 К и 24.3 К соответственно. Таким образом, увеличение концентрации Rh приводит к подавлению структурного и магнитного переходов. Уже при концентрациях допанта $x \geq 0.018$ не остается никаких следов этих фазовых переходов. Измерения коэффициента Холла показывают, что для широкого диапазона температур R_H отрицательный, что означает, что носителями заряда в $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ (как и в NaFeAs) являются электроны. При увеличении концентрации допанта с 1 до 1.3 ат.% значение R_H увеличивается, что необъяснимо с точки зрения электронного допирования, однако при дальнейшем увеличении концентрации Rh значение R_H закономерно уменьшается. Подобный тип поведения коэффициента Холла ранее наблюдался для $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ [260].

Для изучения термодинамической природы фазового перехода в сверхпроводящее состояние проведены измерения удельной теплоемкости на кристаллах $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ ($\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$). На рис. 57, А приведены зависимости $C_p(T)$, имеющие только одну особенность вблизи T_c , что подтверждает, что при степени допирования $x \approx 0.02$ структурный и магнитный переходы подавлены. Для допированного родием NaFeAs скачок теплоемкости наблюдается при 19.4 К, а величина γ_n составляет 12.2 мДж/моль·К². Приложение внешнего поля $H = 5$ Т приводит к сдвигу скачка теплоемкости по температуре до 17.8 К и уменьшению γ_n до 6.5 мДж/моль·К². Подавление фазового перехода в сверхпроводящее состояние магнитным полем было изучено путем измерения АС магнитной восприимчивости в полях до 9 Т, $H//ab$. При увеличении H от 0 до 9 Т наблюдается систематическое уменьшение T_c , однако ширина СП перехода практически не меняется. Оценивая величину верхнего критического поля H_{c2} , мы использовали формулу Вертхамера-Гельфанда-Хоэнберга [372]

$$H_{c2} = -0.69T_c \left(\frac{dH_{c2}(T)}{dT} \right) \Big|_{T=T_c}$$

Полученное значение H_{c2} в направлении $H//ab$ составило 22.7 Т, что значительно ниже, чем приведенные в литературе данные для NaFeAs (59.7 Т в том же направлении [355]), но хорошо соотносится с результатами наших измерений. Отметим, что для образцов с различным x величина H_{c2} не меняется значимо.

Для серии монокристаллов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ($x = 0.021, 0.057, 0.078$) были измерены зависимости $C_p(T)$ Для оптимально допированного образца $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ($x = 0.021$) скачок теплоемкости наблюдается при 20.9 К, величина γ_n составляет 11.2 мДж/моль·К².

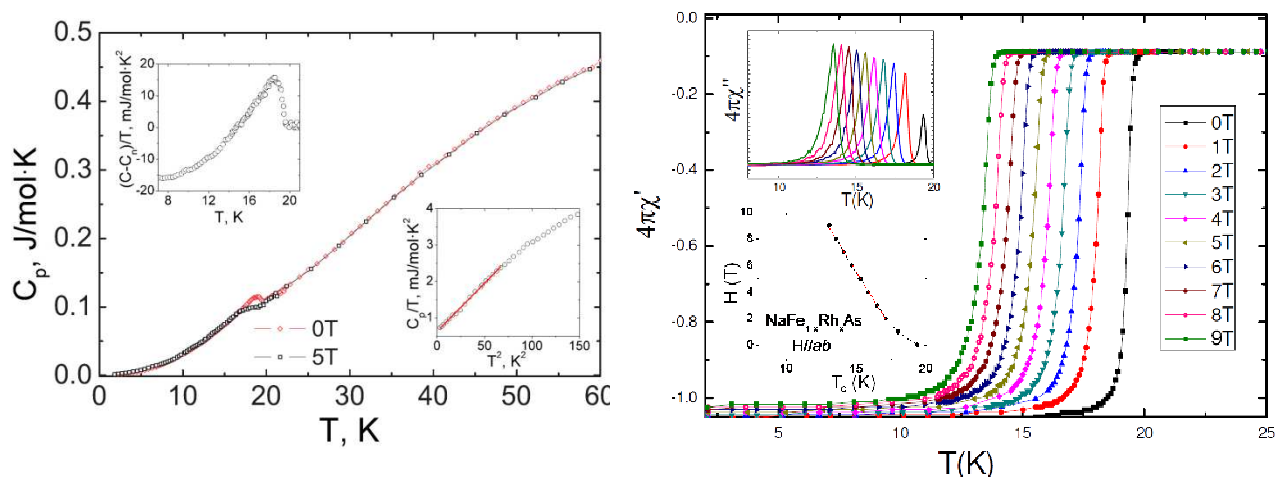


Рис. 57. А – температурная зависимость теплоемкости $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ ($x = 0.017$). На верхней вставке представлена зависимость теплоемкости вблизи T_c после вычитания электронного и фононного вкладов $C_n = C_{el} + C_{ph}$. На нижней вставке приведена зависимость C_p/T (T^3), линейной аппроксимацией низкотемпературной части которой получены коэффициенты γ_n и β . В – зависимость реальной части АС магнитной восприимчивости $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ ($x = 0.017$) в полях до 9 Т. Верхняя вставка – полевая зависимость мнимой части магнитной восприимчивости. Нижняя вставка – зависимость $H_{c2}(T)$ в направлении $H//ab$.

С увеличением содержания кобальта температура СП перехода уменьшается, и пропорционально уменьшается $\Delta C_p/T$. Так, для $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ с $x = 0.057$ T_c составляет 18.2 К, а $\Delta C_p/T = 7.86$ мДж/моль·К², а для образца с $x = 0.078$ T_c была найдена равной 12.8 К, а $\Delta C_p/T = 6.6$ мДж/моль·К².

4.5. Экспериментальные исследования природы сверхпроводящей щели в $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$

Анализ электронной составляющей теплоемкости в рамках α -модели показал, что низкотемпературное поведение ($0.1 \leq T/T_c \leq 0.7$) образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ ($\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$) 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. Для анализа теплоемкости зависимость C_p от T в температурном интервале 20–50 К была описана уравнением $C_p(T, H) = C_{el} + C_{lattice} = \gamma_n T + \beta T^3 + \eta T^5$, где $\gamma_n T$ – электронный вклад в теплоемкость, $\beta T^3 + \eta T^5$ – фононный вклад. Вычисленные коэффициенты γ_n и β приведены в табл. 13. После вычитания нормальной составляющей теплоемкости были оценены величины $\Delta C_{el}/T_c$, которые составили 15.12(1) мДж/моль·К⁻² для $\text{TM} = \text{Co}$ и 14.27(1) мДж/моль·К⁻² для $\text{TM} = \text{Rh}$.

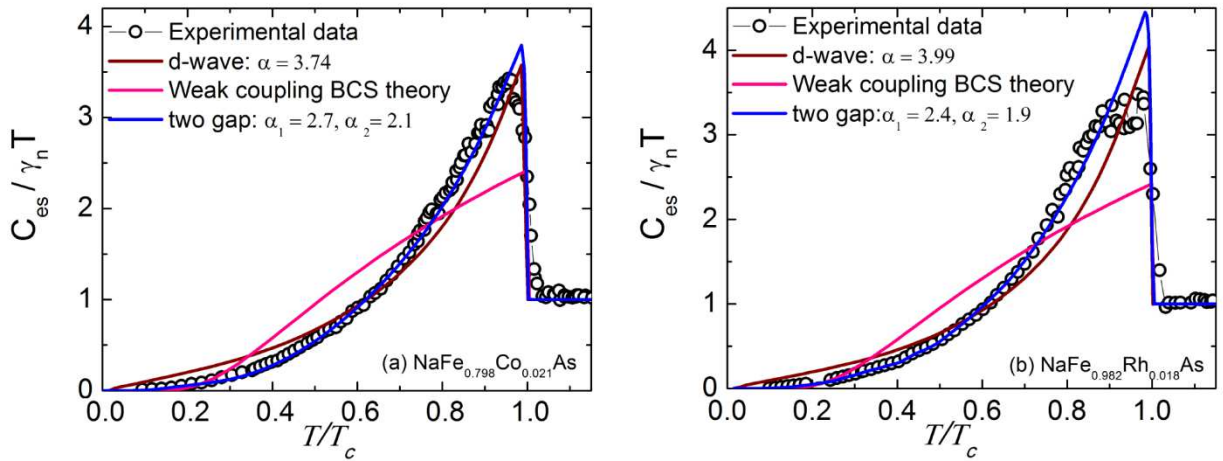


Рис. 58. Аппроксимация низкотемпературной части электронной теплоемкости образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ ($\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$) в рамках α -модели с одной или двумя щелями и в рамках однощелевой d-модели.

В обоих случаях значения $\Delta C_{el}/\gamma_n T_c$ значительно превышают БКШ предел слабой связи, равный 1.43. Так как электронная составляющая теплоемкости может быть определена как $C_{es}/T = \frac{\gamma_n}{\gamma_n - \gamma_r} (C_{el} - \gamma_r)$, то, основываясь на уравнениях теории БКШ [373], можно описать T-зависимость низкотемпературной части теплоемкости в рамках α -модели с одной или двумя щелями, либо в рамках однощелевой d-модели. На Рис. 58 приведены фитинговые кривые для всех вышеперечисленных случаев. Видно, что наилучшим образом экспериментальные данные описываются моделью 2 щелей с s-симметрией параметра порядка. Такой вид низкотемпературной части электронной составляющей теплоемкости характерен также для таких представителей железопниктидов, как FeSe, LiFeAs и $(\text{Ba}, \text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$, см. табл. 13.

Таблица 13. Сравнение термодинамических параметров сверхпроводящего перехода по данным удельной теплоемкости для представителей семейств 11, 111 и 122.

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	Ссылка
$\text{NaFe}_{0.979}\text{Co}_{0.021}\text{As}$	20.9	1.25	8.6	15.1	1.75	2.7/2.1	
$\text{NaFe}_{0.982}\text{Rh}_{0.018}\text{As}$	19.4	1.1	7.4	14.2	1.93	2.4/1.9	
$\text{NaFe}_{0.972}\text{Co}_{0.028}\text{As}$	19.5	1.5	10.1	15.3	1.51	3.11/1.78	[369]
$\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$	29.4	3.3	57.5	72.5	1.31	2.08/1.06	[374]
LiFeAs	14.7	1.2	10	12.4	1.24	2.06/0.97	[357]
FeSe	8.1	0	5.7	9.4	1.65	2.21/0.64	[375]

Для изучения энергетического спектра и визуализации зонной структуры было проведено систематическое исследование кристаллов $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ($x = 0.057$) методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES).

По данным ARPES построена поверхность Ферми, представляющая собой 3 дырочных кармана в центре зоны Бриллюэна и два электронных кармана в ее углах, см. рис. 59.

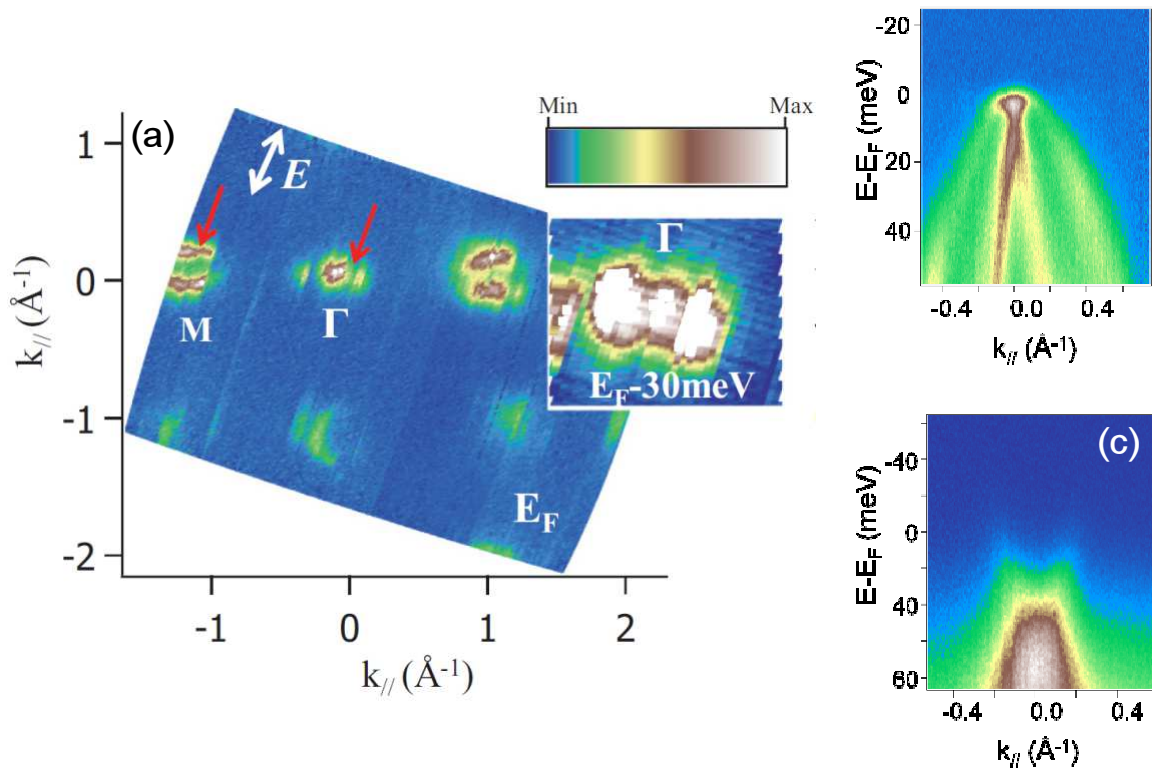


Рис. 59. А - Карта пропорциональной спектральной плотности, позволяющая определить вид поверхностей Ферми в двумерной зоне Бриллюэна, В,С - Вид ARPES спектров для $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ($x = 0.057$) вблизи Γ и M точек соответственно

При $T = 1$ К ведущая щель с $\Delta = 3.3 \pm 0.3$ мэВ располагается на дырочном кармане, а ведомая щель с $\Delta = 2.9 \pm 0.3$ мэВ на электронном кармане. Величина характеристического отношения для ведущей щели $\Delta(0)/k_B T_c$ была найдена равной 2.0(2), что однозначно указывает на слабое спаривание в этом сверхпроводнике. При варьировании энергии возбуждения от 20 эВ до 39 эВ наблюдается практически изотропная сверхпроводимость вдоль направлений k_{xy} и k_z в импульсном пространстве. Эти наблюдения подтверждают реализацию в NaFeAs сценария s^\pm механизма спаривания, движущей силой которого являются спиновые флуктуации ближнего порядка, вызванные нестингом поверхности Ферми.

На основании совокупности данных магнитных, транспортных измерений и измерений теплоемкости были построены T - x фазовые диаграммы для $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ ($\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$). Они представлены на рис. 60. Для $\text{TM} = \text{Co}$ полученные данные хорошо коррелируют с литературными [259, 369], для $\text{TM} = \text{Rh}$ T - x зависимость получена нами впервые.

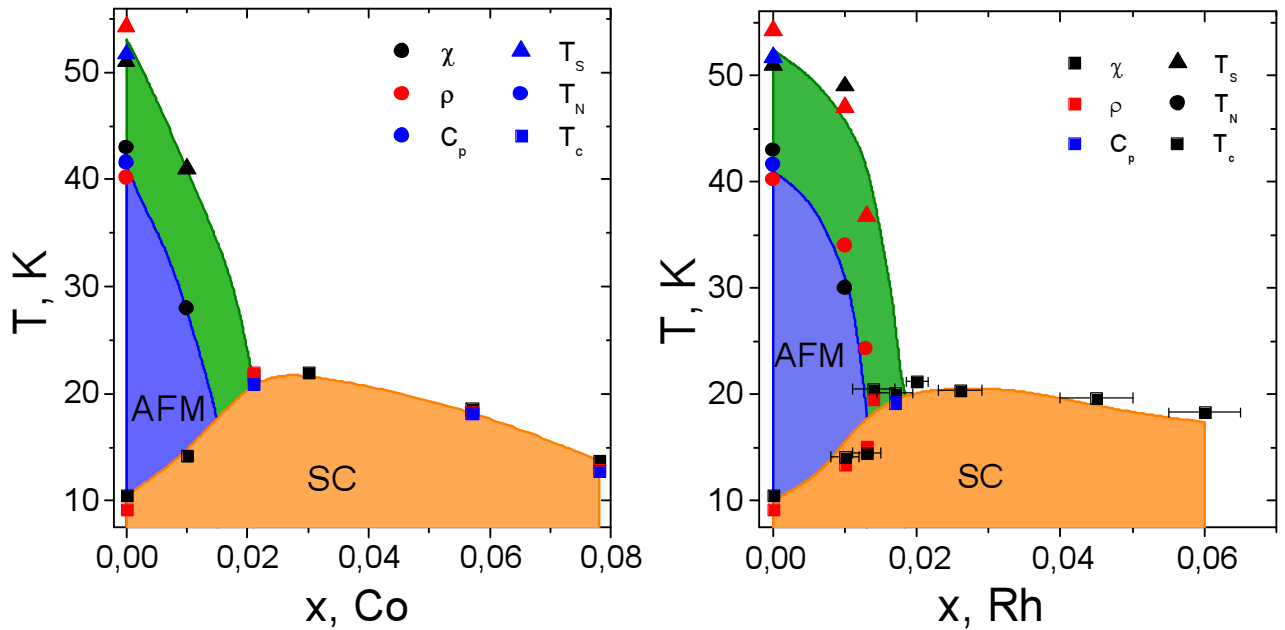


Рис. 60. T-x фазовые диаграммы $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$. А – $\text{TM} = \text{Co}$, В – $\text{TM} = \text{Rh}$. Черными маркерами обозначены данные измерений магнитной восприимчивости, красными – транспортных свойств, синими – теплоемкости

Область существования СП состояния для образцов, допированных Rh и Co, имеет типичный для железопниктидов вид купола, с оптимумом вблизи $x = 0.025$ и максимальным значением $T_c \sim 22$ К. В случае Rh подавление СП в передопированных образцах происходит при более высокой концентрации допанта, чем в случае Co. Так, для $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ с $x = 0.057$ T_c составляет 18.2 К, а для $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ с $x = 0.06$ T_c равна 19.7 К. Важно отметить разницу в тенденциях изменения T_N и T_S для кобальт- и родий допированных образцов с $x < x_{\text{опт}}$. Внедрение ~ 1 ат.% Co в слой [FeAs] более эффективно подавляет структурный и магнитный фазовые переходы по сравнению с аналогичным количеством Rh. В литературе обсуждается роль d_{xz}/d_{yz} орбитального упорядочения в формировании обоих фазовых переходов в NaFeAs [363]. В таком случае более сильное спин-орбитальное взаимодействие в Rh может приводить к уменьшению вклада орбиталей 4d элемента по сравнению с вкладом 3d элементов (Fe и Co) при электронной реконструкции, сопровождающей структурный переход, что может служить объяснением более высоким значениям T_N/T_S в $\text{NaFe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ с $x = 0.01$.

Интересно отметить схожесть областей существования СП состояния для исследуемых Na111 и подробно описанных в литературе Ba122 систем. Несмотря на то, что структура NaFeAs за счет меньшего объема элементарной ячейки могла бы быть более чувствительна к замещениям, чем структура BaFe_2As_2 , для малых концентраций допанта никаких различий не выявлено. Помимо одинакового максимального значения критической температуры (~ 21 К), для этих систем наблюдается одинаковая ширина купола, что

напрямую связано с близостью кристаллической и зонной структур этих классов железопниктидов, но купол Na111 смещен влево по сравнению с Ba122.

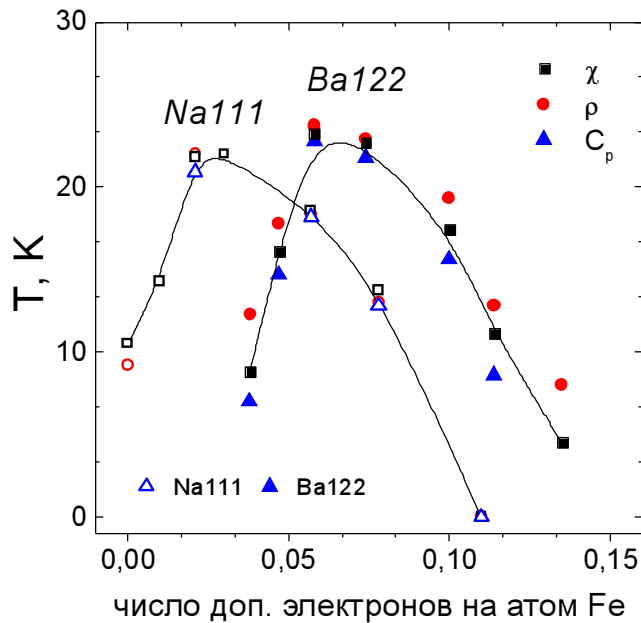


Рис. 61. Сравнение сверхпроводящих куполов допированных Co соединений семейств Ba122 и Na111

Такая схожесть зависимости T_c от степени допирования свидетельствует об одинаковом для обоих классов сверхпроводников s^{\pm} механизме спаривания, что подтверждается нашими данными ARPES. Отметим, что для допированных кобальтом соединений 1111 $LnFe_{1-x}Co_xAsO$ ($Ln = La, Sm$) [376] достигается более низкая T_c (13 К для $Ln = La$ и 17 К для $Ln = Sm$) при больших концентрациях допанта (~10 ат.%, что эквивалентно 0.1 электрона на атом Fe).

4.6. Особенности низкотемпературного поведения монокристаллических образцов $NaFe_{1-x}TM_xAs$, $TM = Cr, Mn, Ni, Pd$

Наиболее общие закономерности влияния природы допанта на СП в $NaFe_{1-x}TM_xAs$ были выявлены нами при изучении поликристаллических образцов. Так, было показано, что внедрение в проводящий слой допантов с примесным потенциалом больше, чем у Fe ($TM = Co, Ni, Rh, Pd$), приводит к появлению на T-x фазовой диаграмме области существования тетрагональной СП фазы с оптимумом допирования ~0.02 дополнительных электрона допанта на атом Fe. Замещение Fe на $TM = Cr, Mn$ с примесным потенциалом ниже, чем у Fe, приводит к быстрому подавлению СП. Так, перехода в СП состояние не наблюдалось в порошках уже при замещении 2 ат.% Fe на Mn или Cr. Тогда как при замещении Fe на элементы, стоящие правее его в ПСЭ, наблюдается сжатие элементарной ячейки вдоль c , то при замещении Fe на Mn и Cr расстояние между проводящими слоями, напротив, увеличивается. Однако невозможность контроля распределения допанта без из-

менения стехиометрии по Na в порошках приводит к необходимости учитывать возможные эффекты локализации допанта. Такие эффекты могут быть особенно значимы при изучении магнитных свойств соединений. Поэтому для исследования влияния природы допанта кристаллы $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ были выращены из равновесного расплава компонентов, т.к. такая техника роста позволяет получать образцы с близким к статистическому распределением Fe/TM. Так, нами была получена серия монокристаллов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Cr}, \text{Mn}$ с примерно одинаковой концентрацией допанта $x \sim 0.02-0.03$ в каждом случае, за исключением образца, содержащего Ru, в котором x не превышает 0.012 по данным РСМА и спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

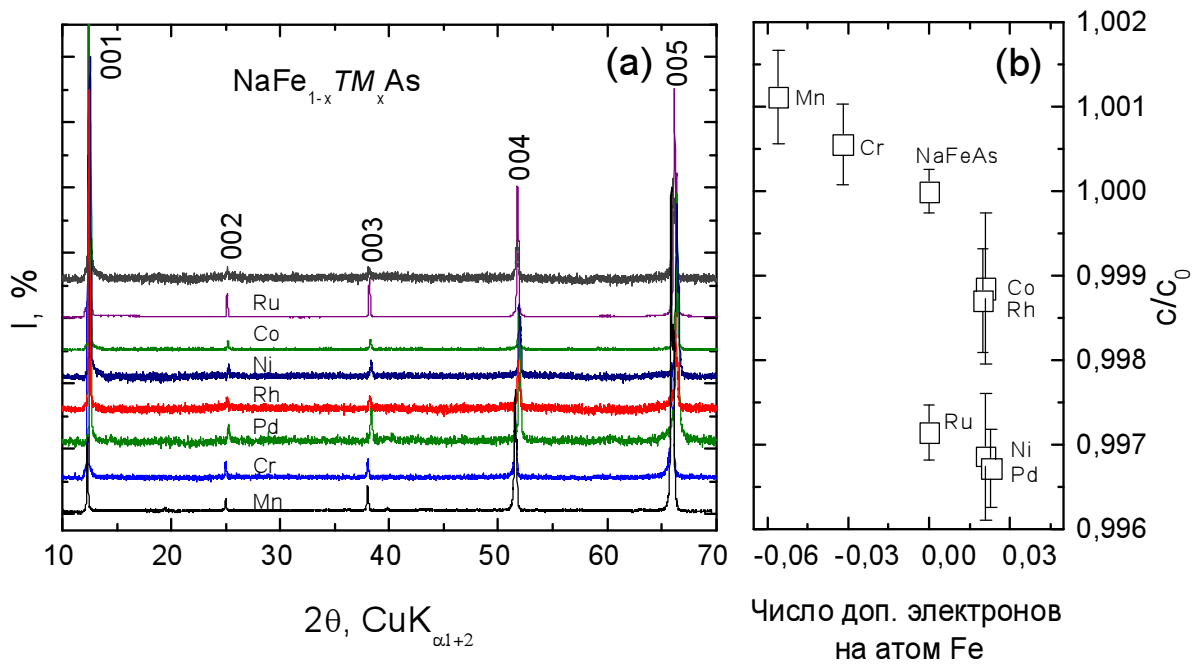


Рис. 62. А – Наборы $00l$ рефлексов от плоскости ab монокристаллов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Cr}, \text{Mn}$. В – Зависимость параметра c элементарной ячейки от типа допанта. Параметр c нормирован на $c_0 = 7.0521 \text{ \AA}$

Полученные монокристаллы (пластинки до $\sim 10 \times 10 \times 0.05 \text{ мм}^3$) были охарактеризованы методами РСМА и рентгеновской дифракции. На рис. 62, А приведены наборы $00l$ рефлексов от плоскости ab . Было проведено индицирование пиков с учетом постоянного сдвига нуля и уточнение параметра c элементарной ячейки. На рис. 62, В приведена зависимость параметра c от числа дополнительных электронов, формально вносимых допантом в проводящий слой. Описанные выше закономерности в изменении параметра c , наблюдаемые для поликристаллических образцов, количественно выполняются также и для полученных монокристаллов. Отдельного внимания заслуживает сжатие элементарной ячейки вдоль оси c , наблюдаемое при формально изоэлектронном замещении Fe на Ru в NaFeAs . Согласно экспериментальным данным, T_c соединения $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{As}$ ($x = 0.012$)

равна критической температуре в NaFeAs, т.е. 10 К, однако значения T_S и T_N ниже, чем у недопированной фазы ($T_S = 43$ К и $T_N = 23$ К по данным магнитных и транспортных измерений по сравнению с 52 К и 41 К для NaFeAs соответственно), см. рис. 63. Таким образом, “химическое сжатие” без электронного допирования приводит к подавлению магнетизма в NaFeAs, однако для повышения T_C этого оказывается недостаточно.

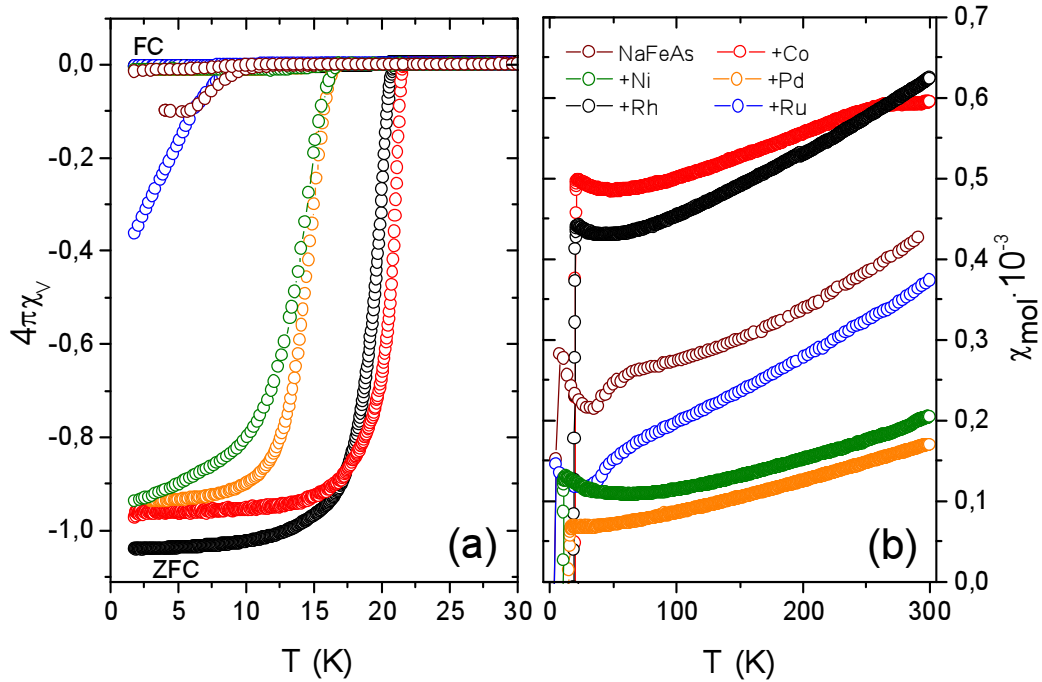


Рис. 63. Кривые магнитной восприимчивости NaFeAs и $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ru}$; $A - H = 20$ Э, $H // ab$, охлаждение в режимах ZFC и FC. В – $H = 1$ Т, $H // ab$, охлаждение без поля. T_C определялась как температура бифуркации FC и ZFC кривых.

Описанная ситуация качественно аналогична наблюдаемой в 122 фазах при допировании их Ru. Отталкиваясь от проведенной в работе [195] аналогии между $T-x$ фазовой диаграммой, где x – содержание Ru, и $T-p$ диаграммой, мы оценили “внутреннее давление”, создаваемое 1.2 ат.% Ru в структуре NaFeAs, используя зависимости T_C-p и c/c_0-p , приведенные в работе [377]. Так, введение 1.2 ат.% Ru индуцирует в структуре “внутреннее давление” порядка 0.5 ГПа.

На рис. 64 показаны кривые магнитной восприимчивости СП образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ в сильном и слабом магнитном поле. Критические температуры соединений, содержащих в качестве допанта изоэлектронные пары Co/Rh или Ni/Pd, близки (~21 К и 16.5 К соответственно), в отличие от поликристаллических образцов. Тогда как в случае $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$ концентрация допанта $x = 0.02$ близка к оптимальному допированию, образцы $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Ni}, \text{Pd}$ с тем же x имеют вдвое большую кон-

центрацию электронов допанта в слое проводимости и являются передошированными, этому их T_c ниже.

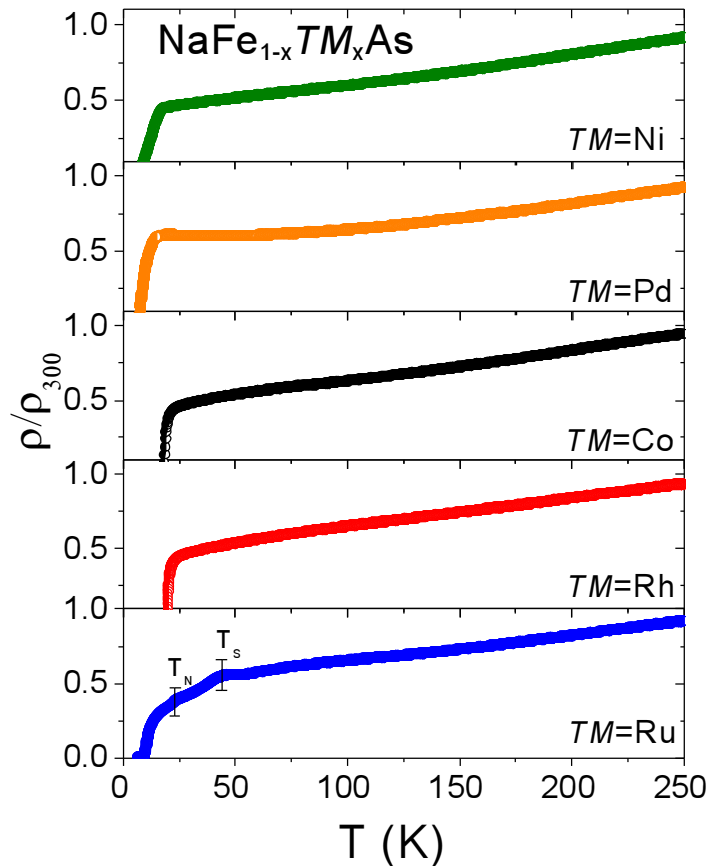


Рис. 64. А – зависимость электросопротивления сверхпроводящих образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ от температуры, нормированная на ρ_{300}

Все образцы $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ru}$, демонстрируют металлический тип зависимости электросопротивления от температуры, и за исключением $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{As}$, не имеют никаких особенностей на кривых сопротивления, кроме перехода в СП состояние при низких температурах. 2 особенности на кривой сопротивления $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{As}$ при 43 К и 23 К связаны со структурным и магнитным переходами.

Образцы $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$ демонстрируют совершенно другой тип зависимостей намагниченности и сопротивления от температуры. Дальнего магнитного порядка, в отличие от NaFeAs , в данных системах не наблюдается. Магнитная восприимчивость $\text{NaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0.057$) в поле $H = 1$ Т составляет небольшую величину порядка $5 \cdot 10^{-4}$ ему/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), в которой обменное взаимодействие между магнитными ионами осуществляется через коллективизированные электроны проводимости.

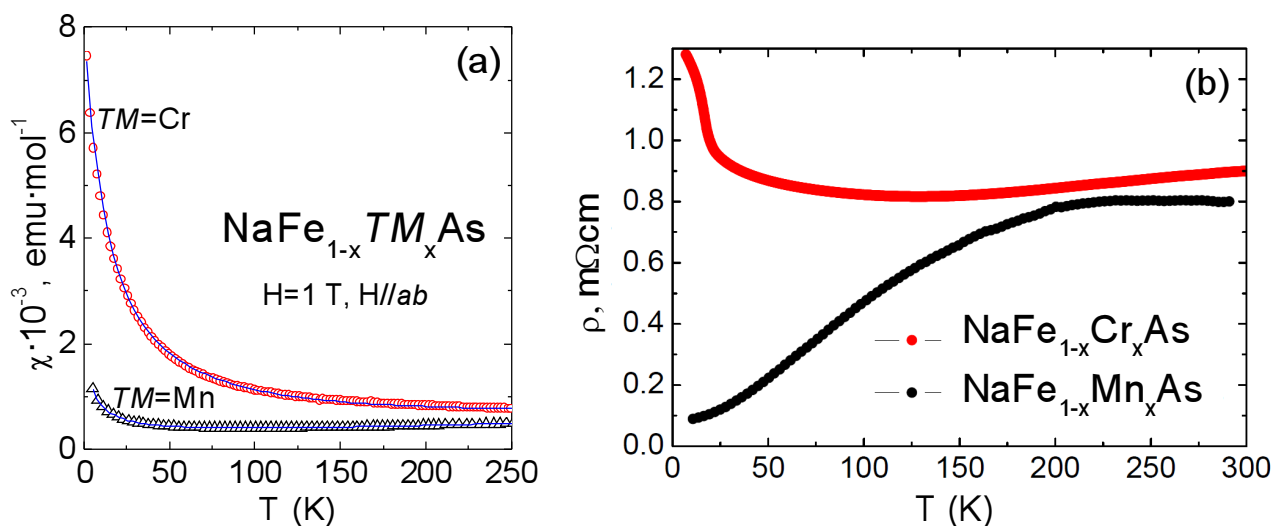


Рис. 65. А - Кривые магнитной восприимчивости образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$ в поле $H = 1 \text{ T}$, приложенном параллельно плоскости ab кристалла. В – кривые электросопротивления

Магнитное поведение в обоих случаях может быть описано модифицированным законом Кюри-Вейса, $\chi = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0 + \chi_1 T$, где C – постоянная Кюри, T – температура, Θ – константа Вейса, χ_0 и $\chi_1 T$ – дополнительные вклады в магнитную восприимчивость χ . Используя полученные при аппроксимации $\chi(T)$ зависимостей значения C , мы оценили эффективный магнитный момент на атоме Fe (μ_{eff}) в $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$, который составляет $0.92 \mu_B$ на атом Fe/Cr и $0.27 \mu_B$ на атом Fe/Mn соответственно. Для сравнения, магнитный момент на атоме Fe в NaFeAs по данным эксперимента по рассеянию нейтронов составляет $0.09 \mu_B/\text{Fe}$ [138].

4.7. Синтез и кристаллическое строение образцов $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$

На основании литературных данных о существовании наряду с NaFeAs метастабильной фазы NaFe_2As_2 [254, 256, 257], было сделано предположение о возможной стабилизации фазы Na122 путем частичного замещения Na на K с образованием твердых растворов $(\text{K}, \text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$. Для проверки этого предположения был проведен синтез образцов с различным соотношением натрия и калия. Границы существования твердых растворов были установлены путем синтеза поликристаллических образцов по реакции $(1-x)\text{K} + x\text{Na} + 2\text{FeAs} = \text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (780°C , 48 ч). В условиях синтеза максимальная степень замещения x составляет около 40%. Монокристаллы $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ в виде серебристых пластин с металлическим блеском с размерами $\sim 1.5 \times 1 \times 0.2 \text{ мм}^3$ были получены кристаллизацией из расплава. Для выращивания монокристаллов с различным содержанием натрия варьировали его содержание в исходной смеси. Содержание щелоч-

ных металлов в полученных кристаллах и флюсе значительно различается, Na в основном концентрируется во флюсе, калий – в кристаллах. Наряду с пакетами пластинчатых кристаллов среди продуктов реакции присутствуют арсениды натрия и калия, а в случае реакционной смеси, относительно богатой натрием, наблюдается образование NaFeAs в качестве побочного продукта. Типичный вид полученных кристаллов представлен на рис. 66.

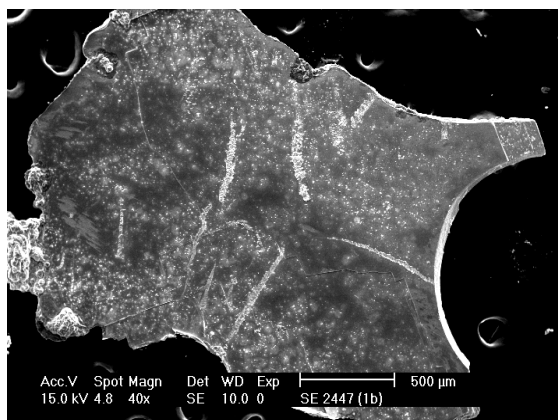


Рис. 66. Морфология кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, выращенных из флюса KAs на примере образца с $x = 0.22$

Максимальная степень замещения в кристаллах $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, полученных из расплава, составила $x \approx 0.42$. Полученные твердые растворы изоструктурны чистой фазе KFe_2As_2 . По мере замещения калия на натрий параметры элементарной ячейки ($I4/mmm$) уменьшаются, причем особенно заметно уменьшение параметра c и объема ячейки. На рис. 67 приведены данные уточнения структуры 3 образцов по монокристалльным данным и для сравнения данные для KFe_2As_2 , взятые из базы данных ICSD. Кристаллографические данные, параметры съемки и уточнения структур $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ объединены в табл. 14. При замещении K на Na наблюдаются незначительное уменьшение расстояний 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 приводит к сжатию элементарной ячейки и искажению тетраэдрического мотива в проводящем слое, что должно привести к увеличению перекрывания между орбиталями Fe и увеличению степени гибридизации 3d орбиталей Fe с 3p орбиталями As. Наряду с этим необходимо отметить, что при $x = 0.42$ расстояние между атомами As в соседних проводящих слоях составляет $\sim 3.5 \text{ \AA}$, что меньше двух Ванн-дер-Ваальсовых радиусов атома As (3.7 \AA). Замещение части K на Na не приводит к изменению электронного состояния железа, однако влияет на T_c , как будет показано ниже. Такое влияние напрямую связано со структурными изменениями в элементарной ячейке.

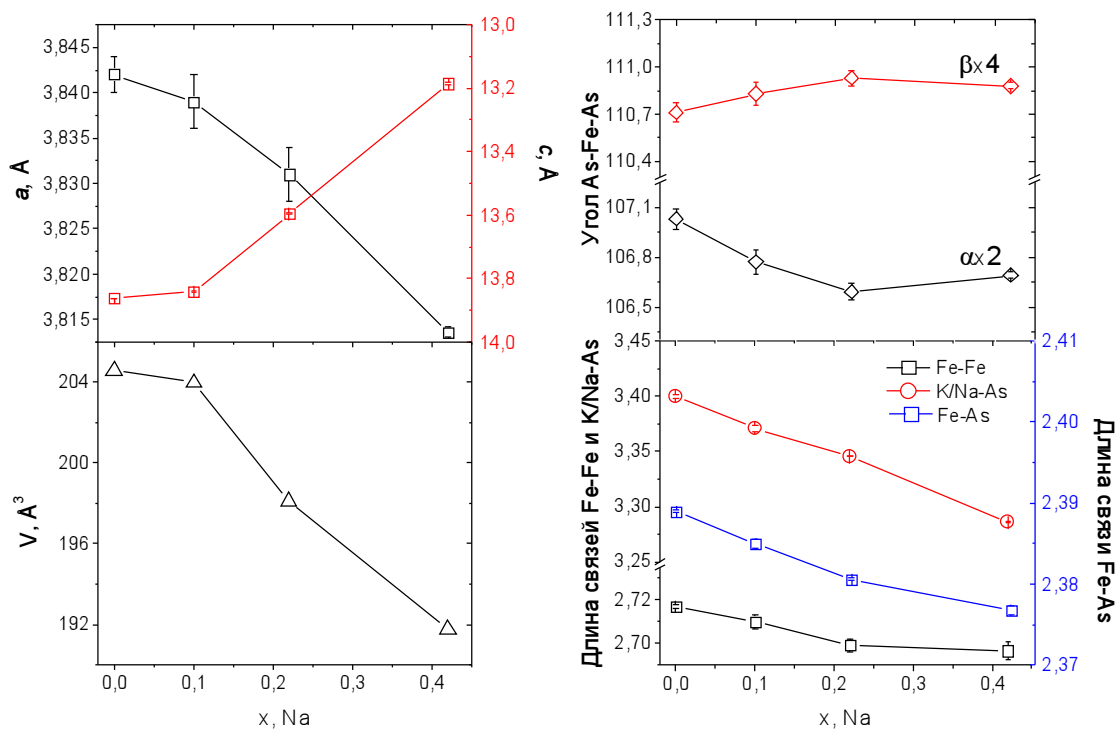


Рис. 67. Изменение параметров элементарной ячейки, объема ячейки, углов As-Fe-As, расстояний Fe-Fe, Fe-As и K/Na-As в серии твердых растворов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$

Таблица 14. Кристаллографические данные, параметры съемки и уточнения структур $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$

x в $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$	0.13	0.22	0.40
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная
Пр.гр.	$I4/mmm$ (№139)	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a , Å	3.839(3)	3.8172(5)	3.8136(6)
c , Å	13.840(1)	13.596(2)	13.186(4)
V , Å ³	204.0(1)	198.11(5)	191.77(7)
Z	2	2	2
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	5.170	4.920	5.067
μ (MoK α), мм ⁻¹	26.421	24.297	25.033
Размер кристалла, мм	–	0.5×0.3×0.05	0.3×0.2×0.02
Температура, К	293	100(2)	100(2)
θ (min), град.	3	3	3
θ (max), град.	35	36	36.5
Число рефлексов изм./независимых	1637/156	1898/177	1719/171
Число рефлексов с $F^2 > 2\sigma(F^2)$	142	166	157
Число рефлексов/параметров в МНК	156/10	177/10	171/10
wR_2	0.1163	0.2361	0.0911
R_1	0.0647	0.0943	0.0366

Кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости для кристаллов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ с разным уровнем допирования ($x = 0, 0.13, 0.22, 0.42$) приведены на рис. 68. Резкий переход с $4\pi\chi = -1$ в низких полях ($H = 5$ Э) подтверждает объемную сверхпроводимость с долей СП фракции 100% для всех полученных кристаллов. С увеличением содержания натрия T_c уменьшается с 3.6 К для чистого KFe_2As_2 до 2.5 К для образца с $x = 0.42$.

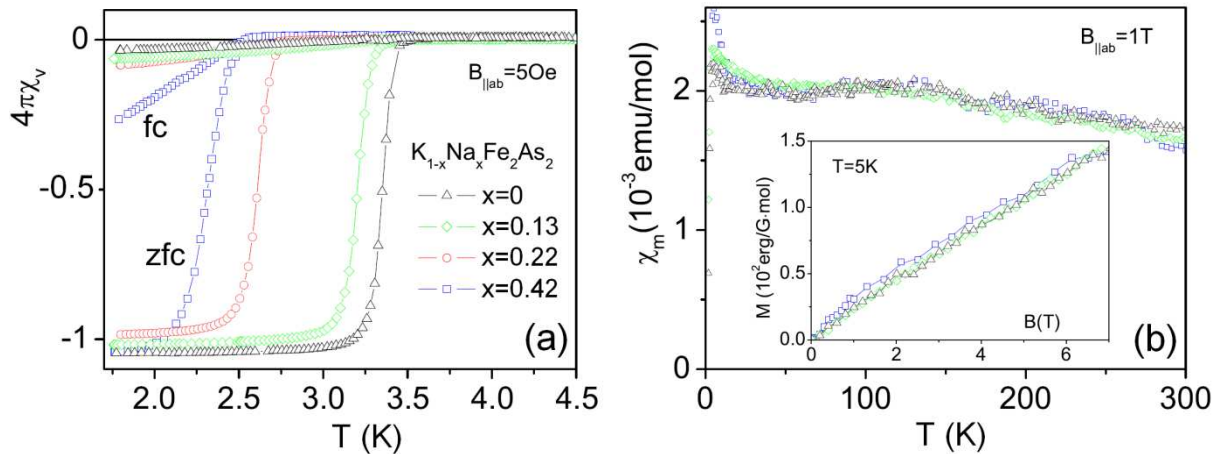


Рис. 68. Кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости для кристаллов $Na_xK_{1-x}Fe_2As_2$: А – $H = 5$ Э, $H//ab$. В – $H = 1$ Т, $H//ab$. На вставке изображены кривые намагниченности при $T = 5$ К

Магнитная восприимчивость образцов в поле $H = 1$ Т составляет небольшую величину порядка $2 \cdot 10^{-3}$ emu/моль и практически не зависит от температуры в интервале 40–300 К, что характеризует образцы как слабые парамагнетики Паули. Небольшое увеличение χ_m при низких температурах может быть связано с наличием очень маленького количества магнитной примеси. Кривые намагничивания при низкой температуре ($T = 5$ К) линейны для всех исследуемых образцов. Кроме того, отметим, что кривые восприимчивости практически совпадают для образцов KFe_2As_2 и $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ с разной степенью замещения К на Na. Это показывает, что замещение в межслоевом пространстве не изменяет значительно плотность состояний на уровне Ферми.

T -зависимость электросопротивления демонстрирует скачок до нулевого сопротивления при 3.8 К для KFe_2As_2 и при 2.9 К для $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ с $x = 0.1$ (в дальнейшем обозначаемый **(K, Na)122**) в согласии с данными магнитных измерений. Относительное остаточное сопротивление $RRR = \rho(300 \text{ К})/\rho(5 \text{ К})$ составляет 120 для **(K, Na)122**, при этом $\rho(5 \text{ К}) \approx 3.82 \text{ мк}\Omega \cdot \text{см}$, в то время как для KFe_2As_2 $RRR \approx 380$ и $\rho(5 \text{ К}) \approx 1.44 \text{ мк}\Omega \cdot \text{см}$. Таким образом, поведение T_c в зависимости от концентрации допанта в **(K, Na)122** значительно отличается от такового в системах Na111 и Ba122, что может свидетельствовать о различных механизмах спаривания в этих железопниктидах. Теоретически было показано [378, 379], что в СП с анизотропным параметром порядка, имеющем нули на по-

верхности Ферми, немагнитные примеси могут сильно подавлять T_c , тогда как магнитные примеси действуют также, как и в обычных СП (распаривательный механизм Абрикосова-Горькова). Мы исследовали влияние магнитных примесей (замещение Fe на 3d и 4d металлы), чтобы убедиться в быстром подавлении сверхпроводимости с увеличением уровня допирования в $K(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$, $TM = Co, Rh, Cr, Ru$. В таблице 15 объединены данные по образцам K122 с замещением в проводящем слое.

Таблица 15. Свойства образцов $K(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$ в нормальном и СП состоянии. Значения x определены методом РСМА. Величины T_c определены из измерений сопротивления, приведенных на рис. 69

Соединение	Флюс	T_c , К	Значение χ_m при 300 К
KFe_2As_2	КАс	3.8	$8 \cdot 10^{-5}$
$K(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$, $x = 0.053$	FeAs	—	$1.03 \cdot 10^{-3}$
$K(Fe_{1-x}Cr_x)_2As_2$, $x = 0.052$	КАс	—	$5.2 \cdot 10^{-4}$
$K(Fe_{1-x}Rh_x)_2As_2$, $x = 0.015$	КАс	3.0	$1.1 \cdot 10^{-3}$
$K(Fe_{1-x}Ru_x)_2As_2$, $x = 0.01$	КАс	2.9	$1.6 \cdot 10^{-3}$

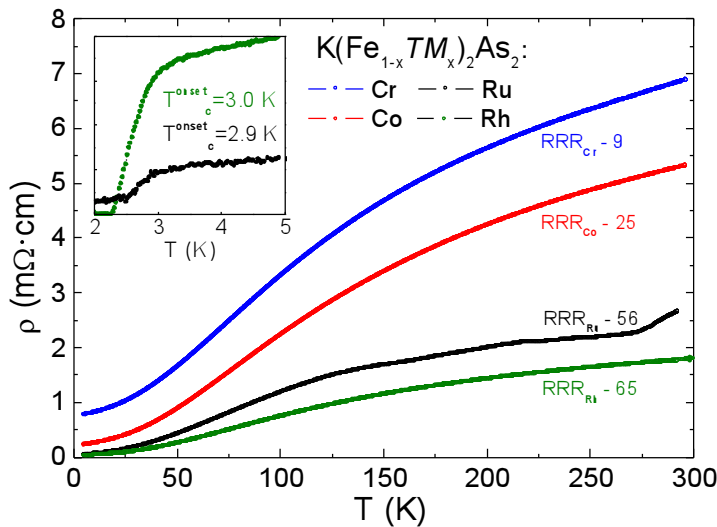


Рис. 69. Т-зависимости электросопротивления образцов $K(Fe_{1-x}TM_x)_2As_2$. На вставке представлена низкотемпературная часть с переходом в СП состояние для $TM = Rh, Ru$

Таким образом, уже при содержании допанта 1 ат.% T_c значительно понижается, а при 5 ат.% допанта сверхпроводимость полностью подавляется, как и предсказано теорией.

4.8. Анизотропия сверхпроводящей щели в $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$

Предположение об анизотропном параметре порядка в системах K122 было проверено изучением поведения удельной теплоемкости кристаллов KFe_2As_2 и $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ между 0.1 и 10 К. Кривые удельной теплоемкости, снятые в нулевом поле, представлены

на рис. 70, А. Скачок теплоемкости, соответствующий переходу в сверхпроводящее состояние, наблюдается для всех x в согласии с данными магнитной восприимчивости. Из рис. 70, В ясно видно, что удельная теплоемкость в нормальном состоянии практически не меняется при изменении содержания натрия в пределах погрешности масс образцов. Электронная составляющая удельной теплоемкости изменяется линейно с температурой, указывая на обычное поведение Ферми-жидкости в согласии с данными магнитных измерений. Оцененное значение коэффициента Зоммерфельда $\gamma_n \approx 100$ мДж/моль·К² для всех образцов хорошо согласуется с литературными данными по KFe_2As_2 [380-383]. Для дальнейшего сравнения мы будем рассматривать KFe_2As_2 , и $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ с $x \approx 0.1$, обозначаемые в дальнейшем **K122** и **(K,Na)122** соответственно. На рис. 70 видны аномалии при 2.75 К для **(K,Na)122** и 3.5 К для **K122**, что согласуется с T_c образцов по данным транспортных и магнитных измерений. Величина скачка $\Delta C/T_c \sim 40$ мДж/моль·К² для **(K,Na)122** и ~ 46 мДж/моль·К² для KFe_2As_2 . Низкотемпературная область показана на врезке к рис. 70, А. На ней ясно видна квадратичная зависимость $C(T)$ для обоих кристаллов.

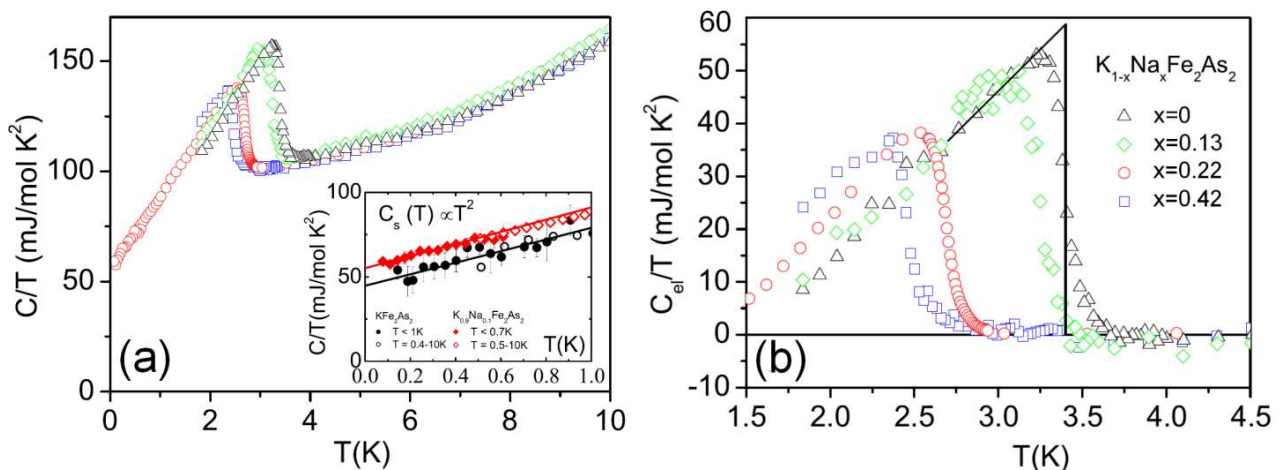


Рис. 70. А – Кривые удельной теплоемкости для KFe_2As_2 и $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, снятые в нулевом поле. На вставке приведена квадратичная зависимость $C(T)$ vs T для **K122** и **(K,Na)122**. В – Электронный вклад, связанный со сверхпроводящим переходом $C_{el}(T)/T = [C(0, T) - C(V, T)]$, где $C(0, T)$ – удельная теплоемкость в нулевом поле, $C(V, T)$ – удельная теплоемкость в поле $V > V_{c2}$, V_{c2} – верхнее критическое поле.

Полевая зависимость C/T при $T = 0.5$ К, полученная из измерений удельной теплоемкости в разных полях, представлена на рис. 71. Наблюдаемая зависимость типа \sqrt{V} вместе с температурной зависимостью типа T^2 позволяют сделать вывод о d-волновом характере сверхпроводящего параметра порядка для $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, по крайней мере для $x \approx 0.1$.

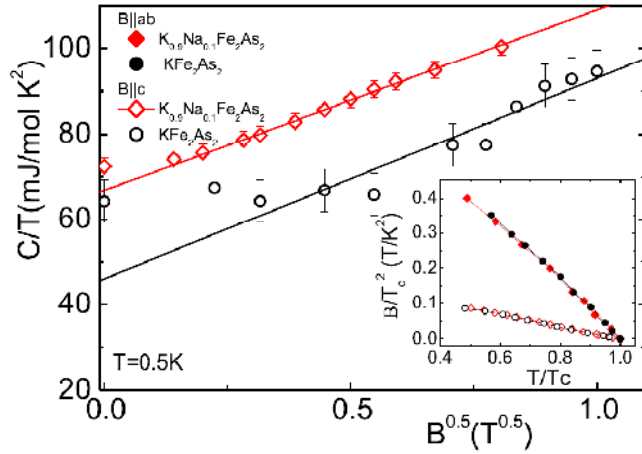


Рис. 71. Полевая зависимость C/T при $T = 0.5$ К, на вставке приведены нормированные зависимости верхнего критического поля для $K122$ и $(K,Na)122$

Температурная зависимость удельной теплоемкости в сверхпроводящем состоянии позволяет определить, имеются ли узлы в щелевой функции. Так, экспоненциальное уменьшение C в обыкновенном s -волновом сверхпроводнике вызвано конечномерной щелью в спектре квазичастиц. Однако в случае узлов сверхпроводящей щели квазичастицы возникают в основном вблизи этих узлов. В этом случае спектр возбуждения квазичастиц имеет вид $E_k = \hbar \sqrt{v_F^2 k_{\perp}^2 + v_{\Delta}^2 k_{\parallel}^2}$, где k_{\perp} и k_{\parallel} – волновые векторы, перпендикулярные и параллельные листам поверхности Ферми, v_F – перенормированная Ферми-скорость в плоскости в узловой точке, $v_{\Delta} = \partial \Delta / \hbar \partial k$ – градиент щели в узловой точке, связанный с дисперсией квазичастиц вдоль поверхности Ферми. Это ведет к линейной зависимости плотности состояний от энергии. В двумерном случае плотность состояний определяется как

$$N_{SC}(E) = \sum_i \frac{E}{\pi \hbar^2 v_F^i v_{\Delta}^i},$$

где суммирование ведется по всем узлам. Так как оба кристалла представляют собой сильно анизотропные материалы, двумерное приближение является обоснованным. В этом случае должно наблюдаться квадратичное температурное поведение удельной теплоемкости при низких температурах $C \sim \alpha_{SC} T^2$, где

$$\alpha_{SC} (\text{mJ/mol K}^3) \approx 0.283 \frac{\gamma_{el} (\text{mJ/mol K}^2)}{\Delta_0 (\text{meV})}$$

в соответствии с [384-386]. Используемое здесь уравнение было получено в рамках БКШ-теории, однако оно хорошо работает для купратов с сильным спариванием, поэтому можно ожидать его применимость и в случае пниктидов. Это уравнение верно, если эффекты рассеяния на примесях и влияние магнитного поля невелики. Наблюдаемое T^2 -поведение обоих кристаллов указывает на то, что эти условия удовлетворены. Энергетическая щель Δ_0 здесь принимается равной для всех зон при $T = 0$ К, γ_{el} – перенормированный коэффи-

циент Зомерфельда в нормальном состоянии, т.е. среднее значение по всем листам поверхности Ферми, \mathcal{N} – безразмерный фактор, учитывающий анизотропию Ферми-скорости в положениях узлов. Как следует из предварительных расчетов из первых принципов для k -зависимости плотности состояний вблизи уровня Ферми с учетом анизотропных спиновых флуктуаций, $\mathcal{N} \sim 1.1-1.15$. Этот интервал значений следует из преобладающего вклада двух внутренних листов поверхности Ферми вокруг Γ -точки в зоне Бриллюэна, который немного подавляется за счет отличной анизотропии третьего листа. Плотность состояний этих трех листов составляет примерно 90% от общей плотности состояний. Результирующая анизотропия согласуется также со значением щели, полученным в расчетах на основе теории Элиашберга (см. ниже).

Для анализа низкотемпературного поведения удельной теплоемкости было использовано соотношение: $C = \gamma_r T + \alpha T^2 + \beta_3 T^3$, где кубический член следует из фононного вклада и определяется из температурного поведения теплоемкости в нормальном состоянии. Остальные члены отражают магнитный вклад кластерного стекла αT^2 в соответствии с [387] и электронный вклад $\gamma_r T$. Аппроксимация кривой удельной теплоемкости при $T \leq 0.4$ К дает $\gamma_r = 44.8$ мДж/моль·К² и $\alpha = 33.7$ мДж/моль·К³ для **K122** и $\gamma_r = 55.2$ мДж/моль·К² и $\alpha = 35.4$ мДж/моль·К³ для **(K,Na)122**. В [387] было показано, что остаточный коэффициент Зоммерфельда γ_r может быть вызван фазой кластерного стекла. Достаточно большее значение γ_r для **(K, Na)122** объясняется эффектом разрушения куперовских пар за счет беспорядка, в согласии с данными по электросопротивлению кристалла. Тем не менее, стоит заметить, что квадратичное поведение теплоемкости при низких температурах не может быть объяснено только вкладом кластерного стекла, однако определяется электронными свойствами в сверхпроводящем состоянии. Оцененный вклад кластерного стекла в квадратичный член αT^2 составляет $\alpha_{CG} \approx 2$ мДж/моль·К³ для **K122** и $\alpha_{CG} \approx 0$ мДж/моль·К³ для **(K,Na)122**. Таким образом, T^2 -зависимость удельной теплоемкости вызвана в основном возбуждениями квазичастиц вблизи узлов сверхпроводящей щели. С учетом приведенных оценок можно сделать вывод, что $\alpha_{SC} = 32(3)$ мДж/моль·К³ для **K122** и $\alpha_{SC} = 35(1)$ мДж/моль·К³ для **(K,Na)122**. Такой значительный T^2 -вклад в низкотемпературной области свидетельствует о d -волновом характере щелевой функции.

Теперь мы перейдем к анализу констант спаривания с помощью теории Элиашберга. Константы спаривания λ_{SF} , связанная со спиновыми флуктуациями, и λ_{ph} , связанная с фононным вкладом, вместе с бозонными спектральными частотами $\alpha^2 F(\omega)$ определяют значение щели и T_c . Широкая спектральная плотность для межзонных спиновых флуктуа-

ций, обнаруженная методом неупругого нейтронного рассеяния [388], выражается цией

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{\lambda_{sf} \Gamma_{sf}}{\pi} \frac{\omega}{\omega^2 + \Gamma_{sf}^2},$$

где $\Gamma_{sf} = 7.9$ мэВ. Для фононов предполагается узкий лоренцовский спектр с шириной 0.5 мэВ и средним значением $\omega_{ph} \approx 20$ мэВ. В нашей упрощенной изотропной однозонной модели, рассматриваемой здесь для d-волнового сверхпроводящего параметра порядка, фононный вклад не входит в выражение для сверхпроводящей щели из симметричных соображений. В данном случае электрон-фононное спаривание ведет к небольшому уменьшению T_c и Δ_0 в отличие от s^\pm -типа, где Δ_0 и T_c увеличиваются при учете межзонного электрон-фононного взаимодействия. Для воспроизведения экспериментально наблюдаемой T_c в **K122** необходимо положить значение $\lambda_{\phi,SF} \sim 0.64 = 0.8 \lambda_{z,SF}$, где первый член описывает силу взаимодействия, а второй – перенормировку массы (в изотропном s-волновом случае $\lambda_{\phi,SF} = \lambda_{z,SF}$). Это значение константы спаривания вместе с рассчитанным фононным вкладом $\lambda_{ph} = 0.2$ [382] дают общую константу спаривания $\lambda_{z,tot} \approx 1$. В результате мы получаем $\Delta_0^{ET} \approx 0.75$ мэВ, что близко к значению, предсказываемому БКШ-теорией $\Delta_0^{BCS} \approx 0.65$ мэВ, рассчитанному из отношения $2\Delta_0/T$ для d-волнового сверхпроводника в двумерном случае:

$$\frac{2\Delta_0^{BCS}}{k_B T_c} = \frac{4\pi}{\gamma_E \sqrt{e}} \approx 4.28,$$

где γ_E – постоянная Эйлера, $\gamma_E = 1.781$. Найденное значение $\lambda_{z,tot}$ соответствует режиму с умеренно сильным спариванием. Рассматривая изотропный случай ($\mathcal{Z} = 1$) и одинаковую щелевую функцию для всех зон и используя экспериментально найденный коэффициент $\gamma_{el} = 52-68$ мДж/моль \cdot К², можно оценить, что Δ_0^{exp} находится в пределах 0.4-0.7 мэВ, что близко к значению, найденному выше теоретически. Это значение также близко к величинам, полученным в случае двухзонной модели со слабым спариванием [383, 389]. Однако наличие второй меньшей щели Δ_2 с заметным вкладом в плотность состояний [383, 389] привело бы к сильно завышенному (в три или более раз) значению α_{SC} по сравнению с экспериментально найденным. Таким образом, такая многозонная модель может быть исключена. Следует также отметить, что наблюдаемое значение скачка $\Delta C/T_c \gamma_{el} \approx 0.7-0.9$ близко к теоретически предсказанному значению 0.95 для d-волнового сверхпроводника. Следовательно, предложенная однозонная модель с d-волновым характером сверхпроводимости хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Теперь мы сравним экспериментальное значение α_{SC} с полученным в модели «октетной» узловой структуры, предложенной в работе [390]. В этом случае поведение

удельной теплоемкости при низких температурах также описывается квадратичным законом. Однако экспериментальное значение α_{SC} слишком велико для единственной щели с октетной структурой в середине листа поверхности Ферми, описанной в [390]. Таким образом, можно утверждать, что предложенный недавно s^{\pm} -сценарий с узлами на определенном листе поверхности Ферми кажется маловероятным для объемного образца, как следует из данных по теплоемкости. Несмотря на многозонную топологию $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$, эти фазы ведут себя как однозонные d-волновые сверхпроводники с соответствующими узлами на всех листах поверхности Ферми.

Рассмотрим полученные результаты в контексте имеющихся данных по симметрии параметра порядка для различных семейств железопниктидов. Из рис. 72 видно, что приведенный скачок удельной теплоемкости $\Delta C_{el}/T_c$ при $T = T_c$ является монотонной функцией T_c . Наши данные по ΔC_{el} для образцов $K_{1-x}Na_xFe_2As_2$ и литературные данные для образцов KFe_2As_2 с различными T_c вместе с опубликованными значениями ΔC_{el} для некоторых других железопниктидных сверхпроводников представлены на рис. 72.

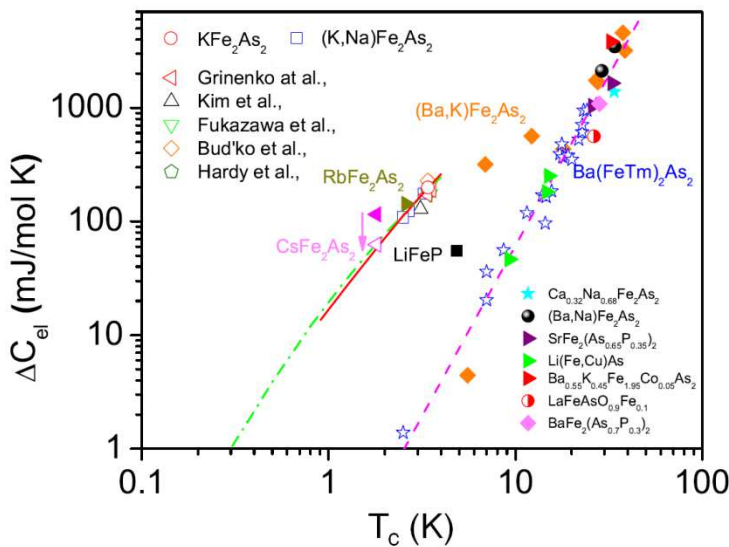


Рис. 72. Два семейства железосодержащих сверхпроводников на основе зависимости $\Delta C_{el}(T_c)$

Можно видеть, что представленные сверхпроводники делятся на два семейства на основе зависимости $\Delta C_{el}(T_c)$. Наиболее крупное семейство с $\Delta C_{el} \sim T_c^3$ включает подавляющее большинство известных железопниктидов. Большая часть этих сверхпроводников, как полагают, проявляет s^{\pm} -параметр порядка. Стехиометрический $LiFeAs$, считающийся одним из чистейших сверхпроводников на основе железа [289, 391], также ложится на шкалу БНК (названную по фамилиям авторов Будько-Ни-Кэнфилд). Это подтверждает предположение [392], что кубическая зависимость $\Delta C_{el}(T_c)$ не может быть объяснена только внешними факторами, как, например, сильным разрушением куперовских пар за счет рассеяния на примесях. В противоположность этому, второе семейство проявляет температурную зависимость $\Delta C_{el}(T_c)$, вызванную разрушением куперовских пар

на примесях за счет дефектности, возникающей при синтезе образцов, как в случае KFe_2As_2 , или за счет введения примесей, как в случае $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. В соответствии с данными по измерению удельной теплоемкости [393] и теплопроводности [394] соединение CsFe_2As_2 также является сверхпроводником с узлами сверхпроводящей щели. Надо отметить, что более высокое значение ΔC_{e1} для CsFe_2As_2 может быть связано с необычно высоким значением коэффициента Зоммерфельда в нормальном состоянии $\gamma_n^{\text{Cs}} = 184$ мДж/моль·К². Как видно из рис. 72 поведение ΔC_{e1} для CsFe_2As_2 подчиняется той же закономерности, что и в случае KFe_2As_2 , если домножить эту величину на $\gamma_n^{\text{K}}/\gamma_n^{\text{Cs}}$, где γ_n^{K} – типичное значение номинального коэффициента Зоммерфельда для образцов KFe_2As_2 . Значение ΔC_{e1} для RbFe_2As_2 по данным [395] лежит очень близко к значению для KFe_2As_2 . Однако для этого соединения предложена безузловая модель s-волновой щели на основе данных μSR [396]. Кроме того, было обнаружено неэкспоненциальное T²-поведение лондоновской глубины проникновения, что типично и для других железопниктидов [392, 396]. Таким образом, можно было бы ожидать, что RbFe_2As_2 должен находиться на кривой БНК. Для определения параметра порядка в этом соединении необходимы дальнейшие исследования. Наконец, некоторые соединения не попадают ни в одно из двух семейств. Среди них $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [397] с $0.7 < x < 1$ и LiFeP [398]. Общей чертой этих фаз является наличие узлов в сверхпроводящей щели. Надо отметить, что для $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ также были обнаружены узлы сверхпроводящей щели, однако, как видно из рис. 72, этот сверхпроводник лежит на шкале БНК.

Таким образом, кристаллы KFe_2As_2 и $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.13$) были изучены методом измерения удельной теплоемкости. Большой квадратичный температурный вклад и полевая зависимость типа \sqrt{B} при низких температурах позволяют сделать вывод о наличии узлов в сверхпроводящей щели. Из экспериментальных данных была оценена величина щели $\Delta(0) \sim 0.4\text{-}0.7$ мэВ. Это значение, как и величина T_c , хорошо согласуются со значениями, рассчитанными в рамках теории Элиашберга для однозонного d-волнового сверхпроводника с умеренно сильным электрон-бозонным спариванием. Исследуемая система является редким примером d-волновой сверхпроводимости в железопниктидах.

4.9. Синтез $K_xFe_{2-y}Se_2$ и исследование влияния допирования кобальтом на микроструктуру композита

Открытие сверхпроводимости в системах с электронным и химическим фазовым разделением $A_xFe_{2-y}Se_2$ (A = щелочной металл или Tl) поставило под вопрос не только общность механизмов куперовского спаривания в железопниктидах и железохалькогенидах, но и наличие однозначной связи структура – свойство в последних. Это диктуется, в частности, особенностями получения сверхпроводящих образцов $A_xFe_{2-y}Se_2$ с применением процедуры закаливания, что приводит к формированию сверхструктурных упорядочений/разупорядочений, уникальных для каждого конкретного образца. Однако до сих пор остается неясным, чем различаются сверхпроводящие и несверхпроводящие частично разупорядоченные образцы, получающиеся в одной и той же системе при минимальных различиях в режиме роста и закаливания, и меняется ли микроструктура сверхпроводящей и изолирующей фаз при допировании.

Для проведения исследований нами были получены образцы $K_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$ с номинальным содержанием Co 5 ат.% в виде крупных золотистых пластинок размерами до $5 \times 5 \times 0.2$ мм³ с металлическим блеском. Необходимо упомянуть, что выращивание монокристаллов из нестехиометрических расплавов и инконгруэнтный характер плавления исследуемых соединений обуславливает различие состава кристалла и исходного расплава. Состав полученных монокристаллов по данным РСМА был близок для образца, содержащего и не содержащего кобальт в своем составе – $K_{0.84(3)}Fe_{1.78(3)}Se_2$ и $K_{0.84(3)}Fe_{1.77(1)}Co_{0.03(1)}Se_2$ соответственно. Кристаллы были найдены на верхушке тигля, тогда как на дне остались FeSe и α -Fe, образовавшиеся в ходе реакции. Магнитные измерения показали, что недопированный образец $K_xFe_{2-y}Se_2$ 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. Методом порошковой рентгеновской дифракции показано, что при замещении на кобальт увеличивается соотношение параметров c/a , хотя значение c/a для соединения KCo_2Se_2 ($a = 3.794$ Å, $c = 13.570$ Å) сравнимо с $K_xFe_{2-y}Se_2$.

Таблица 16. Образцы $K_xFe_{2-y}Se_2$ и $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$.

Образец	Стартовый состав	Состав по данным РСМА	Параметры		С.О. Fe	T_c , К
			a , Å	c , Å		
KFS	$K_{0.8}Fe_2Se_2$	$K_{0.84(3)}Fe_{1.78(3)}Se_2$	3.923(2)	14.005(3)	1.77	17
KFCS	$K_{0.8}(Fe_{0.95}Co_{0.05})_2Se_2$	$K_{0.84(3)}Fe_{1.77(1)}Co_{0.03(1)}Se_2$	3.911(3)	14.130(2)	1.75	–

Как уже отмечалось, вопрос о влиянии упорядочения вакансий железа в $K_xFe_{2-y}Se_2$ на появление сверхпроводимости в этой системе остается предметом дискуссий, поэтому было проведено исследование микроструктуры сверхпроводящих селенидов железа методами электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. Исследование микроструктуры сверхпроводящего образца $K_xFe_{2-y}Se_2$ и несверхпроводящего аналога $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$ методами электронной дифракции и высокоугловой темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что в полученных образцах присутствуют по крайней мере три типа сверхструктур, а также протяженные области с неупорядоченным распределением вакансий железа.

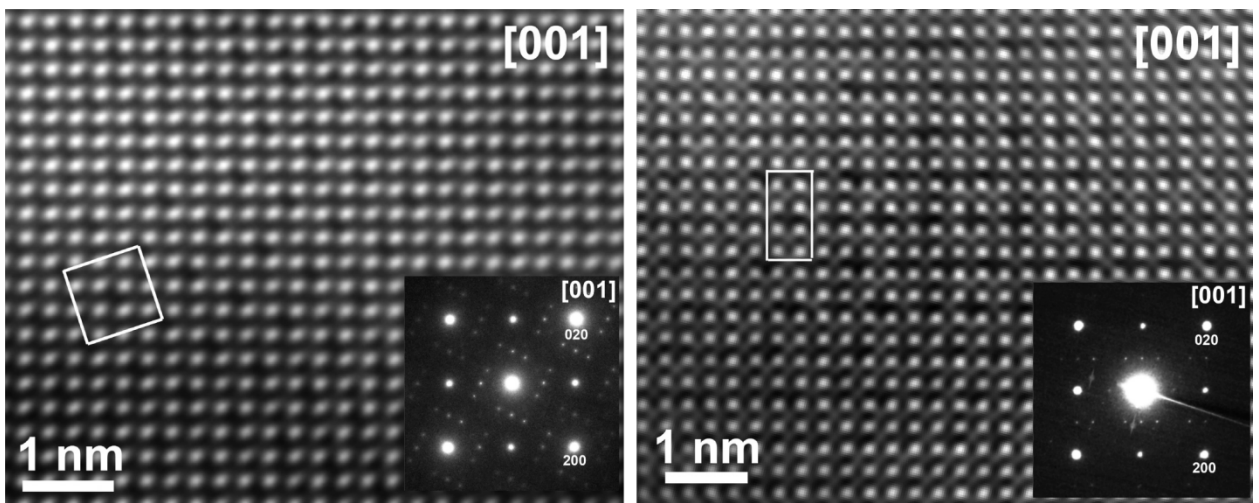


Рис. 73. HAADF-STEM микрофотографии образца KFS в направлении [001]. На вставке даны электронограммы, содержащие рефлексы сверхструктуры I (слева), и сверхструктуры II (справа)

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 $ThCr_2Si_2$). Наличие этого типа сверхструктуры вызывает пятикратное увеличение объема элементарной ячейки, и сверхструктура I предполагает состав $K_xFe_{1.6}Se_2$. Сверхструктура II, обнаруженная нами впервые в образцах $K_xFe_{2-y}Se_2$, ведет к понижению симметрии до ромбической (пр. группа $Ibam$). Соответствующие параметры новой ячейки связаны с исходными параметрами соотношениями ячейки $a_{II} = a_s\sqrt{2} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $b_{II} = 2a_s\sqrt{2} \approx 11 \text{ \AA}$. При таком варианте упорядочения Fe-вакансий состав области монокристалла, в которой реализуется этот тип сверхструктуры, должен отвечать формуле $K_xFe_{1.5}Se_2$. Сверхструктура III типа, обнаруженная на изображениях электронной дифракции монокристаллических образцов, присутствует на электронных микрофотографиях высокого разрешения в виде чередующихся рядов атомов с различной яркостью и расстоянием между рядами $\sim 5.5 \text{ \AA}$.

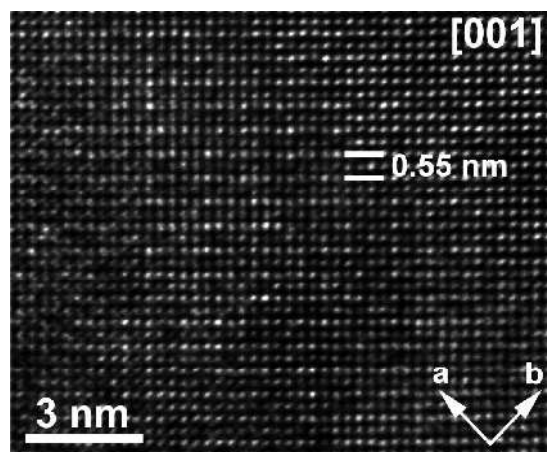


Рис. 74. HRTEM изображение участка образца KFSr упорядоченными вакансиями типа III

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 селенидных систем. Предположительно, сверхструктурное упорядочение в подрешетке щелочного металла в случае $K_xFe_{2-y}Se_2$ не удастся зафиксировать методом HAADF-STEM из-за $Z_K < Z_{Fe}$, а также из-за большей 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 закаливания, проводили в тройной системе Rb-Fe-Se без дополнительного допирования.

4.10. Получение фаз $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ и исследование их морфологии и физических свойств

Кристаллы фаз общей формулы $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ с различным содержанием рубидия и железа были выращены из расплава с применением процедуры закаливания. В процессе оптимизации синтетических условий (изменение состава исходной реакционной смеси, температурного режима, материала контейнера) была получена серия из 6 образцов **RFS1 – RFS6**. Систематическое изучение композиционной диаграммы позволило найти узкий регион исходных составов, приводящих к получению образцов желаемой стехиометрии. При росте кристаллов из исходных смесей с составами, выходящими за границы экспериментально найденной оптимальной области, большое количество различных фаз, как то $Rb_2Fe_4Se_5$ (вариант структурного типа $ThCr_2Si_2$ с упорядоченными вакансиями железа), тетрагональная модификация $FeSe_{1.5}$ или $RbFe_2Se_3$ (структурный тип $CsCu_2Cl_3$, пр.гр. *Стсн*), могут быть получены в виде примесей или основных фаз. Важно также отметить, что для воспроизводимого синтеза исследуемых композитов необходим строгий контроль как за термодинамическими параметрами системы, так и за кинетикой процесса роста.

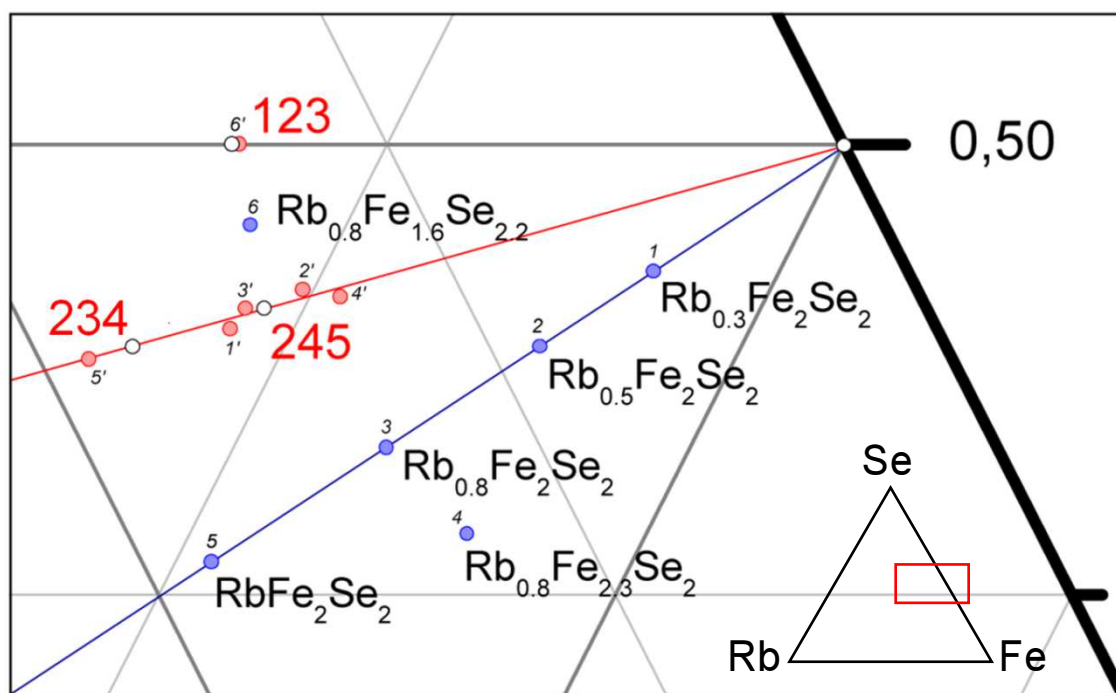


Рис. 75. Треугольник составов для тройной системы Rb-Fe-Se. Синие точки – стартовые составы, Красные точки – полученные составы по данным PCMA. Красная линия – составы, степень окисления Fe в которых равна +2. Синяя линия – разрез Rb-FeSe

Выявлено, что основная особенность образцов $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ (составы в диапазоне $x = 0.75-0.87$, $y = 0.30-0.35$ по данным PCMA) заключается в их нанокompозитном строении. Так, 00l отражения всех образцов содержат 2 набора рефлексов, отличающихся интенсив-

ностью, от двух фаз с различными параметрами c . Номинальные составы исходных смесей и составы монокристаллов, определенные методом РСМА, приведены в табл. 17 наряду с параметрами c элементарной ячейки основной и минорной фаз, рассчитанными из данных рентгеновской дифракции.

Таблица 17. Образцы в системе Rb-Fe-Se

Образец	Стартовый состав	Состав по данным РСМА	С.О. (Fe)	Параметры c' и c , Å	Γ'/I (008)
RFS1	$\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2.04}\text{Se}_2$	$\text{Rb}_{0.73(3)}\text{Fe}_{1.72(4)}\text{Se}_2$	1.90	14.592(2)/14.790(2)	0.09
RFS2	$\text{Rb}_{0.5}\text{Fe}_{2.04}\text{Se}_2$	$\text{Rb}_{0.75(1)}\text{Fe}_{1.66(3)}\text{Se}_2$	1.96	14.654(6)/14.815(3)	0.73
RFS3	$\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_{2.04}\text{Se}_2$	$\text{Rb}_{0.75(5)}\text{Fe}_{1.69(5)}\text{Se}_2$	1.92	14.565(2)/14.759(3)	0.9
RFS4	$\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2.04}\text{Se}_2$	$\text{Rb}_{0.86(1)}\text{Fe}_{1.61(2)}\text{Se}_2$	1.95	14.572(6)/14.799(3)	0.19
RFS5	$\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2.3}\text{Se}_2$	$\text{Rb}_{0.87(2)}\text{Fe}_{1.60(4)}\text{Se}_2$	1.96	14.599(8)/14.853(9)	0.11
RFS6	$\text{RbFe}_{2.04}\text{Se}_2$	$\text{Rb}_{1.06(7)}\text{Fe}_{1.53(5)}\text{Se}_2$	1.92	14.149(4)/14.5	0.07
RFS7	$\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2.2}$	RbFe_2Se_3	2.50	— ^a	—

^aПр. гр. *Стмт*, параметры ячейки $a = 9.510(5)$ Å, $b = 11.581(4)$ Å, $c = 5.638(4)$ Å

На SEM микрофотографиях поверхности кристаллов видны светлые и темные полосы толщиной 50-200 нм, пересекающиеся с образованием прямоугольной сетки (см. рис. 76). Наблюдаемый фазовый контраст может означать, что минорная фаза отличается по составу от основной, играющей роль матрицы. Из литературных данных [163] известно, что направления полос совпадает с кристаллографическим направлением [110]. Благодаря своей слоистой структуре, кристаллы $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ легко расщепляются на пластинки в плоскости ab , поэтому микрофотографии монокристаллов **RFS1** и **RFS2**, приведенные на рис. 76, демонстрируют преимущественно поверхность 001 . Кроме того, на поверхности образцов наблюдаются террасы, характерные для кристаллов слоистого строения.

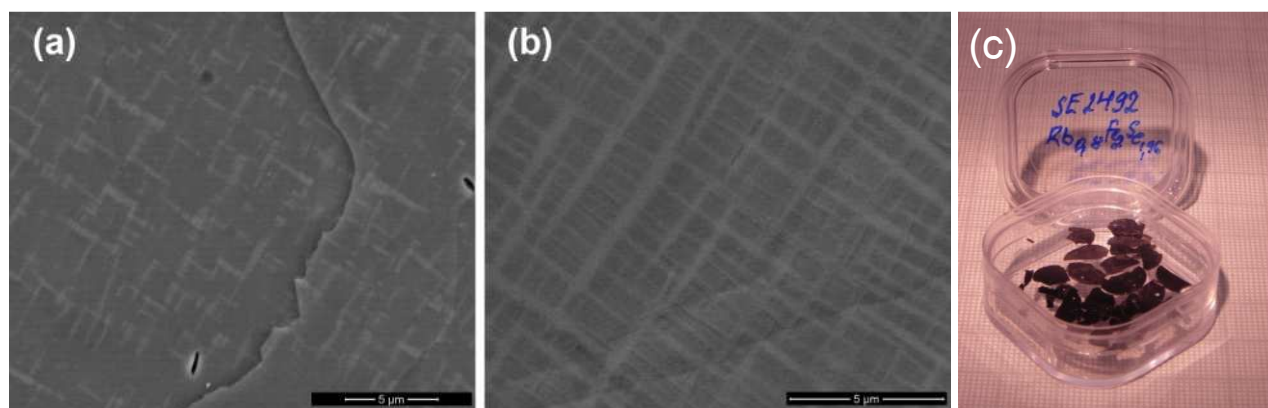


Рис. 76. SEM микрофотографии поверхности (А) сверхпроводящего **RFS1** и (В) несверхпроводящего **RFS2** кристаллов и внешний вид кристаллов $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (С)

Таким образом, образцы **RFS1** и **RFS2** имеют близкий состав и сходную морфологию, хотя неоднородность поверхности гораздо слабее выражена в случае образца **RFS1**, что отражается в появлении на его микрофотографиях более светлых островков, окруженных темными областями по сравнению с образцом **RFS2**, проявляющим периодическое чередование светлых и темных областей. Однако при этом образец **RFS1** демонстрирует переход в сверхпроводящее состояние, а **RFS2** нет. Поэтому в дальнейшем исследовании было проведено сравнение структуры и сверхструктуры этих двух образцов методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, а также изучение их магнитных и транспортных свойств, в т.ч. на локальном уровне.

Дифрактограммы образцов **RFS1** и **RFS2**, записанные на дифрактометре RigakuD/MAX 2500 с лучшим отношением сигнал/шум, чем для обычного лабораторного дифрактометра, представлены на рис. 77.

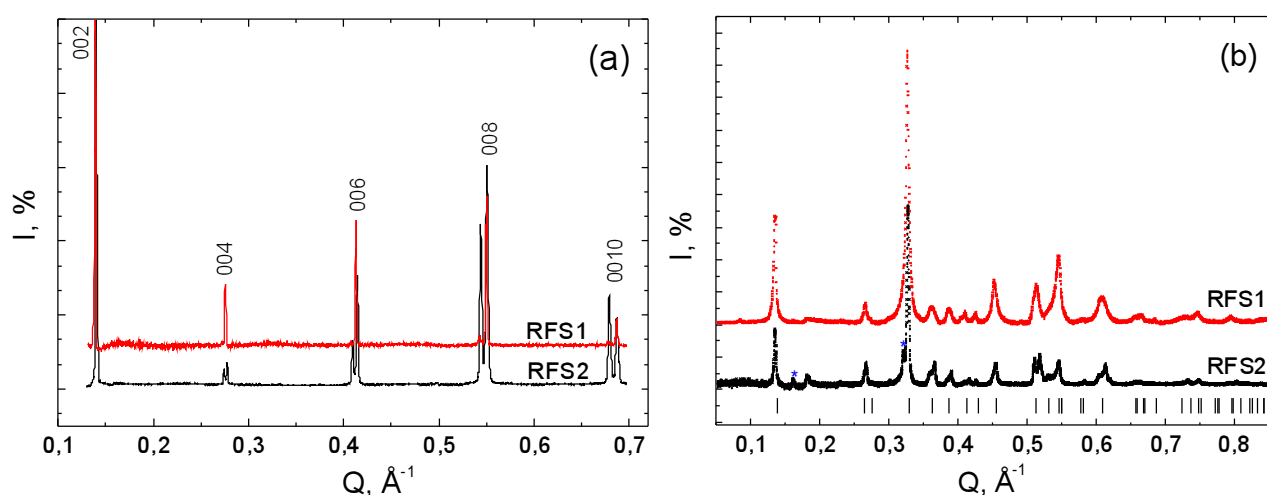


Рис. 77. Дифрактограммы образцов **RFS1** и **RFS2**. А - 00 l отражения, В – дифрактограммы образцов, полученных при перетирании монокристаллов $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. Звездочкой обозначены рефлексы, принадлежащие примесной фазе $\text{FeSe}_{1-\delta}$ [4]

Интерпретация рентгеновских данных осложнена тем фактом, что для обоих образцов характерна микронеоднородность и относительно низкая кристалличность, ведущие к значительному уширению брегговских рефлексов, особенно в случае сверхпроводящего образца **RFS1**. Внимательное исследование полученных дифрактограмм выявило присутствие сверхструктурных рефлексов, которые можно отнести к фазе $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 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 рефлексы, которые можно проиндцировать в ромбической сингонии с параметрами $a = 5.441(1) \text{ \AA}$, $b = 10.929(2) \text{ \AA}$, $c = 14.801(2) \text{ \AA}$ (I-центрировка). На дифрактограмме несверхпроводящего образца **RFS2** наблюдается несколько рефлексов, запрещенных для объемноцентрирован-

ной ячейки. Эти дополнительные рефлексы могут быть проиндицированы 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 этой фазы ниже метрической, в действительности эта фаза принадлежит к ромбической кристаллической системе (см. ниже).

На рис. 78, А представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости ниже 40 К для сверхпроводящего монокристаллического образца **RFS1** ($T_c = 23.6 \text{ K}$) в магнитном поле 20 Э, приложенном параллельно плоскости ab . Предельное значение диамагнитного отклика указывает на то, что величина мейсснеровского экранирования составляет около 35%. Нужно отметить, что это значение для соединений $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ в общем случае не пропорционально объемной доле сверхпроводящей фазы в образце [314]. Магнитная восприимчивость ZFC насыщается ниже 4 К. Ширина перехода составляет около 20 К, что свидетельствует о характерной неоднородности образца.

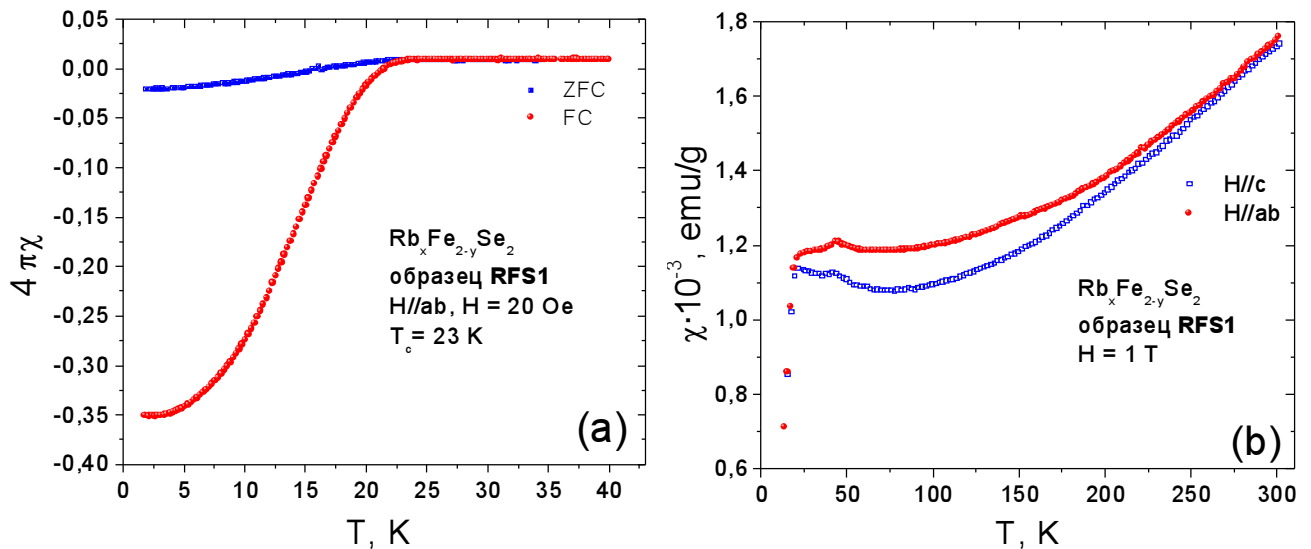


Рис. 78. Кривые магнитной восприимчивости **RFS1**; А – $H = 20 \text{ Э}$, $H//ab$, охлаждение в режимах ZFC и FC. T_c определялась как температура бифуркации FC и ZFC кривых. В – $H = 1 \text{ Т}$, охлаждение в режиме ZFC.

На рис. 78, В показаны кривые магнитной восприимчивости сверхпроводящего образца в поле 1 Т, приложенном параллельно и перпендикулярно оси c при температурах от 10 К до 300 К. При высоких температурах обе кривые совпадают, однако они начинают расходиться в районе 190 К. Эта температура совпадает с максимумом электросопротивления (см. ниже) и является точкой структурного перехода, связанного с упорядочением вакансий железа [312]. Соотношение между $\chi (H//ab)$ и $\chi (H//c)$ и их схожая слабая температурная зависимость являются свойствами анизотропного антиферромагнетика, что также подтверждает преобладание фазы $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ в сверхпроводящем образце [307].

Рис. 79 демонстрирует температурную зависимость электрического сопротивления сверхпроводящего образца, измеренного в плоскости кристалла. При высоких температурах наблюдается термически активированная проводимость, характерная для полупроводников. При 190 К наблюдается максимум сопротивления, ниже 190 К – металлический характер сопротивления вплоть до перехода в сверхпроводящее состояние при 24 К.

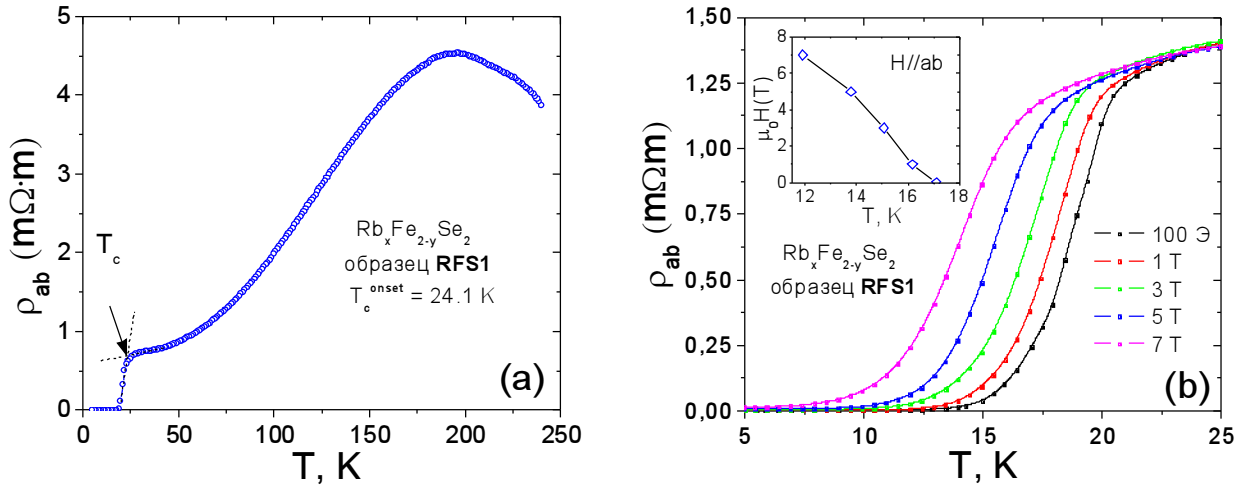


Рис. 79. А – Т-зависимость электросопротивления образца **RFS1**; В – полевая зависимость сопротивления вблизи T_c , на вставке приведена зависимость $H_{c2}(T)$ в направлении $H//ab$. Измерения проводились при охлаждении после нагревания в нулевом поле

Удельное сопротивление монокристалла $Rb_{0.73(6)}Fe_{1.72(4)}Se_2$ при 230 К составляет 4.5 мОм·см, что значительно превышает типичные значения удельного сопротивления для большинства сверхпроводящих пниктидов железа, являющихся при нормальных условиях металлическими проводниками [153]. Температурная зависимость сопротивления в полях до 7 Т, приложенных параллельно плоскости ab , показана на рис. 79, В. На врезке показано температурнозависимое поведение верхнего критического поля $H_{c2}(T)$, оцененного по критерию 90%-ного падения сопротивления по сравнению с нормальным состоянием. Значение $H_{c2}(0\text{ К})$ может быть вычислено по формуле Вертхамера-Гельфанда-Хоэнберга для одной щели [372], $H_{c2}(0\text{ К}) = -0.693[dH_{c2}/dT]T_c$, где множитель $[dH_{c2}/dT]T_c$ рассчитывается из наклона кривой $H_{c2}(T)$ при $T = T_c$. Оценка дает значение около 20 Т.

Несверхпроводящий образец **RFS2** демонстрирует полупроводниковый тип проводимости во всем температурном диапазоне (рис. 80, В). Магнитное поведение **RFS2** в широком диапазоне температур может быть описано модифицированным законом Кюри-Вейса, $\chi = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0 + \chi_1 T$, где C – постоянная Кюри, T – температура, Θ – константа Вейса, χ_0 и $\chi_1 T$ – дополнительные вклады в магнитную восприимчивость χ . Эффективный

магнитный момент на атоме Fe (μ_{eff}) зависит от приложенного поля и составляет $0.07 \mu_B$ на атом Fe в поле 1000 Э и $0.22 \mu_B$ на атом Fe в поле 1 Т .

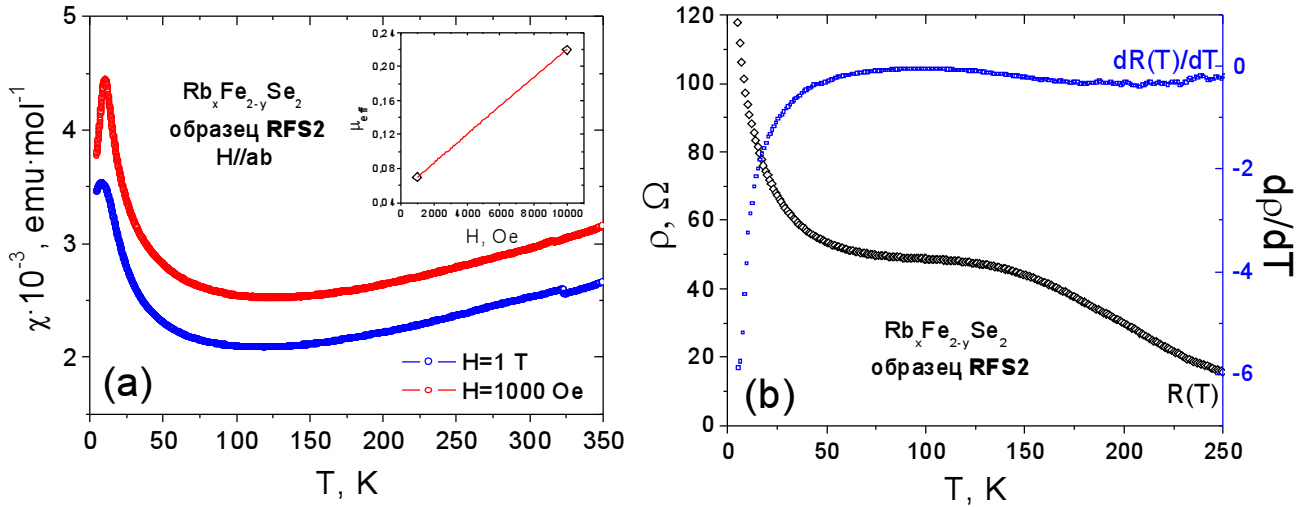


Рис. 80. А – Т-зависимость магнитной восприимчивости образца **RFS2**. На вставке приведен магнитный момент на атоме Fe при комнатной температуре в полях $H = 1000 \text{ Э}$ и 1 Т , В – кривая электросопротивления образца **RFS2**

Таким образом, исследуемые образцы проявляют схожие составы и морфологию, но различающиеся параметры решетки и разные физические свойства, что может являться следствием тонких структурных различий.

4.11. Выявление микроструктурных особенностей сверхпроводящего и несверхпроводящего образцов $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$

Изучение образцов, полученных в системе Rb-Fe-Se, выявило богатое разнообразие структурных особенностей, таких как упорядочение вакансий железа и фазовое разделение, сходное с описанным для системы K-Fe-Se [40, 42, 43].

Серия электронограмм, снятых в различных направлениях для сверхпроводящего образца, представлена на рис. 81 и 82. Наиболее яркие отражения соответствуют базовой тетрагональной объемноцентрированной субъячейке типа ThCr_2Si_2 с параметрами $a_s = b_s \approx 3.9 \text{ \AA}$, $c_s \approx 14.5 \text{ \AA}$. Менее интенсивные пятна относятся к различным сверхструктурным рефлексам. На электронограммах можно найти по крайней мере три набора сверхструктурных отражений. Первый набор сверхструктурных рефлексов, показанный на рис. 81, А-D может быть проиндцирован в хорошо известной объемноцентрированной тетрагональной ячейке [34, 38, 39, 399, 400] с параметрами $a_I = b_I = a_s \sqrt{5} \approx 8.7 \text{ \AA}$, $c_I = c_s = 14.5 \text{ \AA}$, пр. гр. $I4/m$, в дальнейшем обозначаемой сверхструктура I. Описанная элементарная ячейка построена на векторах $a_I = 2a_s + b_s$, $b_I = -a_s + 2b_s$.

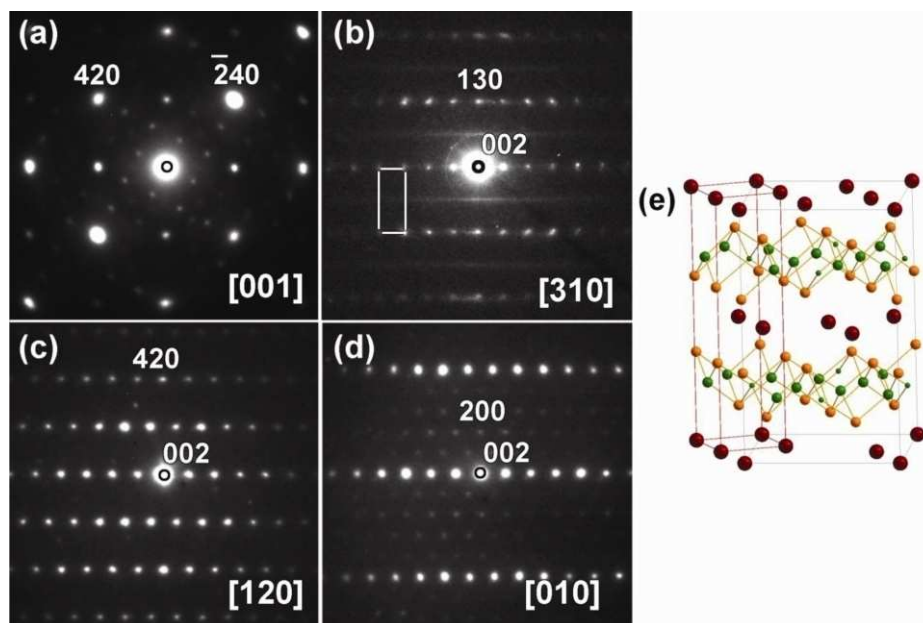


Рис. 81. Электронная дифракция вдоль направлений А – [001], В – [310], С – [120] и D – [010] для сверхпроводящего образца RFS1. Рефлексы относятся к сверхструктуре I. Е – Элементарная ячейка сверхструктуры I. Красным контуром показана исходная ячейка. Атомы Rb обозначены красным цветом, Fe – зеленым, Se – оранжевым. Размер сферы качественно отражает заселенность соответствующих позиций

На рис. 82, А показана комбинация двух типов сверхструктурных рефлексов в направлении [001]. Каждый из наборов отражений может быть проиндицирован в ромбической системе. Элементарные ячейки сверхструктур II и III построены на векторах $a_{II} = a_s + b_s$, $b_{II} = 2(a_s - b_s)$ (сверхструктура II) и $a_{III} = a_s + b_s$, $b_{III} = a_s - b_s$ (сверхструктура III). Параметры ячеек при этом $a_{II} = a_s\sqrt{2} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $b_{II} = 2a_s\sqrt{2} \approx 11 \text{ \AA}$, $c_{II} = c_s = 14.5 \text{ \AA}$ (сверхструктура II) и $a_{III} = b_{III} = a_s\sqrt{2} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $c_{III} = c_s = 14.5 \text{ \AA}$ (сверхструктура III). Для трехмерной реконструкции обратного пространства и определения пространственной группы для каждой сверхструктуры были дополнительно использованы электронограммы в направлениях [010], [101] и [100]. Сверхструктура I характеризуется наличием диффузной полосы на расстоянии $\frac{1}{2} [130]$ в зоне [310] (относительно собственной ячейки, см. рис. 81, В) параллельной направлению [001], что указывает на разупорядочение вдоль оси c .

Отличительной чертой электронограмм со сверхструктурными отражениями типа II и III вдоль ромбического направления [010] является наличие рефлексов $10l$. Дифракционные изображения с $l = 2n$ наблюдаются для сверхструктуры II, в то время как для сверхструктуры III наблюдаются два типа дифракций, содержащих либо отражения с $l \neq 2n$, либо с $l = 2n$. Для описания сверхструктуры II было учтено предположение, сделанное в [43], где утверждалось, что симметрия фазы с упорядоченными вакансиями атомов железа, соответствующей описанной выше сверхструктуре II, не выше $Ibam$. Правила по-

гасания, ведущие к появлению рефлексов $10l$ с $l \neq 2n$ в ромбическом направлении $[100]$ (рис. 82, D), удовлетворены в пространственной группе $I222$, которая является максимальной подгруппой $Ibam$. Координатные системы групп $I222$ и $Ibam$ связаны унитарной матрицей трансформации со сдвигом начала координат $(0, 0, \frac{1}{4})$. Понижение симметрии ведет к расщеплению позиций железа $8g$ на $4g$ и $4h$, позиций $4b$ на $2b$ и $2d$ и позиций $4a$ на $2a$ и $2c$. Элементарная ячейка, соответствующая пространственной группе $I222$, имеет параметры $a_{II} = a_s \sqrt{2} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $b_{II} = 2a_s \sqrt{2} \approx 11 \text{ \AA}$, $c_{II} = 14.5 \text{ \AA}$.

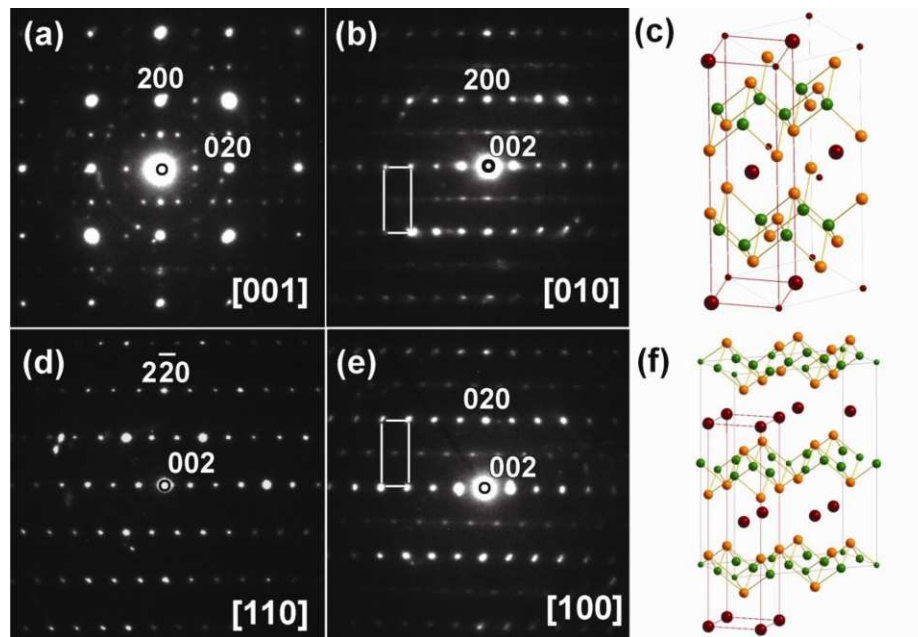


Рис. 82. Электронограммы, содержащие рефлексы сверхструктур II и III. В направлении А – $[001]$ показана комбинация II+III, В – рефлексы с $l = 2n$ в направлении $[010]$, относящиеся к II, Е – рефлексы с $l \neq 2n$ в направлении $[100]$, относящиеся к II и/или III. Зона $[110]$, D одинакова для II и III. Сверхструктура III представлена на панели C, сверхструктура II – на F

Сверхструктура III была описана с учетом литературных данных [41, 43], из которых следует, что дополнительное сверхструктурное отражение $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ может быть вызвано не упорядочением вакансий железа, а упорядочением в подрешетке щелочного металла. Поиск возможных подгрупп группы $I4/mmm$, связанных с упорядочением атомов щелочного металла, был произведен с помощью программы ISODISTORT [401], позволяющей генерировать различного типа искажения, вызванные соответствующими неприводимыми представлениями исходной пространственной группы. В качестве единственного параметра искажения было выбрано упорядочение в подрешетке рубидия, поиск возможных подгрупп производился по всем «особенным» k -точкам в терминологии программы [401]. Наблюдаемые сверхструктурные отражения могут соответствовать пространственной группе $Cmcm$, сгенерированной неприводимым представлением $X1+$ группы $I4/mmm$. При этом элементарная ячейка построена на векторах $a_{III}' = c_s$, $b_{III}' = a_s + b_s$, $c_{III}' = -a_s + b_s$. С

целью сохранить исходное направление оси c удобно привести данную ячейку к нестандартному выбору осей в группе $Amm2$. Элементарная ячейка с пространственной группой $Amm2$ имеет параметры $a_{III} = b_{III} = a_s\sqrt{2} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $c_{III} = 14.5 \text{ \AA}$. Два наблюдаемых варианта дополнительных рефлексов в направлении $[110]$ исходной субъячейки могут быть, таким образом, описаны как $10l$ или $01l$ отражения в направлениях $[010]$ и $[100]$ соответственно для ромбической ячейки, построенной, как описано выше.

Другой важной особенностью сверхпроводящего образца является отсутствие рефлексов $\frac{1}{2}\frac{1}{2}l$ в направлении $[110]$, что может быть связано с моноклинным искажением. Это искажение ясно видно на рис. 83, при этом угол между осями a и c составляет примерно 87° . Важно отметить, что моноклинному искажению сопутствует двойникование с общей плоскостью двойникования (001) .

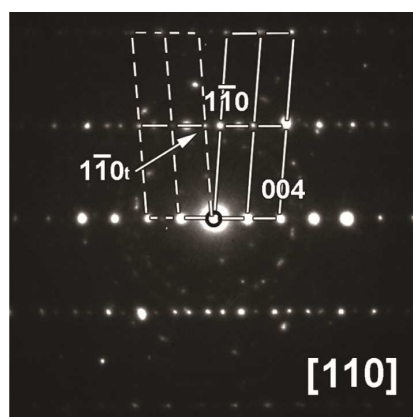


Рис. 83. Моноклинное искажение с $\beta \sim 87^\circ$ в сверхпроводящем образце RFS1 с сопутствующим ему двойникованием (общая плоскость двойникования (001))

Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое на рентгеновских порошковых дифрактограммах уширение пиков может быть связано с понижением симметрии, непосредственно наблюдаемым с помощью электронной дифракции. Моноклинно искаженная ячейка может быть описана в пространственной группе $I2/m$ ($C2/m$ в стандартной установке) с параметрами $a_m = b_m \approx 3.9 \text{ \AA}$, $c_m \approx 14.5 \text{ \AA}$, $\beta \approx 87^\circ$. Эта структурная модель воспроизводит дифракционную картину в направлении $[010]$, показанную на рис. 83. Справедливо предположить, что сосуществование нескольких структурно близких фаз в одном монокристалле может вызывать значительные внутренние напряжения, приводящие к наблюдаемому моноклинному искажению.

Необходимо отметить значительное различие электронограмм сверхпроводящего и несверхпроводящего образцов. Дифракционные изображения в направлениях $[001]$, $[100]$ и $[110]$ для несверхпроводящего образца приведены на рис. 84. На электронограмме в направлении $[001]$ ясно видны рефлексы 010 и 100 в дополнение к базовым рефлексам исходной субъячейки. Кроме того, на электронограмме в направлении $[110]$ (рис. 84, В) наблюдается диффузная полоса на расстоянии $\frac{1}{2} [-110]$, параллельно направлению $[001]$,

схожая с той, что наблюдалась и в случае сверхпроводящего образца (см. рис. 81, В). Во многих случаях было также обнаружено слабое ромбическое искажение ($b/a = 1.06$).

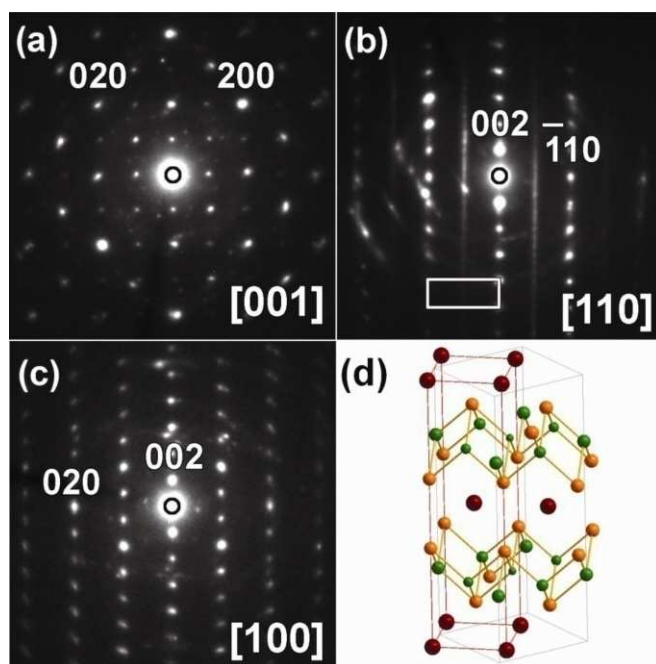


Рис. 84. Электронная дифракция в направлениях [001], [100] и [110] для несверхпроводящего образца **RFS2** и сверхструктура IV, D

Появление дополнительных отражений для несверхпроводящего образца может быть связано с новым вариантом упорядочения железных вакансий, который не наблюдался для сверхпроводящего образца. Поиск подобного варианта упорядочения, исходя из исходной пространственной группы $I4/mmm$, был произведен с помощью программы ISODISTORT [401]. Упорядочение атомов железа было выбрано как единственный параметр искажения, поиск производился по всем «особенным» k -точкам [401]. Было показано, что наблюдаемые условия погасания могут соответствовать пространственной группе $Pcsm$, сгенерированной неприводимым представлением X_4 - группы $I4/mmm$. Соответствующая элементарная ячейка построена на векторах $a_{IV} = a_s + b_s$, $b_{IV} = -a_s + b_s$, $c_{IV} = c_s$ со сдвигом начала координат $(\frac{1}{2}, 1, 0)$. При таком преобразовании происходит расщепление $4d$ позиций Fe исходной пространственной группы на позиции $2e$, $2h$, $2g$ и $2f$ подгруппы.

Электронные микрофотографии вдоль направления [010] представлены на рис. 85-86. Они подтверждают наличие частично разупорядоченной фазы как в сверхпроводящем, так и в несверхпроводящем образцах. При этом сверхпроводящий образец является даже более упорядоченным по сравнению с несверхпроводящим. На рис. 85 представлена микрофотография относительно большого участка несверхпроводящего образца.

Микроструктура этой зоны весьма неоднородна и включает несколько упорядоченных участков (А) и разупорядоченные области (В).

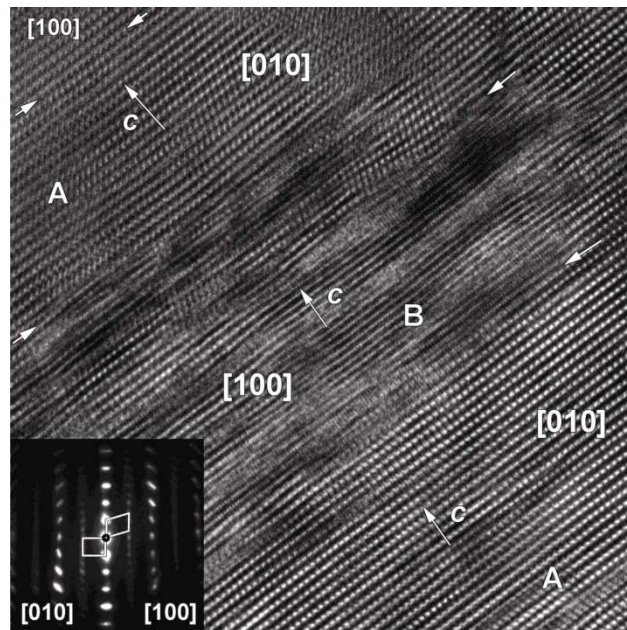


Рис. 85. Микрофотография высокого разрешения образца RFS2. Микроструктура весьма неоднородна и включает несколько упорядоченных участков (А) и разупорядоченные области (В)

На рис. 86 изображена микрофотография сверхпроводящего образца. Следует отметить, что наблюдаемые особенности микроструктуры сильно зависят от толщины образца. На тонких краях кристалла наблюдается четкая слоистая структура типа 122 в соответствии с литературными данными [10]. Компьютерная симуляция изображения производилась на основе модели $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$, пр. гр. $I4/m$, параметры ячейки $a_I = b_I \approx 8.7 \text{ \AA}$, $c_I \approx 14.5 \text{ \AA}$ с заселенностью железа, равной 1 в позициях $16i$ и 0.15 в позициях $4d$. Структурная модель, использованная для симуляции, представлена на рис. 81, Е. Изображение представляет ряды сгруппированных в квадраты ярких пятен, разделенные темными полосами и повторяющиеся с интервалами 0.74 нм. Для выбранного значения фокуса яркие пятна соответствуют пространству между атомами Rb и Se. Атомы Rb отображаются в виде темных точек в центрах квадратов. Атомы Fe представлены как едва видимые серые точки между рядами ярких пятен.

С увеличением толщины образца контраст может изменяться вследствие присутствия областей с упорядочением вакансий железа или щелочного металла в объеме кристалла. Для сверхпроводящего образца на микрофотографиях наблюдается два варианта контраста, которые соответствуют электронограммам с двумя различными наборами дополнительных отражений. Симуляция изображения проводилась с использованием предложенной модели сверхструктуры III, пр. гр. $Ammn$, параметры ячейки $a_{III} = b_{III} \approx 5.5$

\AA , $c_{III} \approx 14.5 \text{ \AA}$ с полной заселенностью позиций Fe и Se и с заселенностью Rb, равной 0.3 в позициях $2a$ и 1 в позициях $2c$. Структурная модель представлена на рис. 82, С. В направлении $[010]$ изображение представляет собой сложный набор пятен различной яркости, сгруппированных в кластеры, отходящие друг от друга на расстояние 0.7 нм в направлении оси c и 0.55 нм в направлении оси b .

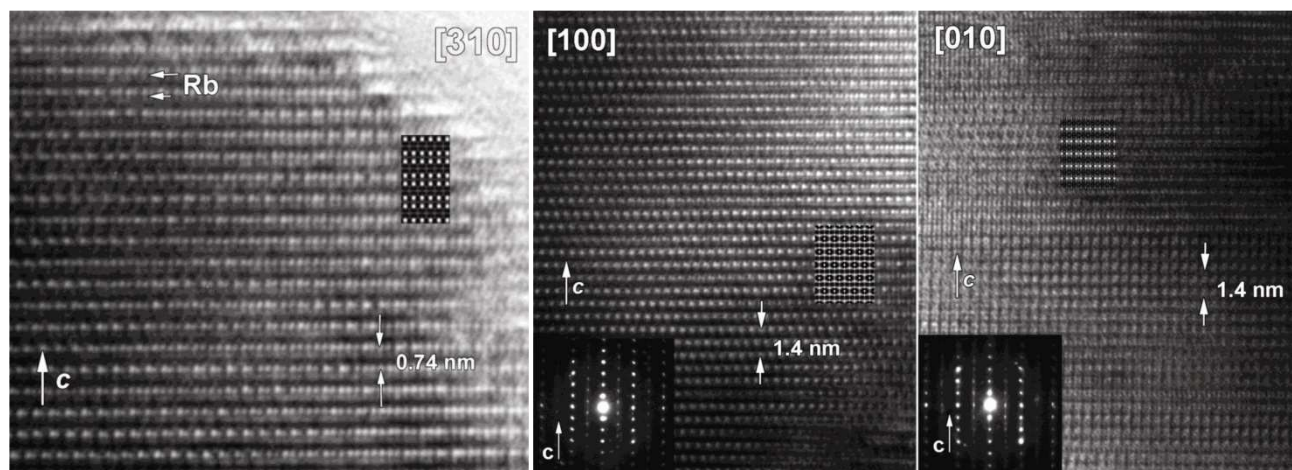


Рис. 86. Микрофотографии высокого разрешения образца RFS1. Симуляция изображения в направлении $[310]$ основана на модели $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$, пр. гр. $I4/m$, параметры ячейки $a_I = b_I \approx 8.7 \text{ \AA}$, $c_I \approx 14.5 \text{ \AA}$, толщина образца 6 нм, дефокус -30 нм. Симуляция изображения в направлениях $[100]$ и $[010]$ основана на модели сверхструктуры III, пр. гр. $Ammm$, параметры ячейки $a_{III} = b_{III} \approx 5.5 \text{ \AA}$, $c_{III} \approx 14.5 \text{ \AA}$, толщина образца 13.2 нм и 6.6 нм, дефокус -65 нм и -20 нм соответственно

Для заданных в симуляции значений толщины образца и дефокуса наиболее яркие пятна отображают пространство между атомами Rb в позициях $2a$ и $2c$. В направлении $[100]$ микрофотография представлена как квазигексагональная сетка из ярких пятен, соответствующих атомам Rb в позициях $2c$. Симулированное изображение хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемым, что подтверждает правильность предложенной модели.

Таким образом, система Rb-Fe-Se показывает богатое разнообразие структурных особенностей вследствие присущей образцам микронеоднородности. Сравнение сверхпроводящего и несверхпроводящего образцов показало, что чередование упорядоченных и разупорядоченных областей на поверхности кристалла характерно для обоих типов образцов и потому не является предпосылкой сверхпроводимости. Было показано, что в сверхпроводящем образце реализуется более сложный набор сверхструктур. Кроме хорошо известной сверхструктуры типа $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ (пр. гр. $I4/m$) было обнаружено два других типа сверхструктур, характерных только для сверхпроводящего образца. Для несверхпроводящего образца наблюдается отличный вариант сверхструктуры, вызванный упорядочением вакансий железа в плоскости ab . Кроме того, только для сверхпроводящего образца наблюдается моноклинное искажение, приводящее к пространственной группе $I2/m$. Это

искажение, вероятно, является характеристикой только сверхпроводящего образца и может быть вызвано внутренними напряжениями вследствие сосуществования нескольких родственных фаз в пределах одного монокристалла. Внутреннее напряжение, выраженное в моноклинном искажении, может являться одним из главных факторов, необходимых для появления сверхпроводимости в системе Rb-Fe-Se.

Важно отметить, что часть наблюдаемых в сверхпроводящем образце сверхструктур, связанных с упорядочением вакансий железа, была ранее найдена в несверхпроводящем образце $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$. Тот факт, что схожая микроструктура в плоскости ab наблюдается как в сверхпроводящем, так и в несверхпроводящем образцах с разными щелочными металлами, может свидетельствовать о том, что структурное упорядочение не влияет значительно на появление сверхпроводимости. 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 этой работе.

4.12. Исследование электронного спектра сверхпроводящего $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ методом внутренней Андреевской спектроскопии на микротрещине

Исследования сверхпроводящих свойств $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ (**RFS1**) проводились при помощи изучения $I(V)$ - и dI/dV -характеристик, полученных на наноступеньках на поверхности криогенных сколов образцов этих соединений при $T = 4.2$ К (техника "break-junction"). Согласно теории Кюммеля, эффект многократных андреевских отражений вызывает появление избыточного тока на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) SnS-контактов при малых смещениях, а также появление субгармонической щелевой структуры (СГС) на спектрах – серии минимумов динамической проводимости контакта при смещениях $V_n = 2\Delta/en$, где Δ – величина сверхпроводящей щели, n – номер андреевского рефлекса (для стопочного контакта $V_n = 2\Delta N/en$, где N – число контактов в стопке). С увеличением порядкового номера n относительная амплитуда минимума понижается, а количество наблюдаемых андреевских рефлексов зависит от соотношения длины свободного пробега квазичастиц и диаметра контактной области (для исследованных контактов $n < 3$). В случае двухщелевого сверхпроводника должны наблюдаться две СГС, соответствующие каждой из щелей.

На рис. 87 показаны ВАХ (тонкие линии) и их производные dI/dV (жирные линии) для одиночного (кривые синего цвета) и стопочного ($N = 2$, кривые темно-желтого цвета) контактов на микротрещине, полученных последовательной механической перестройкой.

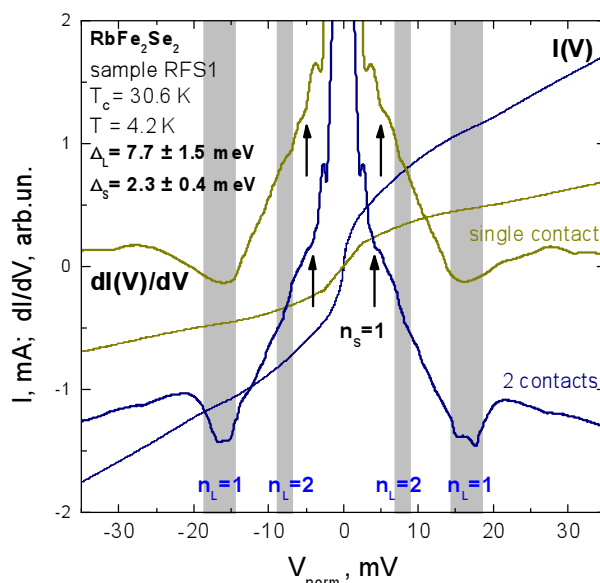


Рис. 87. Вольтамперные характеристики и динамическая проводимость одиночного SnS-контакта (линии темно-желтого цвета) и стопки из 2 SnS-контактов (линии синего цвета; $I(V)$ и dI/dV нормированы на одноконтактные характеристики). Положения минимумов субгармонической щелевой структуры, соответствующие большой щели $\Delta_L = 7.7 \pm 1.5$ мэВ, отмечены вертикальными серыми линиями (их ширина отражает 15% погрешность) и значками n_L ; для малой щели $\Delta_S = 2.3 \pm 0.4$ мэВ – стрелками и значками n_S

Избыточный ток на ВАХ при малых смещениях однозначно указывает на то, что контакт находится в баллистическом андреевском режиме. На спектре динамической проводимости одиночного контакта (линии синего цвета) присутствуют минимумы на смещениях $V_{nL=1} \approx 15.5$ мВ, а также перегибы при $V_{nL=2} \approx 7.7$ мВ, которые, в соответствии с формулой для СГС, определяют величину большой щели $\Delta_L \approx 7.7$ мэВ. Также хорошо видна особенность на смещении $V_{nS=1} \approx 4.2$ мВ, которую можно интерпретировать как первый андреевский рефлекс от малой щели $\Delta_S \approx 2.2$ мэВ. Несмотря на то что при перестройке изменились размер и сопротивление контакта (что соответствует изменению угла наклона ВАХ), после нормировки спектра стопочного контакта (т.е. при делении оси смещений на 2) положение минимумов СГС для обеих щелей не изменилось. Следовательно, наши результаты хорошо воспроизводятся (в пределах погрешностей), а наблюдаемые на спектрах особенности нельзя отнести к проявлениям размерных эффектов. Средние значения большой и малой щелей составляют $\Delta_L = 7.7 \pm 1.5$ мэВ, $\Delta_S = 2.3 \pm 0.4$ мэВ. Взяв для оценки величину объемной критической температуры $T_c^{\text{bulk}} = 30.6 \pm 1$ К, полученную из измерений электросопротивления образца (по максимуму производной $dR(T)/dT$), можно вычислить характеристические отношения БКШ для каждой из зон. Для большой щели $2\Delta_L/kT_c^{\text{bulk}} \approx 5.8$ превышает БКШ предел слабой связи 3.52, что, по всей вероятности, является следствием сильного электрон-бозонного взаимо-

действия в зонах с Δ_L ; для малой щели, напротив, $2\Delta_S/kT_c^{\text{bulk}} \ll 3.52$, что говорит о чии наведенной сверхпроводимости в этих зонах в широком интервале температур.

4.13. Выявление зависимостей между особенностями структуры и сверхпроводимостью в семействах 111 и 122

Несмотря на то, что сверхпроводимость в каждой из исследованных в настоящей работе систем имеет свои особенности, наличие общего элемента кристаллической структуры – квазидвумерных слоев $[\text{Fe}X]$, $X = \text{As}, \text{Se}$ обуславливает единый механизм формирования сверхпроводящего состояния в них, который, тем не менее, не может быть описан в рамках классической БКШ-теории. Изученные фазы можно разделить на 2 класса: системы с объемной сверхпроводимостью, к которым относятся производные NaFeAs и KFe_2As_2 , и системы с гранулярной природой сверхпроводимости, к которым относятся $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. В таком свете сравнение структурных особенностей имеет смысл для арсенидных фаз, тогда как селенидные системы требуют отдельного рассмотрения.

KFe_2As_2 и NaFeAs кристаллизуются в разных структурных типах, однако их кристаллическое строение сходно. Расстояния между соседними блоками $[\text{FeAs}]$ в обоих случаях составляют $\sim 6.9 \text{ \AA}$. Расположение слоев $[\text{FeAs}]$ в NaFeAs имеет структурный мотив $t\text{-FeSe}$, тогда как в KFe_2As_2 проводящие слои сдвинуты друг относительно друга. В слое зарядового резервуара фазы 122 содержат плоские сетки из атомов щелочного металла, а фазы 111 включают более компактные гофрированные слои. Сверхпроводимость наблюдается здесь в довольно широкой области электронных состояний железа в диапазоне формальной С.О. Fe от +2 до +2.5 и имеет куполообразный вид зависимости критической температуры от числа дырок, характерный для железопниктидов. Отметим, что для KFe_2As_2 , в отличие от NaFeAs , не наблюдается сочетание сверхпроводящих и магнитных свойств. Это обуславливается значительным изменением топологии поверхности Ферми, а именно формы электронных карманов вблизи точки M, приводящим к невозможности реализации сценария образования волн спиновой плотности, и как следствие, невозможности АФМ упорядочения. Замещение части K на Na не приводит к изменению электронного состояния железа, однако влияет на T_c . Такое влияние напрямую связано со структурными изменениями в элементарной ячейке. 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, и как следствие, к уменьшению T_c . Другой частный случай представляет собой система NaFeAs . Это соединение отличает

от других фаз-родоначальников с С.О. Fe +2 (например, $A\text{Fe}_2\text{As}_2$, $A\text{E} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) наличие перехода в сверхпроводящее состояние при $T = 10 \text{ K}$, не вызванного допированием или приложением внешнего давления. Такое сочетание сверхпроводимости и магнетизма в железопниктидах, по-видимому, обусловлено электронным, а иногда и химическим, как в случае $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, фазовым разделением. В случае NaFeAs это разделение реализуется на уровне сосуществования при $T < T_N$ магнитных доменов с упорядоченным и разупорядоченным состоянием катионов железа, тогда как в $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ оно приобретает характер распада на сравнительно крупные отличающиеся по химическому составу домены с различным типом упорядочения вакансий железа в них. Фазовое разделение как способ сосуществования сверхпроводящего и магнитного порядка обуславливает зависимость T_c от дефектной структуры образца. При замещении части Fe в проводящем слое NaFeAs на d-элементы 9 и 10 групп периодической таблицы Менделеева (Co, Ni, Rh, Pd), магнетизм подавляется сверхпроводимостью в основном за счет увеличения числа электронов в зоне проводимости, без существенных изменений в зонной структуре, в отличие от производных KFe_2As_2 , допированных d-элементами, для которых наблюдается быстрое подавление сверхпроводимости при замещении в проводящих слоях. Для производных NaFeAs четко выражена корреляция между параметрами элементарной ячейки, особенно параметром c , и уровнем допирования. В частности, за счет увеличения числа электронов в зоне проводимости формально электронное допирование слоев $[\text{FeAs}]$ должно приводить к увеличению абсолютной величины отрицательного заряда на атомах As проводящего слоя, а значит, к усилению электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными проводящими слоями и положительно заряженным слоем зарядового резервуара. Это обуславливает уменьшение межслоевого расстояния, и, соответственно, параметра c . В случае формально дырочного допирования (при замещении Fe на Cr, Mn) наблюдается противоположная тенденция. Интересно отметить, что между 3d и 4d-допантами с точки зрения их влияния на сверхпроводящие свойства образцов не наблюдалось существенной разницы, что объяснимо 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. При замещении Fe на $TM = \text{Cr}, \text{Mn}$, приводящем к дырочному допированию проводящего слоя, сверхпроводимость в Na111 подавляется. Разный тип зависимости T_c от концентрации допанта для 111 и 122 арсенидных систем обусловлен разной симметрией параметра порядка (т.е. сверхпроводящей щели в импульсном пространстве): в случае производных NaFeAs наблюдается безузловая щель с

s-симметрией, а в случае KFe_2As_2 и $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ реализуется редкий для железопниктидов тип d-симметрии параметра порядка.

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, сильно зависящих от условий синтеза. Сверхструктурное упорядочение различных типов в подрешетке Fe обнаружено как в сверхпроводящих, так и в несверхпроводящих образцах и не связано с природой атомов A и наличием атомов-допантов (например, Co). Хотя единого мнения о природе сверхпроводящей фазы пока нет, по-видимому, для нее нехарактерно упорядочение вакансий Fe, однако по данным ПЭМ и ЭД экспериментально наблюдается существование упорядочения в подрешетке щелочного металла. Локальное моноклинное искажение и сжатие структуры в плоскости ab , ведущее к резкому увеличению отношения c/a также являются структурными предпосылками сверхпроводимости в системах $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. Несмотря на структурное сходство с арсенидными фазами, влияние замещения в катионной подрешетке не подчиняется закономерностям, выявленным для железарсенидов.

Таким образом, сверхпроводящее основное состояние в исследуемых системах граничит с областью фазового пространства с антиферромагнитными взаимодействиями в подрешетке железа, выражающимися в существовании фаз с дальним магнитным порядком, как в случае NaFeAs или $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, или с локальными магнитными флуктуациями, как в случае KFe_2As_2 . Появление сверхпроводимости во всех случаях обусловлено эффективным подавлением магнитных взаимодействий, которое может быть достигнуто естественным образом, как в формально передопированном дырками KFe_2As_2 , за счет химической модификации, например, электронного допирования в NaFeAs , или, возможно, за счет стабилизации метастабильных сверхпроводящих фаз на наноуровне, как в композитах $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. Применение полученных в данной работе результатов, будь то обоснование симметрии сверхпроводящей щели в KFe_2As_2 , определяющей поведение фазы при допировании, или полуэмпирические подходы, как например, применимость модели «жесткой зоны» в случае NaFeAs или микроструктурные критерии сверхпроводимости в $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, позволяют оптимизировать функциональные свойства железосодержащих сверхпроводников для их потенциального применения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Систематически изучено влияние катионного замещения на сверхпроводимость в соединениях семейств 111 (NaFeAs) и 122 (KFe_2As_2 и $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, 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. Amm 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., Hosono, H. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (11), 2008, 3296.
2. Ren, Z.A., Yang, J., Lu, W., Yi, W., Shen, X.L., Li, Z.C., Che, G.C., Dong, X.L., Sun, L.L., Zhou, F., Zhao, Z.X. Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Nd}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Europhys. Lett.*, 82 (5), 2008, 57002.
3. Wang, C., Li, L.J., Chi, S., Zhu, Z.W., Ren, Z., Li, Y.K., Wang, Y.T., Lin, X., Luo, Y.K., Jiang, S.A., Xu, X.F., Cao, G.H., Xu, Z.A. Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$. *Europhys. Lett.*, 83 (6), 2008, 67006.
4. Hsu, F.C., Luo, J.Y., Yeh, K.W., Chen, T.K., Huang, T.W., Wu, P.M., Lee, Y.C., Huang, Y.L., Chu, Y.Y., Yan, D.C., Wu, M.K. Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$. *PNAS*, 105 (38), 2008, 14262.
5. Chu, C.W., Chen, F., Gooch, M., Guloy, A.M., Lorenz, B., Lv, B., Sasmal, K., Tang, Z.J., Tapp, J.H., Xue, Y.Y. The synthesis and characterization of LiFeAs and NaFeAs . *Physica C: Superconductivity*, 469 (9-12), 2009, 326.
6. Deng, Z., Wang, X.C., Liu, Q.Q., Zhang, S.J., Lv, Y.X., Zhu, J.L., Yu, R.C., Jin, C.Q. A new "111" type iron pnictide superconductor LiFeP . *Europhys. Lett.*, 87 (3), 2009, 37004.
7. Just, G., Paufler, P. On the coordination of ThCr_2Si_2 (BaAl_4)-type compounds within the field of free parameters. *J. Alloys Compd.*, 232 (1-2), 1996, 1.
8. Dagotto, E. Colloquium: the unexpected properties of alkali metal iron selenide superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 85 (2), 2013, 849.
9. Cheng, P., Shen, B., Mu, G., Zhu, X.Y., Han, F., Zeng, B., Wen, H.H. High T_c superconductivity induced by doping rare-earth elements into CaFeAsF . *Europhys. Lett.*, 85 (6), 2009, 67003.
10. Tegel, M., Hummel, F., Lackner, S., Schellenberg, I., Pöttgen, R., Johrendt, D. The layered iron arsenide oxides $\text{Sr}_2\text{CrO}_3\text{FeAs}$ and $\text{Ba}_2\text{ScO}_3\text{FeAs}$. *Z. anorg. allg. Chem.*, 635 (13-14), 2009, 2242.
11. Ivanovskii, A.L. New superconductors based on five-component transition metal oxypnictides. *Russ. Chem. Rev.*, 79 (1), 2010, 1.
12. Ogino, H., Machida, K., Yamamoto, A., Kishio, K., Shimoyama, J., Tohei, T., Ikuhara, Y. A new homologous series of iron pnictide oxide superconductors $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_{n+2}(\text{Al}, \text{Ti})_n\text{O}_y)$ ($n = 2, 3, 4$). *Supercond. Sci. Technol.*, 23 (11), 2010, 115005.
13. Ogino, H., Sato, S., Kishio, K., Shimoyama, J., Tohei, T., Ikuhara, Y. Homologous series of iron pnictide oxide superconductors $(\text{Fe}_2\text{As}_2)[\text{Ca}_{n+1}(\text{Sc}, \text{Ti})_n\text{O}_y]$ ($n = 3, 4, 5$) with extremely thick blocking layers. *Appl. Phys. Lett.*, 97 (7), 2010, 072506.

14. Lohnert, C., Sturzer, T., Tegel, M., Frankovsky, R., Friederichs, G., Johrendt, D. Superconductivity up to 35 K in the Iron Platinum Arsenides $(\text{CaFe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}\text{Pt}_{4-y}\text{As}_8$ with Layered Structures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (39), 2011, 9195.
15. Katrych, S., Rogacki, K., Pisoni, A., Bosma, S., Weyeneth, S., Gaal, R., Zhigadlo, N.D., Karpinski, J., Forro, L. $\text{Pr}_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Te}_{1-x}\text{O}_4$: A layered FeAs-based superconductor. *Phys. Rev. B*, 87 (18), 2013, 180508.
16. Scheidt, E.W., Hathwar, V.R., Schmitz, D., Dunbar, A., Scherer, W., Mayr, F., Tsurkan, V., Deisenhofer, J., Loidl, A. Superconductivity at $T_c=44$ K in $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{NH}_3)_y$. *EPJ B*, 85 (8), 2012, 279.
17. Burrard-Lucas, M., Free, D.G., Sedlmaier, S.J., Wright, J.D., Cassidy, S.J., Hara, Y., Corkett, A.J., Lancaster, T., Baker, P.J., Blundell, S.J., Clarke, S.J. Enhancement of superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer. 2012, arXiv:1203.5046v2.
18. Ginzburg, V.L. Ferromagnetic superconductors. *JETP*, 31, 1956, 202.
19. Kordyuk, A.A., Zabolotnyy, V.B., Evtushinsky, D.V., Yaresko, A.N., Büchner, B., Borisenko, S.V. Electronic band structure of ferro-pnictide superconductors from ARPES experiment. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 26 (9), 2013, 2837.
20. Margadonna, S., Takabayashi, Y., McDonald, M.T., Kasperkiewicz, K., Mizuguchi, Y., Takano, Y., Fitch, A.N., Suard, E., Prassides, K. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor. *Chem. Commun.*, 43, 2008, 5607.
21. Terzieff, P. The paramagnetism of transition-metal substituted Fe_7Se_8 . *J. Phys. Chem. Solids*, 43 (3), 1982, 305.
22. Medvedev, S., McQueen, T.M., Troyan, I.A., Palasyuk, T., Eremets, M.I., Cava, R.J., Naghavi, S., Casper, F., Ksenofontov, V., Wortmann, G., Felser, C. Electronic and magnetic phase diagram of $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nat. Mater.*, 8 (8), 2009, 630.
23. Selte, K., Kjekshus, A., Andresen, A.F. Magnetic structure and properties of FeAs. *Acta Chem. Scand.*, 26 (8), 1972, 3101.
24. Lee, C.H., Iyo, A., Eisaki, H., Kito, H., Fernandez-Diaz, M.T., Ito, T., Kihou, K., Matsuhata, H., Braden, M., Yamada, K. Effect of structural parameters on superconductivity in fluorine-free LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77 (8), 2008, 083704.
25. Zhao, J., Huang, Q., de la Cruz, C., Li, S.L., Lynn, J.W., Chen, Y., Green, M.A., Chen, G.F., Li, G., Li, Z., Luo, J.L., Wang, N.L., Dai, P.C. Structural and magnetic phase diagram of $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and its relation to high-temperature superconductivity. *Nat. Mater.*, 7 (12), 2008, 953.
26. Jeschke, H.O., Mazin, I.I., Valenti, R. Why MgFeGe is not a superconductor. *Phys. Rev. B*, 87 (24), 2013, 241105.
27. Qian, B., Lee, J., Hu, J., Wang, G.C., Kumar, P., Fang, M.H., Liu, T.J., Fobes, D., Pham, H., Spinu, L., Wu, X.S., Green, M., Lee, S.H., Mao, Z.Q. Ferromagnetism in

- CuFeSb: Evidence of competing magnetic interactions in iron-based superconductors. *Phys. Rev. B*, 85 (14), 2012, 144427.
28. Liu, X.F., Matsuishi, S., Fujitsu, S., Hosono, H. MgFeGe as an isoelectronic and isostructural analog of the superconductor LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 85 (10), 2012, 104403.
 29. Bodak, O.I., Gladyshevskii, E.I., Kripyakevich, P.I. Crystal structures of CeFeSi and related compounds. *J. Struct. Chem.*, 11 (2), 1970, 305.
 30. Hlukhyy, V., Hoffman, A., Fässler, T.F. New phases in the 122 family: synthesis, structure and bonding. *Z. anorg. allg. Chem.*, 638 (10), 2012, 1619.
 31. Hoffmann, R., Zheng, C. Making and breaking bonds in the solid state: the thorium chromium silicide (ThCr₂Si₂) structure. *J. Phys. Chem.*, 89 (20), 1985, 4175.
 32. Huan, G., Greenblatt, M., Croft, M. New ternary transition metal chalcogenides AM₂X₂ (A = K, Rb, Cs; M = Co; A = K, M = Ni; X = S, Se): magnetically ordered metals with the ThCr₂Si₂-type structure. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 26 (2), 1989, 193.
 33. Mou, D.X., Zhao, L., Zhou, X.J. Structural, magnetic and electronic properties of the iron-chalcogenide A_xFe_{2-y}Se₂ (A = K, Cs, Rb, and Tl, etc.) superconductors. *Front. Phys.*, 6 (4), 2011, 410.
 34. Bao, W., Huang, Q.Z., Chen, G.F., Green, M.A., Wang, D.M., He, J.B., Qiu, Y.M. A novel large moment antiferromagnetic order in K_{0.8}Fe_{1.6}Se₂ superconductor. *Chin. Phys. Lett.*, 28 (8), 2011, 086104.
 35. Wang, M., Wang, M.Y., Li, G.N., Huang, Q., Li, C.H., Tan, G.T., Zhang, C.L., Cao, H.B., Tian, W., Zhao, Y., Chen, Y.C., Lu, X.Y., Sheng, B., Luo, H.Q., Li, S.L., Fang, M.H., Zarestky, J.L., Ratchiff, W., Lumsden, M.D., Lynn, J.W., Dai, P.C. Antiferromagnetic order and superlattice structure in nonsuperconducting and superconducting Rb_yFe_{1.6+x}Se₂. *Phys. Rev. B*, 84 (9), 2011, 094504.
 36. Li, W., Ding, H., Deng, P., Chang, K., Song, C.L., He, K., Wang, L.L., Ma, X.C., Hu, J.P., Chen, X., Xue, Q.K. Phase separation and magnetic order in K-doped iron selenide superconductor. *Nat. Phys.*, 8 (2), 2012, 126.
 37. Ye, F., Chi, S., Bao, W., Wang, X.F., Ying, J.J., Chen, X.H., Wang, H.D., Dong, C.H., Fang, M.H. Common crystalline and magnetic structure of superconducting A₂Fe₄Se₅ (A = K, Rb, Cs, Tl) single crystals measured using neutron diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 107 (13), 2011, 137003.
 38. Pomjakushin, V.Y., Sheptyakov, D.V., Pomjakushina, E.V., Krzton-Maziopa, A., Conder, K., Chernyshov, D., Svitlyk, V., Shermadini, Z. Iron-vacancy superstructure and possible room-temperature antiferromagnetic order in superconducting Cs_yFe_{2-x}Se₂. *Phys. Rev. B*, 83 (14), 2011, 144410.
 39. Pomjakushin, V.Y., Pomjakushina, E.V., Krzton-Maziopa, A., Conder, K., Shermadini, Z. Room temperature antiferromagnetic order in superconducting X_yFe_{2-x}Se₂ (X = Rb, K): a neutron powder diffraction study. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23 (15), 2011, 156003.

40. Wang, Z., Song, Y.J., Shi, H.L., Wang, Z.W., Chen, Z., Tian, H.F., Chen, G.F., Guo, J.G., Yang, H.X., Li, J.Q. Microstructure and ordering of iron vacancies in the superconductor system $K_yFe_xSe_2$ as seen via transmission electron microscopy. *Phys. Rev. B*, 83 (14), 2011, 140505.
41. Li, J.Q., Song, Y.J., Yang, H.X., Wang, Z., Shi, H.L., Chen, G.F., Wang, Z.W., Chen, Z., Tian, H.F. Collapse of the Fe-vacancy order and successive phase transitions in superconducting $K_xFe_{2-y}Se_2$ ($0.7 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 0.3$). 2013, arXiv:1104.5340v1.
42. Song, Y.J., Wang, Z., Wang, Z.W., Shi, H.L., Chen, Z., Tian, H.F., Chen, G.F., Yang, H.X., Li, J.Q. Phase transition, superstructure and physical properties of $K_2Fe_4Se_5$. *Europhys. Lett.*, 95 (3), 2011, 37007.
43. Kazakov, S.M., Abakumov, A.M., Gonzalez, S., Perez-Mato, J.M., Ovchinnikov, A.V., Roslova, M.V., Boltalin, A.I., Morozov, I.V., Antipov, E.V., Van Tendeloo, G. Uniform patterns of Fe-vacancy ordering in the $K_x(Fe,Co)_{2-y}Se_2$ superconductors. *Chem. Mater.*, 23 (19), 2011, 4311.
44. Cai, P., Ye, C., Ruan, W., Zhou, X.D., Wang, A.F., Zhang, M., Chen, X.H., Wang, Y.Y. Imaging the coexistence of a superconducting phase and a charge-density modulation in the $K_{0.73}Fe_{1.67}Se_2$ superconductor using a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 85 (9), 2012, 094512.
45. Pöttgen, R., Johrendt, D. Materials with ZrCuSiAs-type Structure. *Z. Naturforsch. B*, 63 (10), 2008, 1135.
46. Hosono, H., Matsuishi, S. Superconductivity induced by hydrogen anion substitution in 1111-type iron arsenides. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 17 (2), 2013, 49.
47. Zhu, X.Y., Han, F., Mu, G., Zeng, B., Cheng, P., Shen, B., Wen, H.H. $Sr_3Sc_2Fe_2As_2O_5$ as a possible parent compound for FeAs-based superconductors. *Phys. Rev. B*, 79 (2), 2009, 024516.
48. Chen, G.F., Xia, T.L., Yang, H.X., Li, J.Q., Zheng, P., Luo, J.L., Wang, N.L. Possible high-temperature superconductivity in a Ti-doped A-Sc-Fe-As-O (A = Ca, Sr) system. *Supercond. Sci. Technol.*, 22 (7), 2009, 072001.
49. Ogino, H., Shimizu, Y., Ushiyama, K., Kawaguchi, N., Kishio, K., Shimoyama, J. Superconductivity above 40 K observed in a new iron arsenide oxide $(Fe_2As_2)(Ca_4(Mg, Ti)_3O_y)$. *Appl. Phys. Express*, 3 (6), 2010, 063103.
50. Yu, J. First-principles electronic structure calculations for $Ba_2CuO_2Fe_2As_2$. MS thesis. Hangzhou: Zhejiang University Press. 2013.
51. Eguchi, N., Ishikawa, F., Kodama, M., Wakabayashi, T., Nakayama, A., Ohmura, A., Yamada, Y. Synthesis of New Layered Oxypnictides $Sr_2CrO_2(FeAs)_2$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 82 (4), 2013, 045002.
52. Ogino, H., Matsumara, Y., Katsura, Y., Ushiyama, K., Horii, S., Kishio, K., Shimoyama, J. Superconductivity at 17 K in $(Fe_2P_2)(Sr_4Sc_2O_6)$: a new superconducting layered pnictide oxide with a thick perovskite oxide layer. *Supercond. Sci. Technol.*, 22 (7), 2009, 075008.

53. Zhu, X.Y., Han, F., Mu, G., Cheng, P., Shen, B., Zeng, B., Wen, H.H. Transition of stoichiometric $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ to a superconducting state at 37.2 K. *Phys. Rev. B*, 79 (22), 2009, 220512.
54. Cao, G.H., Ma, Z.F., Wang, C., Sun, Y.L., Bao, J.K., Jiang, S.A., Luo, Y.K., Feng, C.M., Zhou, Y., Xie, Z., Hu, F.C., Wei, S.Q., Nowik, I., Felner, I., Zhang, L., Xu, Z.A., Zhang, F.C. Self-doping effect and successive magnetic transitions in superconducting $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$. *Phys. Rev. B*, 82 (10), 2010, 104518.
55. Ogino, H., Katsura, Y., Horii, K., Shimoyama, J. New iron-based arsenide oxides $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{M}_2\text{O}_6)$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Cr}$). *Supercond. Sci. Technol.*, 22 (8), 2009, 085001.
56. Eisaki, H., Iyo, A., Kito, H., Miyazawa, K., Shirage, P.M., Matsuhata, H., Kihou, K., Lee, C.H., Takeshita, N., Kumai, R., Tomioka, Y., Ito, T. Synthesis and physical properties of LnFeAsO_{1-y} . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77, 2008, 36.
57. Mizuguchi, Y., Hara, Y., Deguchi, K., Tsuda, S., Yamaguchi, T., Takeda, K., Kotegawa, H., Tou, H., Takano, Y. Anion height dependence of T_c for the Fe-based superconductor. *Supercond. Sci. Technol.*, 23 (5), 2010, 054013.
58. Kuchinskii, E.Z., Nekrasov, I.A., Sadovskii, M.V. Anion height dependence of T_c and the density of states in iron-based superconductors. *JETP Lett.*, 91 (10), 2010, 518.
59. Yin, Z.P., Haule, K., Kotliar, G. Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides. *Nat. Mater.*, 10 (12), 2011, 932.
60. Haule, K., Shim, J.H., Kotliar, G. Correlated electronic structure of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Phys. Rev. Lett.*, 100 (22), 2008, 226402.
61. Nekrasov, I., Pchelkina, Z., Sadovskii, M. Electronic structure of new LiFeAs high- T_c superconductor. *JETP Lett.*, 88 (8), 2008, 543.
62. Singh, D.J. Electronic structure and doping in BaFe_2As_2 and LiFeAs : density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 78 (9), 2008, 094511.
63. Cao, C., Dai, J.H. Electronic structure of KFe_2Se_2 from first-principles calculations. *Chin. Phys. Lett.*, 28 (5), 2011, 057402.
64. Moskalenko, V.A. The theory of superconductors with overlapping energy bands. *Sov. Phys. Usp.*, 17 (3), 1974, 450.
65. Suhl, H., Matthias, B.T., Walker, L.R. Bardeen-Cooper-Schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands. *Phys. Rev. Lett.*, 3 (12), 1959, 552.
66. Mazin, I.I., Singh, D.J., Johannes, M.D., Du, M.H. Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (5), 2008, 057003.
67. Liu, R.H., Wu, T., Wu, G., Chen, H., Wang, X.F., Xie, Y.L., Ying, J.J., Yan, Y.J., Li, Q.J., Shi, B.C., Chu, W.S., Wu, Z.Y., Chen, X.H. A large iron isotope effect in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Nature*, 459 (7243), 2009, 64.

68. Shein, I.R., Ivanovskii, A.L. Band structure of a new 16-18 K superconductor LiFeAs compared to $\text{Li}_{0.5}\text{FeAs}$ and LiCoAs . *JETP Lett.*, 88 (5), 2008, 329.
69. Boeri, L., Dolgov, O.V., Golubov, A.A. Is $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ an electron-phonon superconductor? *Phys. Rev. Lett.*, 101 (2), 2008, 026403.
70. Bohnen, K.P., Heid, R., Krauss, M. Phonon dispersion and electron-phonon interaction for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ from first-principles calculations. *Europhys. Lett.*, 64 (1), 2003, 104.
71. Cox, D.L., Maple, M.B. Electronic pairing in exotic superconductors. *Phys. Today*, 48 (2), 1995, 32.
72. Dong, J., Zhang, H.J., Xu, G., Li, Z., Li, G., Hu, W.Z., Wu, D., Chen, G.F., Dai, X., Luo, J.L., Fang, Z., Wang, N.L. Competing orders and spin-density-wave instability in $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$. *Europhys. Lett.*, 83 (2), 2008, 27006.
73. Yildirim, T. Origin of the 150-K anomaly in LaFeAsO : competing antiferromagnetic interactions, frustration, and a structural phase transition. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (5), 2008, 057010.
74. Ma, F., Lu, Z.Y., Xiang, T. Arsenic-bridged antiferromagnetic superexchange interactions in LaFeAsO . *Phys. Rev. B*, 78 (22), 2008, 224517.
75. Mazin, I.I., Johannes, M.D., Boeri, L., Koepf, K., Singh, D.J. Problems with reconciling density functional theory calculations with experiment in ferropnictides. *Phys. Rev. B*, 78 (8), 2008, 085104.
76. Boeri, L., Calandra, M., Mazin, I.I., Dolgov, O.V., Mauri, F. Effects of magnetism and doping on the electron-phonon coupling in BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 82 (2), 2010, 020506.
77. Xia, Y., Qian, D., Wray, L., Hsieh, D., Chen, G.F., Luo, J.L., Wang, N.L., Hasan, M.Z. Fermi surface topology and low-lying quasiparticle dynamics of parent $\text{Fe}_{1+x}\text{Te/Se}$ superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 103 (3), 2009, 037002.
78. Kondo, T., Santander-Syro, A.F., Copie, O., Liu, C., Tillman, M.E., Mun, E.D., Schmalian, J., Bud'ko, S.L., Tanatar, M.A., Canfield, P.C., Kaminski, A. Momentum dependence of the superconducting gap in $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ single crystals measured by angle resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (14), 2008, 147003.
79. Lu, D.H., Yi, M., Mo, S.K., Erickson, A.S., Analytis, J., Chu, J.H., Singh, D.J., Hussain, Z., Geballe, T.H., Fisher, I.R., Shen, Z.X. Electronic structure of the iron-based superconductor LaOFeP . *Nature*, 455 (7209), 2008, 81.
80. Evtushinsky, D.V., Inosov, D.S., Zabolotnyy, V.B., Koitzsch, A., Knupfer, M., Büchner, B., Viazovska, M.S., Sun, G.L., Hinkov, V., Boris, A.V., Lin, C.T., Keimer, B., Varykhalov, A., Kordyuk, A.A., Borisenko, S.V. Momentum dependence of the superconducting gap in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 79 (5), 2009, 054517.
81. Zabolotnyy, V.B., Inosov, D.S., Evtushinsky, D.V., Koitzsch, A., Kordyuk, A.A., Sun, G.L., Park, J.T., Haug, D., Hinkov, V., Boris, A.V., Lin, C.T., Knupfer, M.,

- Yaresko, A.N., Büchner, B., Varykhalov, A., Follath, R., Borisenko, S.V. (π, π) electronic order in iron arsenide superconductors. *Nature*, 457 (7229), 2009, 569.
82. Sato, T., Nakayama, K., Sekiba, Y., Richard, P., Xu, Y.M., Souma, S., Takahashi, T., Chen, G.F., Luo, J.L., Wang, N.L., Ding, H. Band structure and Fermi surface of an extremely overdoped iron-based superconductor KFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 103 (4), 2009, 047002.
 83. Borisenko, S.V., Zabolotnyy, V.B., Evtushinsky, D.V., Kim, T.K., Morozov, I.V., Yaresko, A.N., Kordyuk, A.A., Behr, G., Vasiliev, A., Follath, R., Büchner, B. Superconductivity without nesting in LiFeAs . *Phys. Rev. Lett.*, 105 (6), 2010, 067002.
 84. Borisenko, S.V., Zabolotnyy, V.B., Kordyuk, A.A., Evtushinsky, D.V., Kim, T.K., Morozov, I.V., Follath, R., Büchner, B. One-sign order parameter in iron based superconductor. *Symmetry*, 4 (1), 2012, 251.
 85. Liu, C., Kondo, T., Fernandes, R.M., Palczewski, A.D., Mun, E.D., Ni, N., Thaler, A.N., Bostwick, A., Rotenberg, E., Schmalian, J., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C., Kaminski, A. Evidence for a Lifshitz transition in electron-doped iron arsenic superconductors at the onset of superconductivity. *Nat. Phys.*, 6 (6), 2010, 419.
 86. Chen, F., Xu, M., Ge, Q.Q., Zhang, Y., Ye, Z.R., Yang, L.X., Jiang, J., Xie, B.P., Che, R.C., Zhang, M., Wang, A.F., Chen, X.H., Shen, D.W., Hu, J.P., Feng, D.L. Electronic identification of the parental phases and mesoscopic phase separation of $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ superconductors. *Phys. Rev. X*, 1 (2), 2011, 021020.
 87. Xu, M., Ge, Q.Q., Peng, R., Ye, Z.R., Jiang, J., Chen, F., Shen, X.P., Xie, B.P., Zhang, Y., Wang, A.F., Wang, X.F., Chen, X.H., Feng, D.L. Evidence for an s-wave superconducting gap in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ from angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 85 (22), 2012, 220504(R).
 88. Zhang, Y., Yang, L.X., Xu, M., Ye, Z.R., Chen, F., He, C., Xu, H.C., Jiang, J., Xie, B.P., Ying, J.J., Wang, X.F., Chen, X.H., Hu, J.P., Matsunami, M., Kimura, S., Feng, D.L. Nodeless superconducting gap in $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$) revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Nat. Mater.*, 10 (4), 2011, 273.
 89. Nekrasov, I.A., Pavlov, N.S., Sadovskii, M.V. Doping dependence of correlation effects in $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ superconductors: LDA' plus DMFT investigation. *JETP*, 117 (5), 2013, 926.
 90. Sales, B.C., McGuire, M.A., Sefat, A.S., Mandrus, D. A semimetal model of the normal state magnetic susceptibility and transport properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Physica C: Superconductivity*, 470 (4), 2010, 304.
 91. Zhang, G.M., Su, Y.H., Lu, Z.Y., Weng, Z.Y., Lee, D.H., Xiang, T. Universal linear-temperature dependence of static magnetic susceptibility in iron pnictides. *Europhys. Lett.*, 86 (3), 2009, 37006.
 92. Yan, J.Q., Kreyssig, A., Nandi, S., Ni, N., Bud'ko, S.L., Kracher, A., McQueeney, R.J., McCallum, R.W., Lograsso, T.A., Goldman, A.I., Canfield, P.C. Structural transition and anisotropic properties of single-crystalline SrFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 78 (2), 2008, 024516.

93. Wu, G., Chen, H., Wu, T., Xie, Y.L., Yan, Y.J., Liu, R.H., Wang, X.F., Ying, J.J., Chen, X.H. Different resistivity response to spin-density wave and superconductivity at 20 K in $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 (42), 2008, 422201.
94. McGuire, T.R., Kriessman, C.J. The magnetic susceptibility of chromium. *Phys. Rev.*, 85 (3), 1952, 452.
95. McGuire, M.A., Christianson, A.D., Sefat, A.S., Sales, B.C., Lumsden, M.D., Jin, R. Y., Payzant, E.A., Mandrus, D., Luan, Y.B., Keppens, V., Varadarajan, V., Brill, J.W., Hermann, R.P., Sougrati, M.T., Grandjean, F., Long, G.J. Phase transitions in LaFeAsO : structural, magnetic, elastic, and transport properties, heat capacity and Mössbauer spectra. *Phys. Rev. B*, 78 (9), 2008, 094517.
96. Cimberle, M.R., Canepa, F., Ferretti, M., Martinelli, A., Palenzona, A., Siri, A.S., Tarantini, C., Tropeano, M., Ferdeghini, C. Magnetic characterization of undoped and 15%F-doped LaFeAsO and SmFeAsO compounds. *J. Magn. Mater.*, 321 (19), 2009, 3024.
97. de la Cruz, C., Huang, Q., Lynn, J.W., Li, J.Y., Ratcliff, W., Zarestky, J.L., Mook, H.A., Chen, G.F., Luo, J.L., Wang, N.L., Dai, P.C. Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ systems. *Nature*, 453 (7197), 2008, 899.
98. Nomura, T., Kim, S.W., Kamihara, Y., Hirano, M., Sushko, P.V., Kato, K., Takata, M., Shluger, A.L., Hosono, H. Crystallographic phase transition and high- T_c superconductivity in LaFeAsO:F . *Supercond. Sci. Technol.*, 21 (12), 2008, 125028.
99. Huang, Q., Zhao, J., Lynn, J.W., Chen, G.F., Luo, J.L., Wang, N.L., Dai, P.C. Doping evolution of antiferromagnetic order and structural distortion in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. B*, 78 (5), 2008, 054529.
100. Qureshi, N., Drees, Y., Werner, J., Wurmehl, S., Hess, C., Klingeler, R., Büchner, B., Fernandez-Diaz, M.T., Braden, M. Crystal and magnetic structure of the oxypnictide superconductor $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: a neutron-diffraction study. *Phys. Rev. B*, 82 (18), 2010, 184521.
101. Chen, Y., Lynn, J.W., Li, J., Li, G., Chen, G.F., Luo, J.L., Wang, N.L., Dai, P.C., de la Cruz, C., Mook, H.A. Magnetic order of the iron spins in NdFeAsO . *Phys. Rev. B*, 78 (6), 2008, 064515.
102. Kimber, S.A.J., Argyriou, D.N., Yokaichiya, F., Habicht, K., Gerischer, S., Hansen, T., Chatterji, T., Klingeler, R., Hess, C., Behr, G., Kondrat, A., Büchner, B. Magnetic ordering and negative thermal expansion in PrFeAsO . *Phys. Rev. B*, 78 (14), 2008, 140503.
103. McGuire, M.A., Hermann, R.P., Sefat, A.S., Sales, B.C., Jin, R.Y., Mandrus, D., Grandjean, F., Long, G.J. Influence of the rare-earth element on the effects of the structural and magnetic phase transitions in CeFeAsO , PrFeAsO and NdFeAsO . *NJP*, 11, 2009, 025011.
104. Klauss, H.H., Luetkens, H., Klingeler, R., Hess, C., Litterst, F.J., Kraken, M., Korshunov, M.M., Eremin, I., Drechsler, S.L., Khasanov, R., Amato, A., Hamann-Borrero, J.,

- Leps, N., Kondrat, A., Behr, G., Werner, J., Büchner, B. Commensurate spin density wave in LaFeAsO: a local probe study. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (7), 2008, 077005.
105. Kitao, S., Kobayashi, Y., Higashitaniguchi, S., Saito, M., Kamihara, Y., Hirano, M., Mitsui, T., Hosono, H., Seto, M. Spin ordering in LaFeAsO and its suppression in superconductor LaFeAsO_{0.89}F_{0.11} probed by Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77 (10), 2008, 103706.
 106. Aczel, A.A., Baggio-Saitovitch, E., Budko, S.L., Canfield, P.C., Carlo, J.P., Chen, G.F., Dai, P.C., Goko, T., Hu, W.Z., Luke, G.M., Luo, J.L., Ni, N., Sanchez-Candela, D.R., Tafti, F.F., Wang, N.L., Williams, T.J., Yu, W., Uemura, Y.J. Muon-spin-relaxation studies of magnetic order and superfluid density in antiferromagnetic NdFeAsO, BaFe₂As₂, and superconducting Ba_{1-x}K_xFe₂As₂. *Phys. Rev. B*, 78 (21), 2008, 214503.
 107. Maeter, H., Luetkens, H., Pashkevich, Y.G., Kwadrin, A., Khasanov, R., Amato, A., Gusev, A.A., Lamonova, K.V., Chervinskii, D.A., Klingeler, R., Hess, C., Behr, G., Büchner, B., Klauss, H.H. Interplay of rare earth and iron magnetism in RFeAsO (R = La, Ce, Pr, and Sm): muon-spin relaxation study and symmetry analysis. *Phys. Rev. B*, 80 (9), 2009, 094524.
 108. Drew, A.J., Niedermayer, C., Baker, P.J., Pratt, F.L., Blundell, S.J., Lancaster, T., Liu, R.H., Wu, G., Chen, X.H., Watanabe, I., Malik, V.K., Dubroka, A., Rossle, M., Kim, K.W., Baines, C., Bernhard, C. Coexistence of static magnetism and superconductivity in SmFeAsO_{1-x}F_x as revealed by muon spin rotation. *Nat. Mater.*, 8 (4), 2009, 310.
 109. Zhao, J., Huang, Q., de la Cruz, C., Lynn, J.W., Lumsden, M.D., Ren, Z.A., Yang, J., Shen, X.L., Dong, X.L., Zhao, Z.X., Dai, P.C. Lattice and magnetic structures of PrFeAsO, PrFeAsO_{0.85}F_{0.15}, and PrFeAsO_{0.85}. *Phys. Rev. B*, 78 (13), 2008, 132504.
 110. Qiu, Y., Bao, W., Huang, Q., Yildirim, T., Simmons, J.M., Green, M.A., Lynn, J.W., Gasparovic, Y.C., Li, J., Wu, T., Wu, G., Chen, X.H. Crystal structure and antiferromagnetic order in NdFeAsO_{1-x}F_x (x = 0.0 and 0.2) superconducting compounds from neutron diffraction measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (25), 2008, 257002.
 111. Ryan, D.H., Cadogan, J.M., Ritter, C., Canepa, F., Palenzona, A., Putti, M. Coexistence of long-ranged magnetic order and superconductivity in the pnictide superconductor SmFeAsO_{1-x}F_x (x = 0, 0.15). *Phys. Rev. B*, 80 (22), 2009, 220503.
 112. Huang, Q., Qiu, Y., Bao, W., Green, M.A., Lynn, J.W., Gasparovic, Y.C., Wu, T., Wu, G., Chen, X.H. Neutron-diffraction measurements of magnetic order and a structural transition in the parent BaFe₂As₂ compound of FeAs-based high-temperature superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (25), 2008, 257003.
 113. Jesche, A., Caroca-Canales, N., Rosner, H., Borrmann, H., Ormeci, A., Kasinathan, D., Klauss, H.H., Luetkens, H., Khasanov, R., Amato, A., Hoser, A., Kaneko, K.,

- Krellner, C., Geibel, C. Strong coupling between magnetic and structural order parameters in SrFe₂As₂. *Phys. Rev. B*, 78 (18), 2008, 180504.
114. Ni, N., Nandi, S., Kreyssig, A., Goldman, A.I., Mun, E.D., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C. First-order structural phase transition in CaFe₂As₂. *Phys. Rev. B*, 78 (1), 2008, 014523.
115. Goldman, A.I., Argyriou, D.N., Ouladdiaf, B., Chatterji, T., Kreyssig, A., Nandi, S., Ni, N., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C., McQueeney, R.J. Lattice and magnetic instabilities in CaFe₂As₂: a single-crystal neutron diffraction study. *Phys. Rev. B*, 78 (10), 2008, 100506.
116. Tegel, M., Rotter, M., Weiss, V., Schappacher, F., Pöttgen, R., Johrendt, D. Structural and magnetic phase transitions in the ternary iron arsenides SrFe₂As₂ and EuFe₂As₂. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20 (45), 2008, 452201.
117. Kaneko, K., Hoser, A., Caroca-Canales, N., Jesche, A., Krellner, C., Stockert, O., Geibel, C. Columnar magnetic structure coupled with orthorhombic distortion in the antiferromagnetic iron arsenide SrFe₂As₂. *Phys. Rev. B*, 78 (21), 2008, 212502.
118. Blachowski, A., Ruebenbauer, K., Zukrowski, J., Rogacki, K., Bukowski, Z., Karpinski, J. Shape of spin density wave versus temperature in AFe₂As₂ (A = Ca, Ba, Eu): a Mössbauer study. *Phys. Rev. B*, 83 (13), 2011, 134410.
119. Raffius, H., Morsen, E., Mosel, B.D., Mullerwarmuth, W., Jeitschko, W., Terbuchte, L., Vomhof, T. Magnetic properties of ternary lanthanoid transition metal arsenides studied by Mössbauer and susceptibility measurements. *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (2), 1993, 135.
120. Ren, Z., Zhu, Z.W., Jiang, S.A., Xu, X.F., Tao, Q., Wang, C., Feng, C.M., Cao, G.H., Xu, Z.A. Antiferromagnetic transition in EuFe₂As₂: a possible parent compound for superconductors. *Phys. Rev. B*, 78 (5), 2008, 052501.
121. Wu, T., Wu, G., Chen, H., Xie, Y.L., Liu, R.H., Wang, X.F., Chen, X.H. Magnetic phase diagram of Eu_{1-x}La_xFe₂As₂ single crystals. *J. Magn. Magn. Mater.*, 321 (23), 2009, 3870.
122. Rotter, M., Tegel, M., Johrendt, D., Schellenberg, I., Hermes, W., Pöttgen, R. Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe₂As₂. *Phys. Rev. B*, 78 (2), 2008, 020503.
123. Wilson, S.D., Rotundu, C.R., Yamani, Z., Valdivia, P.N., Freelon, B., Bourret-Courchesne, E., Birgeneau, R.J. Universal magnetic and structural behaviors in the iron arsenides. *Phys. Rev. B*, 81 (1), 2010, 014501.
124. Kreyssig, A., Green, M.A., Lee, Y., Samolyuk, G.D., Zajdel, P., Lynn, J.W., Bud'ko, S.L., Torikachvili, M.S., Ni, N., Nandi, S., Leao, J.B., Poulton, S.J., Argyriou, D.N., Harmon, B.N., McQueeney, R.J., Canfield, P.C., Goldman, A.I. Pressure-induced volume-collapsed tetragonal phase of CaFe₂As₂ as seen via neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 78 (18), 2008, 184517.

125. Alireza, P.L., Ko, Y.T.C., Gillett, J., Petrone, C.M., Cole, J.M., Lonzarich, G.G., Sebastian, S.E. Superconductivity up to 29 K in SrFe₂As₂ and BaFe₂As₂ at high pressures. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21 (1), 2009, 012208.
126. Sadovskii, M.V. High-temperature superconductivity in iron-based layered compounds. *Phys. Usp.*, 51 (12), 2008, 1201.
127. Chu, J.H., Analytis, J.G., Kucharczyk, C., Fisher, I.R. Determination of the phase diagram of the electron-doped superconductor Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂. *Phys. Rev. B*, 79 (1), 2009, 014506.
128. Ni, N., Tillman, M.E., Yan, J.Q., Kracher, A., Hannahs, S.T., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C. Effects of Co substitution on thermodynamic and transport properties and anisotropic H_{c2} in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ single crystals. *Phys. Rev. B*, 78 (21), 2008, 214515.
129. Nandi, S., Kim, M.G., Kreyssig, A., Fernandes, R.M., Pratt, D.K., Thaler, A., Ni, N., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C., Schmalian, J., McQueeney, R.J., Goldman, A.I. Anomalous suppression of the orthorhombic lattice distortion in superconducting Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 104 (5), 2010, 057006.
130. Pratt, D.K., Tian, W., Kreyssig, A., Zarestky, J.L., Nandi, S., Ni, N., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C., Goldman, A.I., McQueeney, R.J. Coexistence of competing antiferromagnetic and superconducting phases in the underdoped Ba(Fe_{0.953}Co_{0.047})₂As₂ compound using X-ray and neutron scattering techniques. *Phys. Rev. Lett.*, 103 (8), 2009, 087001.
131. Christianson, A.D., Lumsden, M.D., Nagler, S.E., MacDougall, G.J., McGuire, M.A., Sefat, A.S., Jin, R., Sales, B.C., Mandrus, D. Static and dynamic magnetism in underdoped superconductor BaFe_{1.92}Co_{0.08}As₂. *Phys. Rev. Lett.*, 103 (8), 2009, 087002.
132. Julien, M.H., Mayaffre, H., Horvatic, M., Berthier, C., Zhang, X.D., Wu, W., Chen, G.F., Wang, N.L., Luo, J.L. Homogeneous vs. inhomogeneous coexistence of magnetic order and superconductivity probed by NMR in Co- and K-doped iron pnictides. *Europhys. Lett.*, 87 (3), 2009, 37001.
133. Bonville, P., Rullier-Albenque, F., Colson, D., Forget, A. Incommensurate spin density wave in Co-doped BaFe₂As₂. *Europhys. Lett.*, 89 (6), 2010, 67008.
134. Olariu, A., Bonville, P., Rullier-Albenque, F., Colson, D., Forget, A. Incommensurate spin density wave versus local magnetic inhomogeneities in Ba(Fe_{1-x}Ni_x)₂As₂: a ⁵⁷Fe Mössbauer spectral study. *NJP*, 14, 2012, 053044.
135. Avci, S., Chmaissem, O., Chung, D.Y., Rosenkranz, S., Goremychkin, E.A., Castellán, J.P., Todorov, I.S., Schlueter, J.A., Claus, H., Daoud-Aladine, A., Khalyavin, D.D., Kanatzidis, M.G., Osborn, R. Phase diagram of Ba_{1-x}K_xFe₂As₂. *Phys. Rev. B*, 85 (18), 2012, 184507.
136. Tapp, J.H., Tang, Z.J., Lv, B., Sasmal, K., Lorenz, B., Chu, P.C.W., Guloy, A.M. LiFeAs: an intrinsic FeAs-based superconductor with T_c = 18 K. *Phys. Rev. B*, 78 (6), 2008, 060505.

137. Gao, W.B., Linden, J., Wang, X.C., Jin, C.Q., Tohyama, T., Karppinen, M., Yamauchi, H. Evolution of the hyperfine parameters of Fe in superconducting LiFeAs as observed by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. *Solid State Commun.*, 150 (33-34), 2010, 1525.
138. Wright, J.D., Lancaster, T., Franke, I., Steele, A.J., Moller, J.S., Pitcher, M.J., Corkett, A.J., Parker, D.R., Free, D.G., Pratt, F.L., Baker, P.J., Clarke, S.J., Blundell, S.J. Gradual destruction of magnetism in the superconducting family $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$. *Phys. Rev. B*, 85 (5), 2012, 054503.
139. Parker, D.R., Pitcher, M.J., Baker, P.J., Franke, I., Lancaster, T., Blundell, S.J., Clarke, S.J. Structure, antiferromagnetism and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs . *Chem. Commun.*, 16, 2009, 2189.
140. Kitagawa, K., Mezaki, Y., Matsubayashi, K., Uwatoko, Y., Takigawa, M. Crossover from commensurate to incommensurate antiferromagnetism in stoichiometric NaFeAs revealed by single-crystal ^{23}Na , ^{75}As -NMR experiments. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80 (3), 2011, 033705.
141. Kasahara, S., Shi, H.J., Hashimoto, K., Tonegawa, S., Mizukami, Y., Shibauchi, T., Sugimoto, K., Fukuda, T., Terashima, T., Nevidomskyy, A.H., Matsuda, Y. Electronic nematicity above the structural and superconducting transition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Nature*, 486 (7403), 2012, 382.
142. Allan, M.P., Chuang, T.M., Masee, F., Xie, Y., Ni, N., Bud'ko, S.L., Boebinger, G.S., Wang, Q., Dessau, D.S., Canfield, P.C., Golden, M.S., Davis, J.C. Anisotropic impurity states, quasiparticle scattering and nematic transport in underdoped $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Nat. Phys.*, 9 (4), 2013, 220.
143. Tanatar, M.A., Blomberg, E.C., Kreyssig, A., Kim, M.G., Ni, N., Thaler, A., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C., Goldman, A.I., Mazin, I.I., Prozorov, R. Uniaxial-strain mechanical detwinning of CaFe_2As_2 and BaFe_2As_2 crystals: optical and transport study. *Phys. Rev. B*, 81 (18), 2010, 184508.
144. Blomberg, E.C., Tanatar, M.A., Kreyssig, A., Ni, N., Thaler, A., Hu, R.W., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C., Goldman, A.I., Prozorov, R. In-plane anisotropy of electrical resistivity in strain-detwinned SrFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 83 (13), 2011, 134505.
145. Chu, J.H., Analytis, J.G., De Greve, K., McMahan, P.L., Islam, Z., Yamamoto, Y., Fisher, I.R. In-plane resistivity anisotropy in an underdoped iron arsenide superconductor. *Science*, 329 (5993), 2010, 824.
146. Jiang, J., He, C., Zhang, Y., Xu, M., Ge, Q.Q., Ye, Z.R., Chen, F., Xie, B.P., Feng, D.L. The distinct in-plane resistivity anisotropy in the nematic states of detwinned NaFeAs and FeTe single crystals: evidences for Hund's rule metal. 2012, arXiv:1210.0397v1.
147. Blomberg, E.C., Tanatar, M.A., Fernandes, R.M., Mazin, I.I., Shen, B., Wen, H.H., Johannes, M.D., Schmalian, J., Prozorov, R. Sign-reversal of the in-plane resistivity anisotropy in hole-doped iron pnictides. *Nat. Commun.*, 4, 2013, 1914.

148. Mizuguchi, Y., Furubayashi, T., Deguchi, K., Tsuda, S., Yamaguchi, T., Takano, Y. Mössbauer studies on FeSe and FeTe. *Physica C: Superconductivity*, 470, 2010, S338.
149. Zhao, J., Cao, H.B., Bourret-Courchesne, E., Lee, D.H., Birgeneau, R.J. Neutron-diffraction measurements of an antiferromagnetic semiconducting phase in the vicinity of the high-temperature superconducting state of $K_xFe_{2-y}Se_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 109 (26), 2012, 267003.
150. Yan, Y.J., Zhang, M., Wang, A.F., Ying, J.J., Li, Z.Y., Qin, W., Luo, X.G., Li, J.Q., Hu, J.P., Chen, X.H. Electronic and magnetic phase diagram in $K_xFe_{2-y}Se_2$ superconductors. *Sci. Rep.*, 2, 2012, 212.
151. Wang, Z.W., Wang, Z., Song, Y.J., Ma, C., Cai, Y., Chen, Z., Tian, H.F., Yang, H.X., Chen, G.F., Li, J.Q. Structural phase separation in $K_{0.8}Fe_{1.6+x}Se_2$ superconductors. *J. Phys. Chem. C*, 116 (33), 2012, 17847.
152. Shen, B., Zeng, B., Chen, G.F., He, J.B., Wang, D.M., Yang, H., Wen, H.H. Intrinsic percolative superconductivity in $K_xFe_{2-y}Se_2$ single crystals. *Europhys. Lett.*, 96 (3), 2011, 37010.
153. Liu, R.H., Luo, X.G., Zhang, M., Wang, A.F., Ying, J.J., Wang, X.F., Yan, Y.J., Xiang, Z.J., Cheng, P., Ye, G.J., Li, Z.Y., Chen, X.H. Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in single crystals $A_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs, Tl/K$ and Tl/Rb): evidence from magnetization and resistivity. *Europhys. Lett.*, 94 (2), 2011, 27008.
154. Li, W., Ding, H., Li, Z., Deng, P., Chang, K., He, K., Ji, S.H., Wang, L.L., Ma, X.C., Hu, J.P., Chen, X., Xue, Q.K. KFe_2Se_2 is the parent compound of K-doped iron selenide superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 109 (5), 2012, 057003.
155. Texier, Y., Deisenhofer, J., Tsurkan, V., Loidl, A., Inosov, D.S., Friemel, G., Bobroff, J. NMR study in the iron-selenide $Rb_{0.74}Fe_{1.6}Se_2$: determination of the superconducting phase as iron vacancy-free $Rb_{0.3}Fe_2Se_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 108 (23), 2012, 237002.
156. Torchetti, D.A., Fu, M., Christensen, D.C., Nelson, K.J., Imai, T., Lei, H.C., Petrovic, C. ^{77}Se NMR investigation of the $K_xFe_{2-y}Se_2$ high- T_c superconductor ($T_c = 33$ K). *Phys. Rev. B*, 83 (10), 2011, 104508.
157. Kotegawa, H., Hara, Y., Nohara, H., Tou, H., Mizuguchi, Y., Takeya, H., Takano, Y. Possible superconducting symmetry and magnetic correlations in $K_{0.8}Fe_2Se_2$: a ^{77}Se -NMR study. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80 (4), 2011, 043708.
158. Shermadini, Z., Luetkens, H., Khasanov, R., Krzton-Maziopa, A., Conder, K., Pomjakushina, E., Klauss, H.H., Amato, A. Superconducting properties of single-crystalline $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = Rb, K$) studied using muon spin spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 85 (10), 2012, 100501.
159. Ohishi, K., Sato, M., Kototani, S., Saiki, S., Kobayashi, Y., Itoh, M. Magnetism and superconductivity in $Rb_xFe_{2-y}Se_2$. *JKPS*, 62 (12), 2013, 1994.

160. Wang, C.N., Marsik, P., Schuster, R., Dubroka, A., Rossle, M., Niedermayer, C., Varma, G.D., Wang, A.F., Chen, X.H., Wolf, T., Bernhard, C. Macroscopic phase segregation in superconducting $K_{0.73}Fe_{1.67}Se_2$ as seen by muon spin rotation and infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 85 (21), 2012, 214503.
161. Ryan, D.H., Rowan-Weetaluktuk, W.N., Cadogan, J.M., Hu, R., Straszheim, W.E., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C. ^{57}Fe Mössbauer study of magnetic ordering in superconducting $K_{0.80}Fe_{1.76}Se_{2.00}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 83 (10), 2011, 104526.
162. Ksenofontov, V., Wortmann, G., Medvedev, S.A., Tsurkan, V., Deisenhofer, J., Loidl, A., Felser, C. Phase separation in superconducting and antiferromagnetic $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ probed by Mössbauer spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 84 (18), 2011, 180508.
163. Speller, S.C., Britton, T.B., Hughes, G.M., Krzton-Maziopa, A., Pomjakushina, E., Conder, K., Boothroyd, A.T., Grovenor, C.R.M. Microstructural analysis of phase separation in iron chalcogenide superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, 25 (8), 2012, 084023.
164. Landsgesell, S., Abou-Ras, D., Wolf, T., Alber, D., Prokes, K. Direct evidence of chemical and crystallographic phase separation in $K_{0.65}Fe_{1.74}Se_2$. *Phys. Rev. B*, 87 (1), 2013, 019903.
165. Bosak, A., Svitlyk, V., Krzton-Maziopa, A., Pomjakushina, E., Conder, K., Pomjakushin, V., Popov, A., de Sanctis, D., Chernyshov, D. Phase coexistence in $Cs_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ as seen by x-ray mapping of reciprocal space. *Phys. Rev. B*, 86 (17), 2012, 174107.
166. Shoemaker, D.P., Chung, D.Y., Claus, H., Francisco, M.C., Avci, S., Llobet, A., Kanatzidis, M.G. Phase relations in $K_xFe_{2-y}Se_2$ and the structure of superconducting $K_xFe_2Se_2$ via high-resolution synchrotron diffraction. *Phys. Rev. B*, 86 (18), 2012, 184511.
167. Pomjakushin, V.Y., Krzton-Maziopa, A., Pomjakushina, E.V., Conder, K., Chernyshov, D., Svitlyk, V., Bosak, A. Intrinsic crystal phase separation in the antiferromagnetic superconductor $Rb_yFe_{2-x}Se_2$: a diffraction study. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24 (43), 2012, 435701.
168. Luetkens, H., Klauss, H.H., Kraken, M., Litterst, F.J., Dellmann, T., Klingeler, R., Hess, C., Khasanov, R., Amato, A., Baines, C., Kosmala, M., Schumann, O.J., Braden, M., Hamann-Borrero, J., Leps, N., Kondrat, A., Behr, G., Werner, J., Büchner, B. The electronic phase diagram of the $LaO_{1-x}F_xFeAs$ superconductor. *Nat. Mater.*, 8 (4), 2009, 305.
169. Hess, C., Kondrat, A., Narduzzo, A., Hamann-Borrero, J.E., Klingeler, R., Werner, J., Behr, G., Büchner, B. The intrinsic electronic phase diagram of iron-oxypnictide superconductors. *Europhys. Lett.*, 87 (1), 2009, 17005.
170. Wang, L., Kohler, U., Leps, N., Kondrat, A., Nale, M., Gasparini, A., de Visser, A., Behr, G., Hess, C., Klingeler, R., Büchner, B. Thermal expansion of $LaFeAsO_{1-x}F_x$: Evidence for high-temperature fluctuations. *Phys. Rev. B*, 80 (9), 2009, 094512.

171. Rotundu, C.R., Keane, D.T., Freelon, B., Wilson, S.D., Kim, A., Valdivia, P.N., Bourret-Courchesne, E., Birgeneau, R.J. Phase diagram of the $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ superconductor. *Phys. Rev. B*, 80 (14), 2009, 144517.
172. Margadonna, S., Takabayashi, Y., McDonald, M.T., Brunelli, M., Wu, G., Liu, R.H., Chen, X.H., Prassides, K. Crystal structure and phase transitions across the metal-superconductor boundary in the $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$). *Phys. Rev. B*, 79 (1), 2009, 014503.
173. Ishida, K., Nakai, Y., Hosono, H. To what extent iron-pnictide new superconductors have been clarified: a progress report. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (6), 2009, 062001.
174. Nekrasov, I.A., Pchelkina, Z.V., Sadovskii, M.V. High-temperature superconductivity in transition metal oxypnictides: a rare-earth puzzle? *JETP Lett.*, 87 (10), 2008, 560.
175. Wu, G., Xie, Y.L., Chen, H., Zhong, M., Liu, R.H., Shi, B.C., Li, Q.J., Wang, X.F., Wu, T., Yan, Y.J., Ying, J.J., Chen, X.H. Superconductivity at 56 K in samarium-doped SrFeAsF . *J. Phys. : Condens. Matter*, 21 (14), 2009, 142203.
176. Wen, H.H., Mu, G., Fang, L., Yang, H., Zhu, X.Y. Superconductivity at 25K in hole-doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$. *Europhys. Lett.*, 82 (1), 2008, 17009.
177. Mu, G., Zeng, B., Zhu, X.Y., Han, F., Cheng, P., Shen, B., Wen, H.H. Synthesis, structural, and transport properties of the hole-doped superconductor $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$. *Phys. Rev. B*, 79 (10), 2009, 104501.
178. Kasperkiewicz, K., Bos, J.W.G., Fitch, A.N., Prassides, K., Margadonna, S. Structural and electronic response upon hole doping of rare-earth iron oxyarsenides $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ ($0 < x \leq 0.2$). *Chem. Commun.*, 6, 2009, 707.
179. Sefat, A.S., Huq, A., McGuire, M.A., Jin, R.Y., Sales, B.C., Mandrus, D., Cranswick, L.M.D., Stephens, P.W., Stone, K.H. Superconductivity in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$. *Phys. Rev. B*, 78 (10), 2008, 104505.
180. McGuire, M.A., Singh, D.J., Sefat, A.S., Sales, B.C., Mandrus, D. Suppression of spin density wave by isoelectronic substitution in $\text{PrFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{AsO}$. *J. Solid State Chem.*, 182 (8), 2009, 2326.
181. Quebe, P., Terbuchte, L.J., Jeitschko, W. Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides RTAsO ($T = \text{Fe, Ru, Co}$) with ZrCuSiAs type structure. *J. Alloys Compd.*, 302 (1-2), 2000, 70.
182. Chen, G.F., Li, Z., Wu, D., Dong, J., Li, G., Hu, W.Z., Zheng, P., Luo, J.L., Wang, N.L. Element substitution effect in transition metal oxypnictide $\text{Re}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{TAs}$ ($\text{Re} = \text{rare earth, } T = \text{transition metal}$). *Chin. Phys. Lett.*, 25 (6), 2008, 2235.
183. Chen, H., Ren, Y., Qiu, Y., Bao, W., Liu, R.H., Wu, G., Wu, T., Xie, Y.L., Wang, X.F., Huang, Q., Chen, X.H. Coexistence of the spin-density wave and superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Europhys. Lett.*, 85 (1), 2009, 17006.
184. Johrendt, D., Pöttgen, R. Superconductivity, magnetism and crystal chemistry of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Physica C: Superconductivity*, 469 (9-12), 2009, 332.
185. Aswartham, S., Abdel-Hafiez, M., Bombor, D., Kumar, M., Wolter, A.U.B., Hess, C., Evtushinsky, D.V., Zabolotnyy, V.B., Kordyuk, A.A., Kim, T.K., Borisenko,

- S.V., Behr, G., Büchner, B., Wurmehl, S. Hole doping in BaFe_2As_2 : the case of $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 85 (22), 2012, 224520.
186. Karpinski, J., Zhigadlo, N.D., Katrych, S., Bukowski, Z., Moll, P., Weyeneth, S., Keller, H., Puzniak, R., Tortello, M., Daghero, D., Gonnelli, R., Maggio-Aprile, I., Fasano, Y., Fischer, O., Rogacki, K., Batlogg, B. Single crystals of $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) and $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$: growth, structure and superconducting properties. *Physica C: Superconductivity*, 469 (9-12), 2009, 370.
 187. Wu, G., Liu, R.H., Chen, H., Yan, Y.J., Wu, T., Xie, Y.L., Ying, J.J., Wang, X.F., Fang, D.F., Chen, X.H. Transport properties and superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($\text{M} = \text{La}$ and K) with double FeAs layers. *Europhys. Lett.*, 84 (2), 2008, 27010.
 188. Thaler, A., Hodovanets, H., Torikachvili, M.S., Ran, S., Kracher, A., Straszheim, W., Yan, J.Q., Mun, E., Canfield, P.C. Physical and magnetic properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 84 (14), 2011, 144528.
 189. Marty, K., Christianson, A.D., Wang, C.H., Matsuda, M., Cao, H., VanBebber, L.H., Zarestky, J.L., Singh, D.J., Sefat, A.S., Lumsden, M.D. Competing magnetic ground states in nonsuperconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{As}_2$ as seen via neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 83 (6), 2011, 060509.
 190. Sefat, A.S., Marty, K., Christianson, A.D., Saporov, B., McGuire, M.A., Lumsden, M.D., Tian, W., Sales, B.C. Effect of molybdenum 4d hole substitution in BaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 85 (2), 2012, 024503.
 191. Canfield, P.C., Bud'ko, S.L. FeAs-based superconductivity: a case study of the effects of transition metal doping on BaFe_2As_2 . *Annu. Rev. Cond. Mat. Phys.*, 1, 2010, 27.
 192. Dean, M.P.M., Kim, M.G., Kreyssig, A., Kim, J.W., Liu, X., Ryan, P.J., Thaler, A., Bud'ko, S.L., Strassheim, W., Canfield, P.C., Hill, J.P., Goldman, A.I. Magnetically polarized Ir dopant atoms in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 85 (14), 2012, 140514.
 193. Saha, S.R., Drye, T., Kirshenbaum, K., Butch, N.P., Zavalij, P.Y., Paglione, J. Superconductivity at 23 K in Pt doped BaFe_2As_2 single crystals. *J. Phys. : Condens. Matter*, 22 (7), 2010, 072204.
 194. Ni, N., Thaler, A., Yan, J.Q., Kracher, A., Colombier, E., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C. Temperature versus doping phase diagrams for $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$ ($\text{TM} = \text{Ni, Cu, Cu/Co}$) single crystals. *Phys. Rev. B*, 82 (2), 2010, 024519.
 195. Thaler, A., Ni, N., Kracher, A., Yan, J.Q., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C. Physical and magnetic properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 82 (1), 2010, 014534.
 196. Sharma, S., Bharathi, A., Chandra, S., Reddy, V.R., Paulraj, S., Satya, A.T., Sastry, V.S., Gupta, A., Sundar, C.S. Superconductivity in Ru-substituted polycrystalline $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 81 (17), 2010, 174512.
 197. Kasahara, S., Shibauchi, T., Hashimoto, K., Ikada, K., Tonegawa, S., Okazaki, R., Shishido, H., Ikeda, H., Takeya, H., Hirata, K., Terashima, T., Matsuda, Y.

- Evolution from non-Fermi- to Fermi-liquid transport via isovalent doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ superconductors. *Phys. Rev. B*, 81 (18), 2010, 184519.
198. Rotter, M., Hieke, C., Johrendt, D. Different response of the crystal structure to isoelectronic doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ and $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 82 (1), 2010, 014513.
 199. Sasmal, K., Lv, B., Lorenz, B., Guloy, A.M., Chen, F., Xue, Y.Y., Chu, C.W. Superconducting Fe-based compounds $(\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ with $\text{A} = \text{K}$ and Cs with transition temperatures up to 37 K. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (10), 2008, 107007.
 200. Cortes-Gil, R., Clarke, S.J. Structure, magnetism, and superconductivity of the layered iron arsenides $\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Chem. Mater.*, 23 (4), 2011, 1009.
 201. Muraba, Y., Matsuishi, S., Kim, S.W., Atou, T., Fukunaga, O., Hosono, H. High pressure synthesis of indirectly electron-doped 122 iron superconductor $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ with a maximum $T_c = 22$ K. 2010, arXiv:1005.0528v2.
 202. Kasinathan, D., Ormecci, A., Koch, K., Burkhardt, U., Schnelle, W., Leithe-Jasper, A., Rosner, H. AFe_2As_2 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$) and $\text{SrFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ ($\text{TM} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$): crystal structure, charge doping, magnetism and superconductivity. *NJP*, 11, 2009, 025023.
 203. Hu, R.W., Bud'ko, S.L., Straszheim, W.E., Canfield, P.C. Phase diagram of superconductivity and antiferromagnetism in single crystals of $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ and $\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y(\text{Fe}_{0.88}\text{Co}_{0.12})_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 83 (9), 2011, 094520.
 204. Butch, N.P., Saha, S.R., Zhang, X.H., Kirshenbaum, K., Greene, R.L., Paglione, J. Effective carrier type and field dependence of the reduced- T_c superconducting state in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 81 (2), 2010, 024518.
 205. Saha, S.R., Butch, N.P., Kirshenbaum, K., Paglione, J. Evolution of bulk superconductivity in SrFe_2As_2 with Ni substitution. *Phys. Rev. B*, 79 (22), 2009, 224519.
 206. Yan, Y.J., Cheng, P., Ying, J.J., Luo, X.G., Chen, F., Zou, H.Y., Wang, A.F., Ye, G.J., Xiang, Z.J., Ma, J.Q., Chen, X.H. Structural, magnetic, and electronic transport properties of hole-doped $\text{SrFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 87 (7), 2013, 075105.
 207. Han, F., Zhu, X.Y., Cheng, P., Mu, G., Jia, Y., Fang, L., Wang, Y.L., Luo, H.Q., Zeng, B., Shen, B., Shan, L., Ren, C., Wen, H.H. Superconductivity and phase diagrams of the 4d- and 5d-metal-doped iron arsenides $\text{SrFe}_{2-x}\text{M}_x\text{As}_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}$). *Phys. Rev. B*, 80 (2), 2009, 024506.
 208. Schnelle, W., Leithe-Jasper, A., Gumeniuk, R., Burkhardt, U., Kasinathan, D., Rosner, H. Substitution-induced superconductivity in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{As}_2$ ($0 < x < 2$). *Phys. Rev. B*, 79 (21), 2009, 214516.
 209. Kobayashi, T., Miyasaka, S., Tajima, S. Single crystal growth and physical properties of $\text{SrFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81 (Supplement B), 2012, SB045.
 210. Haberkorn, N., Maiorov, B., Jaime, M., Usov, I., Miura, M., Chen, G.F., Yu, W., Civale, L. Effect of doping on structural and superconducting properties in Ca_1 .

- $x\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystals ($x = 0.5, 0.6, 0.75$). *Phys. Rev. B*, 84 (6), 2011, 064533.
211. Qi, Y.P., Gao, Z.S., Wang, L., Wang, D.L., Zhang, X.P., Yao, C., Wang, C.L., Wang, C.D., Ma, Y.W. Transport properties and anisotropy in rare-earth doped CaFe_2As_2 single crystals with T_c above 40 K. *Supercond. Sci. Technol.*, 25 (4), 2012, 045007.
 212. Saha, S.R., Butch, N.P., Drye, T., Magill, J., Ziemak, S., Kirshenbaum, K., Zavalij, P.Y., Lynn, J.W., Paglione, J. Structural collapse and superconductivity in rare-earth-doped CaFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 85 (2), 2012, 024525.
 213. Hu, R.W., Ran, S., Straszheim, W.E., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C. Single crystal growth and superconductivity of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Philos. Mag.*, 92 (24), 2012, 3113.
 214. Harnagea, L., Singh, S., Friemel, G., Leps, N., Bombor, D., Abdel-Hafiez, M., Wolter, A.U.B., Hess, C., Klingeler, R., Behr, G., Wurmehl, S., Büchner, B. Phase diagram of the iron arsenide superconductors $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$). *Phys. Rev. B*, 83 (9), 2011, 094523.
 215. Pobel, R., Frankovsky, R., Johrendt, D. Ferromagnetism and the formation of interlayer As_2 dimers in $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$. *Z. Naturforsch. B*, 68 (5-6), 2013, 581.
 216. Danura, M., Kudo, K., Oshiro, Y., Araki, S., Kobayashi, T.C., Nohara, M. Interplay of superconductivity and Fermi-liquid transport in Rh-doped CaFe_2As_2 with lattice-collapse transition. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80 (10), 2011, 103701.
 217. Kudo, K., Kobayashi, M., Kakiya, S., Danura, M., Nohara, M. Breakdown of chemical scaling for Pt-doped CaFe_2As_2 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81 (3), 2012, 035002.
 218. Shi, H.L., Yang, H.X., Tian, H.F., Lu, J.B., Wang, Z.W., Qin, Y.B., Song, Y.J., Li, J.Q. Structural properties and superconductivity of $\text{SrFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) and $\text{CaFe}_2\text{As}_{2-y}\text{P}_y$ ($0.0 \leq y \leq 0.3$). *J. Phys. : Condens. Matter*, 22 (12), 2010, 125702.
 219. Kasahara, S., Shibauchi, T., Hashimoto, K., Nakai, Y., Ikeda, H., Terashima, T., Matsuda, Y. Abrupt recovery of Fermi-liquid transport following the collapse of the c axis in $\text{CaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 83 (6), 2011, 060505.
 220. Qi, Y.P., Wang, L., Gao, Z.S., Zhang, X.P., Wang, D.L., Yao, C., Wang, C.L., Wang, C.D., Ma, Y.W. Superconductivity and upper fields in Na-doped iron arsenides $\text{Eu}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *NJP*, 14, 2012, 033011.
 221. Jeevan, H.S., Gegenwart, P. Superconductivity and magnetism in $\text{Eu}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *JPCS*, 200, 2010, 012060.
 222. Matusiak, M., Bukowski, Z., Karpinski, J. Doping dependence of the Nernst effect in $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$: departure from Dirac-fermion physics. *Phys. Rev. B*, 83 (22), 2011, 224505.
 223. Anupam, Anand, V.K., Paulose, P.L., Ramakrishnan, S., Geibel, C., Hossain, Z. Effect of Ni doping on magnetism and superconductivity in $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 85 (14), 2012, 144513.
 224. Paramanik, U.B., Das, D., Prasad, R., Hossain, Z. Reentrant superconductivity in $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{As}_2$. *J. Phys. : Condens. Matter*, 25 (26), 2013, 265701.

225. Jiao, W.H., Bao, J.K., Tao, Q., Jiang, H., Feng, C.M., Xu, Z.A., Cao, G.H. Evolution of superconductivity and ferromagnetism in $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$. *JPCS*, 400 (2), 2012, 022038.
226. Cao, G.H., Xu, S.G., Ren, Z., Jiang, S., Feng, C.M., Xu, Z.A. Superconductivity and ferromagnetism in $\text{EuFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23 (46), 2011, 464204.
227. Saha, S.R., Kirshenbaum, K., Butch, N.P., Paglione, J., Zavalij, P.Y. Uniform chemical pressure effect in solid solutions $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *JPCS*, 273 (1), 2011, 012104.
228. Mitchell, J.E., Sapiro, B., Lin, W.Z., Calder, S., Li, Q., Kalinin, S.V., Pan, M.H., Christianson, A.D., Sefat, A.S. Temperature-composition phase diagrams for $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) and superconducting $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ ($0 \leq y \leq 0.141$). *Phys. Rev. B*, 86 (17), 2012, 174511.
229. Rotter, M., Tegel, M., Schellenberg, I., Schappacher, F.M., Pöttgen, R., Deisenhofer, J., Gunther, A., Schrettle, F., Loidl, A., Johrendt, D. Competition of magnetism and superconductivity in underdoped $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *NJP*, 11, 2009, 025014.
230. Kurita, N., Kimata, M., Kodama, K., Harada, A., Tomita, M., Suzuki, H.S., Matsumoto, T., Murata, K., Uji, S., Terashima, T. Phase diagram of pressure-induced superconductivity in EuFe_2As_2 probed by high-pressure resistivity up to 3.2 GPa. *Phys. Rev. B*, 83 (21), 2011, 214513.
231. Ni, N., Thaler, A., Kracher, A., Yan, J.Q., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C. Phase diagrams of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{As}_2$ single crystals ($\text{M} = \text{Rh}$ and Pd). *Phys. Rev. B*, 80 (2), 2009, 024511.
232. Brouet, V., Marsi, M., Mansart, B., Nicolaou, A., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fevre, P., Bertran, F., Rullier-Albenque, F., Forget, A., Colson, D. Nesting between hole and electron pockets in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0-0.3$) observed with angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 80 (16), 2009, 165115.
233. Neupane, M., Richard, P., Xu, Y.M., Nakayama, K., Sato, T., Takahashi, T., Federov, A.V., Xu, G., Dai, X., Fang, Z., Wang, Z., Chen, G.F., Wang, N.L., Wen, H.H., Ding, H. Electron-hole asymmetry in the superconductivity of doped BaFe_2As_2 seen via the rigid chemical-potential shift in photoemission. *Phys. Rev. B*, 83 (9), 2011, 094522.
234. Sekiba, Y., Sato, T., Nakayama, K., Terashima, K., Richard, P., Bowen, J.H., Ding, H., Xu, Y.M., Li, L.J., Cao, G.H., Xu, Z.A., Takahashi, T. Electronic structure of heavily electron-doped $\text{BaFe}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{As}_2$ studied by angle-resolved photoemission. *NJP*, 11, 2009, 025020.
235. Kim, M.G., Lamsal, J., Heitmann, T.W., Tucker, G.S., Pratt, D.K., Khan, S.N., Lee, Y.B., Alam, A., Thaler, A., Ni, N., Ran, S., Bud'ko, S.L., Marty, K.J., Lumsden, M.D., Canfield, P.C., Harmon, B.N., Johnson, D.D., Kreyssig, A., McQueeney, R.J., Goldman, A.I. Effects of transition metal substitutions on the incommensurability and spin fluctuations in BaFe_2As_2 by elastic and inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 109 (16), 2012, 167003.

236. Ideta, S., Yoshida, T., Nishi, I., Fujimori, A., Kotani, Y., Ono, K., Nakashima, Y., Yamaichi, S., Sasagawa, T., Nakajima, M., Kihou, K., Tomioka, Y., Lee, C.H., Iyo, A., Eisaki, H., Ito, T., Uchida, S., Arita, R. Dependence of carrier doping on the impurity potential in transition-metal-substituted FeAs-based superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 110 (13), 2013, 139903.
237. Rullier-Albenque, F., Colson, D., Forget, A., Thuery, P., Poissonnet, S. Hole and electron contributions to the transport properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 81 (22), 2010, 224503.
238. Ye, Z.R., Zhang, Y., Chen, F., Xu, M., Ge, Q.Q., Jiang, J., Xie, B.P., Feng, D.L. Doping dependence of the electronic structure in phosphorus-doped ferropnictide superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 86 (3), 2012, 035136.
239. Coldea, A.I., Andrew, C.M.J., Analytis, J.G., McDonald, R.D., Bangura, A.F., Chu, J.H., Fisher, I.R., Carrington, A. Topological change of the Fermi surface in ternary iron pnictides with reduced c/a ratio: a de Haas-van Alphen Study of CaFe_2P_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 103 (2), 2009, 026404.
240. Inosov, D.S., Friemel, G., Park, J.T., Walters, A.C., Texier, Y., Laplace, Y., Bobroff, J., Hinkov, V., Sun, D.L., Liu, Y., Khasanov, R., Sedlak, K., Bourges, P., Sidis, Y., Ivanov, A., Lin, C.T., Keller, T., Keimer, B. Possible realization of an antiferromagnetic Griffiths phase in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 87 (22), 2013, 224425.
241. Clancy, J.P., Gaulin, B.D., Sefat, A.S. High-resolution x-ray scattering studies of structural phase transitions in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, 85 (5), 2012, 054115.
242. Texier, Y., Laplace, Y., Mendels, P., Park, J.T., Friemel, G., Sun, D.L., Inosov, D.S., Lin, C.T., Bobroff, J. Mn local moments prevent superconductivity in iron pnictides $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$. *Europhys. Lett.*, 99 (1), 2012, 17002.
243. Vojta, T. Rare region effects at classical, quantum and nonequilibrium phase transitions. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 39 (22), 2006, R143.
244. Vojta, T. Quantum Griffiths effects and smeared phase transitions in metals: theory and experiment. *J. Low Temp. Phys.*, 161 (1-2), 2010, 299.
245. Singh, D.J., Sefat, A.S., McGuire, M.A., Sales, B.C., Mandrus, D., VanBebber, L.H., Keppens, V. Itinerant antiferromagnetism in BaCr_2As_2 : experimental characterization and electronic structure calculations. *Phys. Rev. B*, 79 (9), 2009, 094429.
246. Singh, Y., Green, M.A., Huang, Q., Kreyssig, A., McQueeney, R.J., Johnston, D.C., Goldman, A.I. Magnetic order in BaMn_2As_2 from neutron diffraction measurements. *Phys. Rev. B*, 80 (10), 2009, 100403.
247. Pitcher, M.J., Lancaster, T., Wright, J.D., Franke, I., Steele, A.J., Baker, P.J., Pratt, F.L., Thomas, W.T., Parker, D.R., Blundell, S.J., Clarke, S.J. Compositional control of the superconducting properties of LiFeAs . *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (30), 2010, 10467.

248. Aswartham, S., Behr, G., Harnagea, L., Bombor, D., Bachmann, A., Morozov, I.V., Zabolotnyy, V.B., Kordyuk, A.A., Kim, T.K., Evtushinsky, D.V., Borisenko, S.V., Wolter, A.U.B., Hess, C., Wurmehl, S., Büchner, B. Suppressed superconductivity in charge-doped $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{As}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 84 (5), 2011, 054534.
249. Juza, R., Langer, K., Vonbenda, K. Ternary nitrides, phosphides and arsenides of lithium. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (5), 1968, 360.
250. Wright, J.D., Pitcher, M.J., Trevelyan-Thomas, W., Lancaster, T., Baker, P.J., Pratt, F.L., Clarke, S.J., Blundell, S.J. Magnetic fluctuations and spin freezing in nonsuperconducting LiFeAs derivatives. *Phys. Rev. B*, 88 (6), 2013, 060401.
251. Xing, L.Y., Wang, X.C., Deng, Z., Liu, Q.Q., Jin, C.Q. Superconducting properties of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ single crystals. *Physica C: Superconductivity*, 493, 2013, 141.
252. Sasmal, K., Lv, B., Tang, Z.J., Chen, F., Xue, Y.Y., Lorenz, B., Guloy, A.M., Chu, C.W. Unusual doping dependence of superconductivity in Na_yFeAs . *Phys. Rev. B*, 79 (18), 2009, 184516.
253. Klanjsek, M., Jeglic, P., Lv, B., Guloy, A.M., Chu, C.W., Arcon, D. Incommensurate spin-density wave and a multiband superconducting phase in Na_xFeAs revealed by nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. B*, 84 (5), 2011, 054528.
254. Todorov, I., Chung, D.Y., Claus, H., Malliakas, C.D., Douvalis, A.P., Bakas, T., He, J.Q., Dravid, V.P., Kanatzidis, M.G. Topotactic redox chemistry of NaFeAs in water and air and superconducting behavior with stoichiometry change. *Chem. Mater.*, 22 (13), 2010, 3916.
255. Tanatar, M.A., Spyrison, N., Cho, K., Blomberg, E.C., Tan, G.T., Dai, P.C., Zhang, C.L., Prozorov, R. Evolution of normal and superconducting properties of single crystals of $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ upon interaction with environment. *Phys. Rev. B*, 85 (1), 2012, 014510.
256. Gooch, M., Lv, B., Sasmal, K., Tapp, J.H., Tang, Z.J., Guloy, A.M., Lorenz, B., Chu, C.W. Superconductivity in ternary iron pnictides: AFe_2As_2 (A = alkali metal) and LiFeAs . *Physica C: Superconductivity*, 470 (Special issue, Suppl. 1), 2010, S276.
257. Friederichs, G.M., Schellenberg, I., Pöttgen, R., Duppel, V., Kienle, L., der Gueinne, J.S.A., Johrendt, D. Metastable 11 K Superconductor $\text{Na}_{1-y}\text{Fe}_{2-x}\text{As}_2$. *Inorg. Chem.*, 51 (15), 2012, 8161.
258. Xia, T.L., He, J.B., Wang, D.M., Chen, G.F. Superconductivity at 33 K in "111" single crystals at ambient pressure. 2010, arXiv:1001.3311v2.
259. Parker, D.R., Smith, M.J.P., Lancaster, T., Steele, A.J., Franke, I., Baker, P.J., Pratt, F.L., Pitcher, M.J., Blundell, S.J., Clarke, S.J. Control of the competition between a magnetic phase and a superconducting phase in cobalt-doped and nickel-doped NaFeAs using electron count. *Phys. Rev. Lett.*, 104 (5), 2010, 057007.
260. Wang, A.F., Lin, J.J., Cheng, P., Ye, G.J., Chen, F., Ma, J.Q., Lu, X.F., Lei, B., Luo, X.G., Chen, X.H. Phase diagram and physical properties of $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 88 (9), 2013, 094516.

261. Li, L., Yang, Z.R., Zhang, Z.T., Tong, W., Zhang, C.J., Tan, S., Zhang, Y.H. Coexistence of superconductivity and magnetism in $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ ($z = 0, 0.4$). *Phys. Rev. B*, 84 (17), 2011, 174501.
262. Wang, K.F., Lei, H.C., Petrovic, C. Evolution of correlation strength in $K_xFe_{2-y}Se_2$ superconductor doped with S. *Phys. Rev. B*, 84 (5), 2011, 054526.
263. Lei, H.C., Abeykoon, M., Bozin, E.S., Wang, K.F., Warren, J.B., Petrovic, C. Phase diagram of $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ and the suppression of its superconducting state by an Fe2-Se/S tetrahedron distortion. *Phys. Rev. Lett.*, 107 (13), 2011, 137002.
264. Gu, D.C., Sun, L.L., Wu, Q., Zhang, C., Guo, J., Gao, P.W., Wu, Y., Dong, X.L., Dai, X., Zhao, Z.X. Correlation between superconductivity and antiferromagnetism in $Rb_{0.8}Fe_{2-y}Se_{2-x}Te_x$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 85 (17), 2012, 174523.
265. Ozaki, T., Takeya, H., Deguchi, K., Demura, S., Hara, H., Watanabe, T., Denholme, S.J., Okazaki, H., Fujioka, M., Yokota, Y., Yamaguchi, T., Takano, Y. Evolution of superconductivity in isovalent Te-substituted $K_xFe_{2-y}Se_2$ crystals. *Supercond. Sci. Technol.*, 26 (5), 2013, 055002.
266. Zhou, T., Chen, X., Guo, J., Wang, G., Lai, X., Wang, S., Jin, S., Zhu, K. Quenching of superconductivity by Co doping in $K_{0.8}Fe_2Se_2$. 2011, arXiv:1102.3506v1.
267. Tan, D.A., Zhang, C.J., Xi, C.Y., Ling, L.S., Zhang, L., Tong, W., Yu, Y., Feng, G.L., Yu, H.Y., Pi, L., Yang, Z.R., Tan, S., Zhang, Y.H. Different response of superconductivity to the transition-metal impurities in $K_{0.82}Fe_{2-y-x}M_xSe_2$ ($M = Cr, Mn, Co, Zn$). *Phys. Rev. B*, 84 (1), 2011, 014502.
268. Zhou, T.T., Chen, X.L., Guo, J.G., Jin, S.F., Wang, G., Lai, X.F., Ying, T.P., Zhang, H., Shen, S.J., Wang, S.C., Zhu, K.X. Effects of Co and Mn doping in $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ revisited. *J. Phys. : Condens. Matter*, 25 (27), 2013, 275701.
269. Wang, Z., Cai, Y., Wang, Z.W., Sun, Z.A., Yang, H.X., Tian, H.F., Ma, C., Zhang, B., Li, J.Q. Cu/Te substitution effects on superconductivity and microstructure of phase-separated $K_{0.8}Fe_{1.75}Se_2$. *Europhys. Lett.*, 102 (3), 2013, 37010.
270. Fang, M.H., Wang, H.D., Dong, C.H., Li, Z.J., Feng, C.M., Chen, J., Yuan, H.Q. Fe-based superconductivity with $T_c = 31$ K bordering an antiferromagnetic insulator in $(Tl,K)Fe_xSe_2$. *Europhys. Lett.*, 94 (2), 2011, 27009.
271. Wang, H.D., Dong, C.H., Li, Z.J., Mao, Q.H., Zhu, S.S., Feng, C.M., Yuan, H.Q., Fang, M.H. Superconductivity at 32 K and anisotropy in $Tl_{0.58}Rb_{0.42}Fe_{1.72}Se_2$ crystals. *Europhys. Lett.*, 93 (4), 2011, 47004.
272. Rotter, M., Tegel, M., Johrendt, D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (10), 2008, 107006.
273. Pitcher, M.J., Parker, D.R., Adamson, P., Herkelrath, S.J.C., Boothroyd, A.T., Ibberson, R.M., Brunelli, M., Clarke, S.J. Structure and superconductivity of $LiFeAs$. *Chem. Commun.*, 45, 2008, 5918.
274. Guo, J.G., Jin, S.F., Wang, G., Wang, S.C., Zhu, K.X., Zhou, T.T., He, M., Chen, X.L. Superconductivity in the iron selenide $K_xFe_2Se_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Phys. Rev. B*, 82 (18), 2010, 180520.

275. Williams, A.J., McQueen, T.M., Cava, R.J. The stoichiometry of FeSe. *Solid State Commun.*, 149 (37-38), 2009, 1507.
276. Okamoto, H. Fe-Se (iron-selenium) in Binary alloy phase diagrams, II ed., ed. by Massalski, T.B. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1990, 1769.
277. Zhang, S.B., Sun, Y.P., Zhu, X.D., Zhu, X.B., Swang, B., Lei, H., Luo, X., Yang, Z.R., Song, W.H., Dai, J.M. Crystal growth and superconductivity of FeSe_x. *Supercond. Sci. Technol.*, 22 (1), 2009, 015020.
278. Hu, R.W., Lei, H.C., Abeykoon, M., Bozin, E.S., Billinge, S.J.L., Warren, J.B., Siegrist, T., Petrovic, C. Synthesis, crystal structure, and magnetism of β -Fe_{1.00(2)}Se_{1.00(3)} single crystals. *Phys. Rev. B*, 84 (1), 2011, 019903.
279. Mok, B.H., Rao, S.M., Ling, M.C., Wang, K.J., Ke, C.T., Wu, P.M., Chen, C.L., Hsu, F.C., Huang, T.W., Luo, J.Y., Yan, D.C., Ye, K.W., Wu, T.B., Chang, A.M., Wu, M.K. Growth and investigation of crystals of the new superconductor α -FeSe from KCl solutions. *Cryst. Growth Des.*, 9 (7), 2009, 3260.
280. Patel, U., Hua, J., Yu, S.H., Avci, S., Xiao, Z.L., Claus, H., Schlueter, J., Vlasko-Vlasov, V.V., Welp, U., Kwok, W.K. Growth and superconductivity of FeSe_x crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 94 (8), 2009, 082508.
281. Sales, B.C., Sefat, A.S., McGuire, M.A., Jin, R.Y., Mandrus, D., Mozharivskyj, Y. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of Fe_{1+y}Te_xSe_{1-x}. *Phys. Rev. B*, 79 (9), 2009, 094521.
282. Chen, G.F., Chen, Z.G., Dong, J., Hu, W.Z., Li, G., Zhang, X.D., Zheng, P., Luo, J.L., Wang, N.L. Electronic properties of single-crystalline Fe_{1.05}Te and Fe_{1.03}Se_{0.30}Te_{0.70}. *Phys. Rev. B*, 79 (14), 2009, 140509.
283. Wen, J.S., Xu, G.Y., Gu, G.D., Tranquada, J.M., Birgeneau, R.J. Interplay between magnetism and superconductivity in iron-chalcogenide superconductors: crystal growth and characterizations. *Rep. Prog. Phys.*, 74 (12), 2011, 124503.
284. Yeh, K.W., Huang, T.W., Huang, Y.L., Chen, T.K., Hsu, F.C., Wu, P.M., Lee, Y.C., Chu, Y.Y., Chen, C.L., Luo, J.Y., Yan, D.C., Wu, M.K. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. *Europhys. Lett.*, 84 (3), 2008, 37002.
285. Okamoto, H., Tanner, L.E. Fe-Te (iron-tellurium) in Binary alloy phase diagrams, II ed., ed. by Massalski, T.B. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1990, 1781.
286. Kim, J.S., Kim, E.G., Stewart, G.R. Specific heat anomalies for $T \ll T_c$ in superconducting single crystal doped BaFe₂As₂: comparison of different flux growth methods. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21 (25), 2009, 252201.
287. Berry, N., Capan, C., Seyfarth, G., Bianchi, A.D., Ziller, J., Fisk, Z. Superconductivity without Fe or Ni in the phosphides BaIr₂P₂ and BaRh₂P₂. *Phys. Rev. B*, 79 (18), 2009, 180502.

288. Ronning, F., Bauer, E.D., Park, T., Kurita, N., Klimczuk, T., Movshovich, R., Sefat, A.S., Mandrus, D., Thompson, J.D. Ni₂X₂ (X = pnictide, chalcogenide, or B) based superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 469 (9-12), 2009, 396.
289. Morozov, I., Boltalin, A., Volkova, O., Vasiliev, A., Kataeva, O., Stockert, U., Abdel-Hafiez, M., Bombor, D., Bachmann, A., Harnagea, L., Fuchs, M., Grafe, H.J., Behr, G., Klingeler, R., Borisenko, S., Hess, C., Wurmehl, S., Büchner, B. Single crystal growth and characterization of superconducting LiFeAs. *Cryst. Growth Des.*, 10 (10), 2010, 4428.
290. Reuvekamp, P., Razavi, F.S., Hoch, C., Kim, J.S., Kremer, R.K., Simon, A. Spontaneous stoichiometry change in single crystals of superconducting (Ba_{1-x}K_x)Fe₂As₂ grown by a rapid-heating Sn-flux Method. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 22 (4), 2009, 353.
291. Sefat, A.S., Singh, D.J., Jin, R.Y., McGuire, M.A., Sales, B.C., Ronning, F., Mandrus, D. BaT₂As₂ single crystals (T = Fe, Co, Ni) and superconductivity upon Co-doping. *Physica C: Superconductivity*, 469 (9-12), 2009, 350.
292. Wang, X.F., Wu, T., Wu, G., Chen, H., Xie, Y.L., Ying, J.J., Yan, Y.J., Liu, R.H., Chen, X.H. Anisotropy in the electrical resistivity and susceptibility of superconducting BaFe₂As₂ single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 102 (11), 2009, 117005.
293. Morinaga, R., Matan, K., Suzuki, H.S., Sato, T.J. Single-crystal growth of the ternary BaFe₂As₂ phase using the vertical bridgman technique. *JJAP*, 48 (1), 2009, 013004.
294. Sun, G.L., Sun, D.L., Konuma, M., Popovich, P., Boris, A., Peng, J.B., Choi, K.Y., Lemmens, P., Lin, C.T. Single crystal growth and effect of doping on structural, transport and magnetic properties of A_{1-x}K_xFe₂As₂ (A = Ba, Sr). *J. Supercond. Nov. Magn.*, 24 (5), 2011, 1773.
295. Ni, N., Bud'ko, S.L., Kreyssig, A., Nandi, S., Rustan, G.E., Goldman, A.I., Gupta, S., Corbett, J.D., Kracher, A., Canfield, P.C. Anisotropic thermodynamic and transport properties of single-crystalline Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ (x = 0 and 0.45). *Phys. Rev. B*, 78 (1), 2008, 014507.
296. Bukowski, Z., Weyeneth, S., Puzniak, R., Moll, P., Katrych, S., Zhigadlo, N.D., Karpinski, J., Keller, H., Batlogg, B. Superconductivity at 23 K and low anisotropy in Rb-substituted BaFe₂As₂ single crystals. *Phys. Rev. B*, 79 (10), 2009, 104521.
297. Baek, S.H., Grafe, H.J., Hammerath, F., Fuchs, M., Rudisch, C., Harnagea, L., Aswartham, S., Wurmehl, S., van den Brink, J., Büchner, B. ⁷⁵As NMR-NQR study in superconducting LiFeAs. *EPJ B*, 85 (5), 2012, 159.
298. Onnes, H.K. Sudden disappearance of the ordinary resistance of tin and the superconducting state of lead. *KNAW*, 16, 1914, 673.
299. Luo, H.Q., Wang, Z.S., Yang, H., Cheng, P., Zhu, X.Y., Wen, H.H. Growth and characterization of A_{1-x}K_xFe₂As₂ (A = Ba, Sr) single crystals with x = 0-0.04. *Supercond. Sci. Technol.*, 21 (12), 2008, 125014.

300. Jeevan, H.S., Hossain, Z., Kasinathan, D., Rosner, H., Geibel, C., Gegenwart, P. Electrical resistivity and specific heat of single-crystalline EuFe_2As_2 : a magnetic homologue of SrFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 78 (5), 2008, 052502.
301. Hardy, F., Adelman, P., Wolf, T., von Lohneysen, H., Meingast, C. Large anisotropic uniaxial pressure dependencies of T_c in single crystalline $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 102 (18), 2009, 187004.
302. Kihou, K., Saito, T., Ishida, S., Nakajima, M., Tomioka, Y., Fukazawa, H., Kohori, Y., Ito, T., Uchida, S., Iyo, A., Lee, C.H., Eisaki, H. Single crystal growth and characterization of the iron-based superconductor KFe_2As_2 synthesized by KAs flux method. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 79 (12), 2010, 124713.
303. Yan, J.Q., Nandi, S., Zarestky, J.L., Tian, W., Kreyssig, A., Jensen, B., Kracher, A., Dennis, K.W., McQueeney, R.J., Goldman, A.I., McCallum, R.W., Lograsso, T.A. Flux growth at ambient pressure of millimeter-sized single crystals of LaFeAsO , $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$. *Appl. Phys. Lett.*, 95 (22), 2009, 222504.
304. Ying, J.J., Wang, X.F., Luo, X.G., Li, Z.Y., Yan, Y.J., Zhang, M., Wang, A.F., Cheng, P., Ye, G.J., Xiang, Z.J., Liu, R.H., Chen, X.H. Pressure effect on superconductivity of $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}$ and Cs). *NJP*, 13, 2011, 033008.
305. Krzton-Maziopa, A., Shermadini, Z., Pomjakushina, E., Pomjakushin, V., Bendele, M., Amato, A., Khasanov, R., Luetkens, H., Conder, K. Synthesis and crystal growth of $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$: a new iron-based superconductor with $T_c = 27$ K. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23 (5), 2011, 052203.
306. Ying, J.J., Wang, X.F., Luo, X.G., Wang, A.F., Zhang, M., Yan, Y.J., Xiang, Z.J., Liu, R.H., Cheng, P., Ye, G.J., Chen, X.H. Superconductivity and magnetic properties of single crystals of $\text{K}_{0.75}\text{Fe}_{1.66}\text{Se}_2$ and $\text{Cs}_{0.81}\text{Fe}_{1.61}\text{Se}_2$. *Phys. Rev. B*, 83 (21), 2011, 212502.
307. Tsurkan, V., Deisenhofer, J., Gunther, A., von Nidda, H.A.K., Widmann, S., Loidl, A. Anisotropic magnetism, superconductivity, and the phase diagram of $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *Phys. Rev. B*, 84 (14), 2011, 144520.
308. Wang, A.F., Ying, J.J., Yan, Y.J., Liu, R.H., Luo, X.G., Li, Z.Y., Wang, X.F., Zhang, M., Ye, G.J., Cheng, P., Xiang, Z.J., Chen, X.H. Superconductivity at 32 K in single-crystalline $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *Phys. Rev. B*, 83 (6), 2011, 060512.
309. Wang, D.M., He, J.B., Xia, T.L., Chen, G.F. Effect of varying iron content on the transport properties of the potassium-intercalated iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *Phys. Rev. B*, 83 (13), 2011, 132502.
310. Peng, F., Liu, W.P., Lin, C.T. Study of thermal behavior and single crystal growth of $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.81}\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}$, Rb , and Cs). *J. Supercond. Nov. Magn.*, 26 (4), 2013, 1205.
311. Luo, X.G., Wang, X.F., Ying, J.J., Yan, Y.J., Li, Z.Y., Zhang, M., Wang, A.F., Cheng, P., Xiang, Z.J., Ye, G.J., Liu, R.H., Chen, X.H. Crystal structure, physical properties and superconductivity in $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ single crystals. *NJP*, 13, 2011, 053011.

312. Han, F., Yang, H., Shen, B., Wang, Z.Y., Li, C.H., Wen, H.H. Metastable superconducting state in quenched $K_xFe_{2-y}Se_2$. *Philos. Mag.*, 92 (19-21), 2012, 2553.
313. Liu, Y., Xing, Q., Dennis, K.W., McCallum, R.W., Lograsso, T.A. Evolution of precipitate morphology during heat treatment and its implications for the superconductivity in $K_xFe_{1.6+y}Se_2$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 86 (14), 2012, 144507.
314. Weyeneth, S., Bendele, M., von Rohr, F., Dluzewski, P., Puzniak, R., Krzton-Maziopa, A., Bosma, S., Guguchia, Z., Khasanov, R., Shermadini, Z., Amato, A., Pomjakushina, E., Conder, K., Schilling, A., Keller, H. Superconductivity and magnetism in $Rb_xFe_{2-y}Se_2$: impact of thermal treatment on mesoscopic phase separation. *Phys. Rev. B*, 86 (13), 2012, 134530.
315. Hu, R., Mun, E.D., Ryan, D.H., Cho, K., Kim, H., Hodovanets, H., Straszheim, W.E., Tanatar, M.A., Prozorov, R., Rowan-Weetaluktuk, W.N., Cadogan, J.M., Altarawneh, M.M., Mielke, C.H., Zapf, V.S., Bud'ko, S.L., Canfield, P.C. Synthesis and physical properties of the new potassium iron selenide superconductor $K_{0.80}Fe_{1.76}Se_2$. 2012, arXiv:1201.0953v2.
316. Gao, Z.S., Wang, L., Qi, Y.P., Wang, D.L., Zhang, X.P., Ma, Y.W. Preparation of $LaFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ wires by the powder-in-tube method. *Supercond. Sci. Technol.*, 21 (10), 2008, 105024.
317. Gao, Z.S., Wang, L., Qi, Y.P., Wang, D.L., Zhang, X.P., Ma, Y.W., Yang, H., Wen, H.H. Superconducting properties of granular $SmFeAsO_{1-x}F_x$ wires with $T_c = 52$ K prepared by the powder-in-tube method. *Supercond. Sci. Technol.*, 21 (11), 2008, 112001.
318. Wang, L., Qi, Y.P., Wang, D.L., Zhang, X.P., Gao, Z.S., Zhang, Z.Y., Ma, Y.W., Awaji, S., Nishijima, G., Watanabe, K. Large transport critical currents of powder-in-tube $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2/Ag$ superconducting wires and tapes. *Physica C: Superconductivity*, 470 (2), 2010, 183.
319. Ozaki, T., Deguchi, K., Mizuguchi, Y., Kawasaki, Y., Tanaka, T., Yamaguchi, T., Tsuda, S., Kumakura, H., Takano, Y. Transport properties and microstructure of mono- and seven-core wires of $FeSe_{1-x}Te_x$ superconductor produced by the Fe-diffusion powder-in-tube method. *Supercond. Sci. Technol.*, 24 (10), 2011, 105002.
320. Flukiger, R., Suo, H.L., Musolino, N., Beneduce, C., Toulemonde, P., Lezza, P. Superconducting properties of MgB_2 tapes and wires. *Physica C: Superconductivity*, 387 (3-4), 2003, 419.
321. Wimbush, S.C., Durrell, J.H., Tsai, C.F., Wang, H., Jia, Q.X., Blamire, M.G., MacManus-Driscoll, J.L. Enhanced critical current in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films through pinning by ferromagnetic $YFeO_3$ nanoparticles. *Supercond. Sci. Technol.*, 23 (4), 2010, 045019.
322. Ding, Q.P., Prombood, T., Tsuchiya, Y., Nakajima, Y., Tamegai, T. Superconducting properties and magneto-optical imaging of $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ PIT wires with Ag addition. *Supercond. Sci. Technol.*, 25 (3), 2012, 035019.

323. Kashiwaya, H., Shirai, K., Matsumoto, T., Shibata, H., Kambara, H., Ishikado, M., Eisaki, H., Iyo, A., Shamoto, S., Kurosawa, I., Kashiwaya, S. C-axis critical current of a PrFeAsO_{0.7} single crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 96 (20), 2010, 202504.
324. Prommapan, P., Tanatar, M.A., Lee, B., Khim, S., Kim, K.H., Prozorov, R. Magnetic-field-dependent pinning potential in LiFeAs superconductor from its Campbell penetration depth. *Phys. Rev. B*, 84 (6), 2011, 060509.
325. Backen, E., Haindl, S., Niemeier, T., Huhne, R., Freudenberg, T., Werner, J., Behr, G., Schultz, L., Holzapfel, B. Growth and anisotropy of La(O, F)FeAs thin films deposited by pulsed laser deposition. *Supercond. Sci. Technol.*, 21 (12), 2008, 122001.
326. Kidszun, M., Haindl, S., Reich, E., Hanisch, J., Iida, K., Schultz, L., Holzapfel, B. Epitaxial LaFeAsO_{1-x}F_x thin films grown by pulsed laser deposition. *Supercond. Sci. Technol.*, 23 (2), 2010, 022002.
327. Haindl, S., Kidszun, M., Kauffmann, A., Nenkov, K., Kozlova, N., Freudenberger, J., Thersleff, T., Hanisch, J., Werner, J., Reich, E., Schultz, L., Holzapfel, B. High upper critical fields and evidence of weak-link behavior in superconducting LaFeAsO_{1-x}F_x thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 104 (7), 2010, 077001.
328. Kawaguchi, T., Uemura, H., Ohno, T., Tabuchi, M., Ujihara, T., Takenaka, K., Takeda, Y., Ikuta, H. In situ growth of superconducting NdFeAs(O, F) thin films by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 97 (4), 2010, 042509.
329. Hiramatsu, H., Katase, T., Kamiya, T., Hirano, M., Hosono, H. Superconductivity in epitaxial thin films of Co-doped SrFe₂As₂ with bilayered FeAs structures and their magnetic anisotropy. *Appl. Phys. Express*, 1 (10), 2008, 101702.
330. Lee, N.H., Jung, S.G., Kim, D.H., Kang, W.N. Potassium-doped BaFe₂As₂ superconducting thin films with a transition temperature of 40 K. *Appl. Phys. Lett.*, 96 (20), 2010, 202505.
331. Baily, S.A., Kohama, Y., Hiramatsu, H., Maiorov, B., Balakirev, F.F., Hirano, M., Hosono, H. Pseudoisotropic upper critical field in cobalt-doped SrFe₂As₂ epitaxial films. *Phys. Rev. Lett.*, 102 (11), 2009, 117004.
332. Katase, T., Hiramatsu, H., Kamiya, T., Hosono, H. Thin film growth by pulsed laser deposition and properties of 122-type iron-based superconductor AE(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ (AE = alkaline earth). *Supercond. Sci. Technol.*, 25 (8), 2012, 084015.
333. Sato, H., Katase, T., Kang, W.N., Hiramatsu, H., Kamiya, T., Hosono, H. Anomalous scaling behavior in a mixed-state Hall effect of a cobalt-doped BaFe₂As₂ epitaxial film with a high critical current density over 1 MA/cm². *Phys. Rev. B*, 87 (6), 2013, 064504.
334. Iida, K., Hanisch, J., Huhne, R., Kurth, F., Kidszun, M., Haindl, S., Werner, J., Schultz, L., Holzapfel, B. Strong T_c dependence for strained epitaxial Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 95 (19), 2009, 192501.

335. Han, Y., Li, W.Y., Cao, L.X., Zhang, S., Xu, B., Zhao, B.R. Preparation and superconductivity of iron selenide thin films. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21 (23), 2009, 235702.
336. Mele, P., Matsumoto, K., Haruyama, Y., Mukaida, M., Yoshida, Y., Kiss, T. Fabrication of Fe-Te-S superconducting epitaxial thin films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Express*, 2 (7), 2009, 073002.
337. Mizuguchi, Y., Deguchi, K., Tsuda, S., Yamaguchi, T., Takano, Y. Moisture-induced superconductivity in $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$. *Phys. Rev. B*, 81 (21), 2010, 214510.
338. Leithe-Jasper, A., Schnelle, W., Geibel, C., Rosner, H. Superconducting state in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ by internal doping of the iron arsenide layers. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (20), 2008, 207004.
339. Lee, S., Jiang, J., Zhang, Y., Bark, C.W., Weiss, J.D., Tarantini, C., Nelson, C.T., Jang, H.W., Folkman, C.M., Baek, S.H., Polyanskii, A., Abaimov, D., Yamamoto, A., Park, J.W., Pan, X.Q., Hellstrom, E.E., Larbalestier, D.C., Eom, C.B. Template engineering of Co-doped BaFe_2As_2 single-crystal thin films. *Nat. Mater.*, 9 (5), 2010, 397.
340. Katase, T., Hiramatsu, H., Kamiya, T., Hosono, H. High critical current density 4 MA/cm^2 in Co-Doped BaFe_2As_2 epitaxial films grown on (La, Sr)(Al, Ta) O_3 substrates without buffer layers. *Appl. Phys. Express*, 3 (6), 2010, 063101.
341. Yamamoto, A., Jaroszynski, J., Tarantini, C., Balicas, L., Jiang, J., Gurevich, A., Larbalestier, D.C., Jin, R., Sefat, A.S., McGuire, M.A., Sales, B.C., Christen, D.K., Mandrus, D. Small anisotropy, weak thermal fluctuations, and high field superconductivity in Co-doped iron pnictide $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *Appl. Phys. Lett.*, 94 (6), 2009, 062511.
342. Sangster, J., Pelton, A.D. The As-K (arsenic-potassium) system. *J. Phase Equilib.*, 14, 1993, 234.
343. Bludova, L.N., Gerasimov, Ya.I., Voronin, G.F. Thermodynamics of sodium compounds with arsenic. *Russ. J. Phys. Chem.*, 46 (9), 1972, 2242.
344. Morozov, I.V., Boltalin, A.I., Shevelkov, A.V., Kuznetsov S., Roslova, M., Ovchinnikov, A., Son, V. A reactor for the solid phase synthesis of superconductors containing alkali metal. Patent № 2104256, 2011.
345. STOE & Cie GmbH: WinXPow. Darmstadt, Germany, 2003.
346. Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L. Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
347. Larson, A.C., Von Dreele, R.B. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.
348. Toby, B.H. EXPGUI: a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.*, 34, 2001, 210.
349. Andreev, A.F. The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors. *JETP*, 19 (5), 1964, 1228.

350. Nakamura, H., Machida, M., Koyama, T., Hamada, N. First-principles study for the anisotropy of iron-based superconductors toward power and device applications. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (12), 2009, 123712.
351. Moreland, J., Ekin, J.W. Electron-tunneling experiments using Nb-Sn break junctions. *J. Appl. Phys.*, 58 (10), 1985, 3888.
352. Asbrand, M., Eisenmann, B., Klein, J. Arsenidostannates with [SnAs] nets isostructural to grey arsenic – synthesis and crystal-structure of Na[Sn₂As₂], Na_{0.3}Ca_{0.7}[Sn₂As₂], Na_{0.4}Sr_{0.6}[Sn₂As₂], Na_{0.6}Ba_{0.4}[Sn₂As₂], and K_{0.3}Sr_{0.7}[Sn₂As₂]. *Z. anorg. allg. Chem.*, 621 (4), 1995, 576.
353. Asbrand, M., Eisenmann, B. Na₂[SnAs₂], the 1st Zintl phase with a [SnAs₂] framework based on adamantan analogous [Sn₄As₁₀] units. *Z. Naturforsch. B*, 48 (4), 1993, 452.
354. Eisenmann, B., Klein, J. Dimeric Zintl anions [Sn₂As₆]¹⁰⁻ and [Sn₂Sb₆]¹⁰⁻ in alkaline compounds. *Z. Kristallogr.*, 196 (1-4), 1991, 213.
355. Chen, G.F., Hu, W.Z., Luo, J.L., Wang, N.L. Multiple phase transitions in single-crystalline Na_{1-δ}FeAs. *Phys. Rev. Lett.*, 102 (22), 2009, 227004.
356. Li, S.L., de la Cruz, C., Huang, Q., Chen, G.F., Xia, T.L., Luo, J.L., Wang, N.L., Dai, P.C. Structural and magnetic phase transitions in Na_{1-δ}FeAs. *Phys. Rev. B*, 80 (2), 2009, 020504.
357. Stockert, U., Abdel-Hafiez, M., Evtushinsky, D.V., Zabolotnyy, V.B., Wolter, A.U.B., Wurmehl, S., Morozov, I., Klingeler, R., Borisenko, S.V., Büchner, B. Specific heat and angle-resolved photoemission spectroscopy study of the superconducting gaps in LiFeAs. *Phys. Rev. B*, 83 (22), 2011, 224512.
358. Ma, L., Chen, G.F., Yao, D.X., Zhang, J., Zhang, S., Xia, T.L., Yu, W.Q. ²³Na and ⁷⁵As NMR study of antiferromagnetism and spin fluctuations in NaFeAs single crystals. *Phys. Rev. B*, 83 (13), 2011, 132501.
359. Bean, C.P., Rodbell, D.S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation. *Phys. Rev.*, 126 (1), 1962, 104.
360. Li, Z.W., Fang, Y., Ma, X.M., Pang, H., Li, F.S. Charge redistribution at the antiferromagnetic phase transition in the SrFeAsF compound. *Phys. Rev. B*, 84 (13), 2011, 134509.
361. Li, Z.W., Ma, X.M., Pang, H., Li, F.S. Magneto-structural coupling and harmonic lattice dynamics in CaFe₂As₂ probed by Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23 (25), 2011, 255701.
362. Ingalls, R. Electric-field gradient tensor in ferrous compounds. *Phys. Rev. A*, 133 (3A), 1964, A787.
363. Zhang, Y., He, C., Ye, Z.R., Jiang, J., Chen, F., Xu, M., Ge, Q.Q., Xie, B.P., Wei, J., Aeschlimann, M., Cui, X.Y., Shi, M., Hu, J.P., Feng, D.L. Symmetry breaking via orbital-dependent reconstruction of electronic structure in detwinned NaFeAs. *Phys. Rev. B*, 85 (8), 2012, 085121.

364. Machida, Y., Tomokuni, K., Isono, T., Izawa, K., Nakajima, Y., Tamegai, T. Possible sign-reversing s-wave superconductivity in Co-doped BaFe₂As₂ proved by thermal transport measurements. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (7), 2009, 073705.
365. Kuroki, K., Onari, S., Arita, R., Usui, H., Tanaka, Y., Kontani, H., Aoki, H. Unconventional pairing originating from the disconnected Fermi surfaces of superconducting LaFeAsO_{1-x}F_x. *Phys. Rev. Lett.*, 102 (10), 2009, 109902.
366. Lee, K., Fischer, M.H., Kim, E.A. Signatures of unconventional pairing in near-vortex electronic structure of LiFeAs. *NJP*, 15, 2013, 053048.
367. Anderson, P.W. Theory of dirty superconductors. *J. Phys. Chem. Solids*, 11 (1-2), 1959, 26.
368. Abrikosov, A.A., Gor'kov, L.P. Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities. *JETP*, 12, 1961, 1243.
369. Wang, A.F., Luo, X.G., Yan, Y.J., Ying, J.J., Xiang, Z.J., Ye, G.J., Cheng, P., Li, Z.Y., Hu, W.J., Chen, X.H. Phase diagram and calorimetric properties of NaFe_{1-x}Co_xAs. *Phys. Rev. B*, 85 (22), 2012, 224521.
370. Korshunov, M.M., Eremin, I., Efremov, D.V., Maslov, D.L., Chubukov, A.V. Nonanalytic spin susceptibility of a Fermi liquid: the case of Fe-based pnictides. *Phys. Rev. Lett.*, 102 (23), 2009, 236403.
371. Skornyakov, S.L., Katanin, A.A., Anisimov, V.I. Linear-temperature dependence of static magnetic susceptibility in LaFeAsO from dynamical mean-field theory. *Phys. Rev. Lett.*, 106 (4), 2011, 047007.
372. Werthamer, N.R., Helfand, E., Hohenberg, P.C. Temperature and purity dependence of superconducting critical field H_{c2}. III. Electron spin and spin-orbit effects. *Phys. Rev.*, 147 (1), 1966, 295.
373. Huang, C.L., Lin, J.Y., Sun, C.P., Lee, T.K., Kim, J.D., Choi, E.M., Lee, S.I., Yang, H.D. Comparative analysis of specific heat of YNi₂B₂C using nodal and two-gap models. *Phys. Rev. B*, 73 (1), 2006, 012502.
374. Pramanik, A.K., Abdel-Hafiez, M., Aswartham, S., Wolter, A.U.B., Wurmehl, S., Kataev, V., Büchner, B. Multigap superconductivity in single crystals of Ba_{0.65}Na_{0.35}Fe₂As₂: a calorimetric investigation. *Phys. Rev. B*, 84 (6), 2011, 064525.
375. Lin, J.Y., Hsieh, Y.S., Chareev, D.A., Vasiliev, A.N., Parsons, Y., Yang, H.D. Coexistence of isotropic and extended s-wave order parameters in FeSe as revealed by low-temperature specific heat. *Phys. Rev. B*, 84 (22), 2011, 220507(R).
376. Wang, C., Li, Y.K., Zhu, Z.W., Jiang, S., Lin, X., Luo, Y.K., Chi, S., Li, L.J., Ren, Z., He, M., Chen, H., Wang, Y.T., Tao, Q., Cao, G.H., Xu, Z.A. Effects of cobalt doping and phase diagrams of LFe_{1-x}Co_xAsO (L=La and Sm). *Phys. Rev. B*, 79 (5), 2009, 054521.
377. Liu, Q.Q., Yu, X.H., Wang, X.C., Deng, Z., Lv, Y.X., Zhu, J.L., Zhang, S.J., Liu, H.Z., Yang, W.G., Wang, L., Mao, H.W., Shen, G.Y., Lu, Z.Y., Ren, Y., Chen, Z.Q.,

- Lin, Z.J., Zhao, Y.S., Jin, C.Q. Pressure-induced isostructural phase transition and correlation of FeAs coordination with the superconducting properties of 111-type $\text{Na}_{1-x}\text{FeAs}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (20), 2011, 7892.
378. Borkowski, L.S., Hirschfeld, P.J. Distinguishing d-wave superconductors from highly anisotropic s-wave superconductors. *Phys. Rev. B*, 49 (21), 1994, 15404.
379. Fehrenbacher, R., Norman, M.R. Gap renormalization in dirty anisotropic superconductors: implications for the order-parameter of the cuprates. *Phys. Rev. B*, 50 (5), 1994, 3495.
380. Hardy, F., Bohmer, A.E., Aoki, D., Burger, P., Wolf, T., Schweiss, P., Heid, R., Adelman, P., Yao, Y.X., Kotliar, G., Schmalian, J., Meingast, C. Evidence of strong correlations and coherence-incoherence crossover in the iron pnictide superconductor KFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 111 (2), 2013, 027002.
381. Kim, J.S., Kim, E.G., Stewart, G.R., Chen, X.H., Wang, X.F. Specific heat in KFe_2As_2 in zero and applied magnetic field. *Phys. Rev. B*, 83 (17), 2011, 172502.
382. Abdel-Hafiez, M., Aswartham, S., Wurmehl, S., Grinenko, V., Hess, C., Drechsler, S.L., Johnston, S., Wolter, A.U.B., Büchner, B., Rosner, H., Boeri, L. Specific heat and upper critical fields in KFe_2As_2 single crystals. *Phys. Rev. B*, 85 (17), 2012, 179901.
383. Fukazawa, H., Saito, T., Yamada, Y., Kondo, K., Hirano, M., Kohori, Y., Kuga, K., Sakai, A., Matsumoto, Y., Nakatsuji, S., Kihou, K., Iyo, A., Lee, C.H., Eisaki, H. NMR/NQR and specific heat studies of iron pnictide superconductor KFe_2As_2 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80 (Suppl. A), 2011, SA118.
384. Kubert, C., Hirschfeld, P.J. Vortex contribution to specific heat of dirty d-wave superconductors: breakdown of scaling. *Solid State Commun.*, 105 (7), 1998, 459.
385. Dora, B., Virosztek, A. Thermodynamics and optical conductivity of unconventional spin density waves. *EPJ B*, 22 (2), 2001, 167.
386. Vekhter, I., Hirschfeld, P.J., Nicol, E.J. Thermodynamics of d-wave superconductors in a magnetic field. *Phys. Rev. B*, 64 (6), 2001, 064513.
387. Grinenko, V., Drechsler, S.L., Abdel-Hafiez, M., Aswartham, S., Wolter, A.U.B., Wurmehl, S., Hess, C., Nenkov, K., Fuchs, G., Efremov, D.V., Holzapfel, B., van den Brink, J., Büchner, B. Disordered magnetism in superconducting KFe_2As_2 single crystals. *Phys. Status Solidi B*, 250 (3), 2013, 593.
388. Lee, C.H., Kihou, K., Kawano-Furukawa, H., Saito, T., Iyo, A., Eisaki, H., Fukazawa, H., Kohori, Y., Suzuki, K., Usui, H., Kuroki, K., Yamada, K. Incommensurate spin fluctuations in hole-overdoped superconductor KFe_2As_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 106 (6), 2011, 067003.
389. Fukazawa, H., Yamada, Y., Kondo, K., Saito, T., Kohori, Y., Kuga, K., Matsumoto, Y., Nakatsuji, S., Kito, H., Shirage, P.M., Kihou, K., Takeshita, N., Lee, C.H., Iyo, A., Eisaki, H. Possible multiple gap superconductivity with line nodes in heavily hole-doped superconductor KFe_2As_2 studied by ^{75}As nuclear quadrupole resonance and specific heat. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (8), 2009, 083712.

390. Okazaki, K., Ota, Y., Kotani, Y., Malaeb, W., Ishida, Y., Shimojima, T., Kiss, T., Watanabe, S., Chen, C.T., Kihou, K., Lee, C.H., Iyo, A., Eisaki, H., Saito, T., Fukazawa, H., Kohori, Y., Hashimoto, K., Shibauchi, T., Matsuda, Y., Ikeda, H., Miyahara, H., Arita, R., Chainani, A., Shin, S. Octet-line node structure of superconducting order parameter in KFe_2As_2 . *Science*, 337 (6100), 2012, 1314.
391. Onari, S., Kontani, H., Borisenko, S.V., Zabolotnyy, V.B., Büchner, B. S-wave superconductivity due to orbital and spin fluctuations in Fe-pnictides: self-consistent vertex correction with self-energy (SC-VCS). 2013, arXiv:1307.6119v2.
392. Kogan, V.G. Strong pairbreaking in anisotropic superconductors. *Phys. Rev. B*, 81 (18), 2010, 184528.
393. Wang, A.F., Pan, B.Y., Luo, X.G., Chen, F., Yan, Y.J., Ying, J.J., Ye, G.J., Cheng, P., Hong, X.C., Li, S.Y., Chen, X.H. Calorimetric study of single-crystal CsFe_2As_2 . *Phys. Rev. B*, 87 (21), 2013, 214509.
394. Hong, X.C., Li, X.L., Pan, B.Y., He, L.P., Wang, A.F., Luo, X.G., Chen, X.H., Li, S.Y. Nodal gap in iron-based superconductor CsFe_2As_2 probed by quasiparticle heat transport. *Phys. Rev. B*, 87 (14), 2013, 144502.
395. Stewart, G.R. Superconductivity in iron compounds. *Rev. Mod. Phys.*, 83 (4), 2011, 1589.
396. Shermadini, Z., Kanter, J., Baines, C., Bendele, M., Bukowski, Z., Khasanov, R., Klaus, H.H., Luetkens, H., Maeter, H., Pascua, G., Batlogg, B., Amato, A. Microscopic study of the superconducting state of the iron pnictide RbFe_2As_2 via muon spin rotation. *Phys. Rev. B*, 82 (14), 2010, 144527.
397. Bud'ko, S.L., Sturza, M., Chung, D.Y., Kanatzidis, M.G., Canfield, P.C. Heat capacity jump at T_c and pressure derivatives of superconducting transition temperature in the $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$) series. *Phys. Rev. B*, 87 (10), 2013, 100509.
398. Kim, J.S., Xing, L.Y., Wang, X.C., Jin, C.Q., Stewart, G.R. LiFeP : a nodal superconductor with an unusually large $\Delta C/T_c$. *Phys. Rev. B*, 87 (5), 2013, 054504.
399. Bacsá, J., Ganin, A.Y., Takabayashi, Y., Christensen, K.E., Prassides, K., Rosseinsky, M.J., Claridge, J.B. Cation vacancy order in the $\text{K}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6-y}\text{Se}_2$ system: five-fold cell expansion accommodates 20% tetrahedral vacancies. *Chem. Sci.*, 2 (6), 2011, 1054.
400. Zavalij, P., Bao, W., Wang, X.F., Ying, J.J., Chen, X.H., Wang, D.M., He, J.B., Wang, X.Q., Chen, G.F., Hsieh, P.Y., Huang, Q., Green, M.A. Structure of vacancy-ordered single-crystalline superconducting potassium iron selenide. *Phys. Rev. B*, 83 (13), 2011, 132509.
401. Campbell, B.J., Stokes, H.T., Tanner, D.E., Hatch, D.M. ISODISPLACE: an internet tool for exploring structural distortions. *J. Appl. Cryst.*, 39, 2006, 607.

Приложение 1. Составы образцов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ по данным различных методов анализа ($n = 3$, $P = 0.95$)

TM	Исходный состав	EDX	WDS	ICP
	NaFeAs	$\text{Na}_{0.87(1)}\text{FeAs}_{1.01(2)}$	$\text{Na}_{1.3(1)}\text{FeAs}_{0.98(2)}$	$\text{Na}_{0.97(1)}\text{Fe}_{0.95(2)}\text{As}$
	$\text{NaFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{As}$	$\text{Na}_{0.99(2)}\text{Fe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{As}_{1.1(2)}$		
	$\text{NaFe}_{0.975}\text{Co}_{0.025}\text{As}$	$\text{Na}_{0.85(7)}\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.02}\text{As}_{1.0(1)}$	$\text{Na}_{0.89(5)}\text{Fe}_{0.993}\text{Co}_{0.017}\text{As}_{0.97(1)}$	$\text{Na}_{1.00(2)}\text{Fe}_{0.97(2)}\text{Co}_{0.02(1)}\text{As}$
	$\text{NaFe}_{0.967}\text{Co}_{0.033}\text{As}$			
	$\text{NaFe}_{0.955}\text{Co}_{0.045}\text{As}$			
	$\text{NaFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{As}$	$\text{Na}_{0.86(2)}\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.06}\text{As}_{0.98(2)}$	$\text{Na}_{1.32(2)}\text{Fe}_{0.946}\text{Co}_{0.054}\text{As}_{0.972(7)}$	$\text{Na}_{1.02(3)}\text{Fe}_{0.92(4)}\text{Co}_{0.04(1)}\text{As}$
	$\text{NaFe}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{As}$	$\text{Na}_{0.87(2)}\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{As}_{0.98(2)}$	$\text{Na}_{1.41(4)}\text{Fe}_{0.936}\text{Co}_{0.064}\text{As}_{1.02(5)}$	$\text{Na}_{1.01(3)}\text{Fe}_{0.90(2)}\text{Co}_{0.06(1)}\text{As}$
	$\text{NaFe}_{0.985}\text{Rh}_{0.015}\text{As}$	$\text{Na}_{0.92(7)}\text{Fe}_{0.997}\text{Rh}_{0.013}\text{As}_{1.06(2)}$		
	$\text{NaFe}_{0.975}\text{Rh}_{0.025}\text{As}$	$\text{Na}_{0.78(4)}\text{Fe}_{0.994}\text{Rh}_{0.016}\text{As}_{1.08(1)}$	$\text{Na}_{1.41(2)}\text{Fe}_{0.993}\text{Rh}_{0.017}\text{As}_{1.00(3)}$	
	$\text{NaFe}_{0.96}\text{Rh}_{0.04}\text{As}$			
	$\text{NaFe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{As}$	$\text{Na}_{0.87(6)}\text{Fe}_{0.981}\text{Rh}_{0.019}\text{As}_{1.07(2)}$	$\text{Na}_{1.26(1)}\text{Fe}_{0.982}\text{Rh}_{0.018}\text{As}_{1.01(6)}$	$\text{Na}_{1.0(1)}\text{Fe}_{0.92(2)}\text{Rh}_{0.02(1)}\text{As}$
	$\text{NaFe}_{0.94}\text{Rh}_{0.06}\text{As}$			
	$\text{NaFe}_{0.93}\text{Rh}_{0.07}\text{As}$	$\text{Na}_{0.97(4)}\text{Fe}_{0.95}\text{Rh}_{0.02}\text{As}_{1.08(4)}$		
	$\text{NaFe}_{0.90}\text{Rh}_{0.10}\text{As}$	$\text{Na}_{0.77(3)}\text{Fe}_{0.96}\text{Rh}_{0.04}\text{As}_{1.09(1)}$	$\text{Na}_{1.29(1)}\text{Fe}_{0.951}\text{Rh}_{0.049}\text{As}_{0.950(3)}$	
	$\text{NaFe}_{0.80}\text{Rh}_{0.20}\text{As}$	$\text{Na}_{0.93(2)}\text{Fe}_{0.99}\text{Rh}_{0.01}\text{As}_{1.04(1)}$		
	$\text{NaFe}_{0.975}\text{Ni}_{0.025}\text{As}$	$\text{Na}_{0.75(9)}\text{Fe}_{0.976}\text{Ni}_{0.024}\text{As}_{1.09(1)}$	$\text{Na}_{1.1(2)}\text{Fe}_{0.979}\text{Ni}_{0.021}\text{As}_{1.02(4)}$	$\text{Na}_{0.94(1)}\text{Fe}_{0.99(3)}\text{Ni}_{0.02(1)}\text{As}$
	$\text{NaFe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{As}$	$\text{Na}_{1.00(4)}\text{Fe}_{0.938}\text{Ni}_{0.062}\text{As}_{1.10(3)}$		
	$\text{NaFe}_{0.975}\text{Pd}_{0.025}\text{As}$	$\text{Na}_{1.1(1)}\text{Fe}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{As}_{1.05(3)}$		
	$\text{NaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{As}$	$\text{Na}_{0.95(1)}\text{Fe}_{0.939}\text{Pd}_{0.061}\text{As}_{1.10(1)}$		
	$\text{NaFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{As}$	$\text{Na}_{0.940(3)}\text{Fe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{As}_{1.10(1)}$	$\text{Na}_{1.24(6)}\text{Fe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{As}_{0.99(2)}$	$\text{Na}_{1.0(1)}\text{Fe}_{0.92(2)}\text{Ru}_{0.01(1)}\text{As}$
	$\text{NaFe}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{As}$	$\text{Na}_{0.916(7)}\text{Fe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{As}_{1.00(4)}$		$\text{Na}_{1.0(1)}\text{Fe}_{0.92(3)}\text{Cr}_{0.03(1)}\text{As}$
	$\text{NaFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{As}$	$\text{Na}_{1.4(2)}\text{Fe}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}_{0.9(1)}$		